

**Oxidation von organischen Verbindungen unter Nutzung von porösen und unporösen Feststoffen im nichtthermischen Plasma**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät  
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Dipl.-Ing. Frank Holzer  
Geboren am 14. April 1970 in Grimma

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. rer. nat. habil. L. Staiger

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. M. Sommerfeld
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. F.-D. Kopinke
3. Prof. Dr. sc. J. Leonhardt

Halle (Saale), 04.03.03

**urn:nbn:de:gbv:3-000006279**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000006279>]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1997 bis Juli 2002 am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung unter der Leitung von **Herrn Dr. U. Roland** und **Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke** angefertigt. Die Dissertation wurde im Rahmen des Stipendienprogramms der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

Herrn Prof. Dr. Kopinke danke ich in besonderem Maße für die Überlassung des Themas, die intensive Betreuung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Das Plasma	4
2.2	Grundlagen einer Gasentladung	5
2.3	Plasmaphysikalische Prozesse	6
2.3.1	<i>Elementarprozesse im Plasma</i>	6
2.3.2	<i>Mechanismen der Bildung und Aufzehrung von Ladungsträgern im nichtthermischen Plasma (NTP)</i>	8
2.3.3	<i>Einteilung von Gasentladungen</i>	9
2.3.4	<i>Verlauf einer Gasentladung</i>	10
2.3.5	<i>Parameter elektrischer Gasentladungen</i>	12
2.3.6	<i>Barriherentladung</i>	16
2.4	Plasmachemie	21
2.4.1	<i>Grundlagen der Plasmachemie</i>	21
2.4.2	<i>Abbau flüchtiger organischer Schadstoffe (VOCs) im Barriherentladungsplasma</i>	22
2.5	Stand der Technik der Abgasreinigung im NTP	29
2.6	Innovative methodische Ansätze zur Effizienzerhöhung des Schadstoffabbaus im NTP	32
2.6.1	<i>Feldverstärkung durch dielektrische Schüttungen</i>	33
2.6.2	<i>Katalyse</i>	37
2.6.3	<i>Plasmakatalyse</i>	40
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>43</b>
3.1	Versuchsaufbau und Gasflusssystem	43
3.2	Plasmareaktoren	45
3.3	Testsubstanzen, technische Gase und andere Materialien	47
3.4	Schüttungsmaterialien	47
3.5	Präparation der Schüttungsmaterialien	48
3.6	Analysenmethoden	49
3.6.1	<i>BET-Analyse</i>	49
3.6.2	<i>Kohlenstoffbestimmung</i>	49
3.6.3	<i>Thermodesorption</i>	50
3.6.4	<i>Differentielle Scanning-Kalorimetrie</i>	50
3.6.5	<i>Kohlenoxidbestimmung</i>	51
3.6.6	<i>Ozonbestimmung</i>	51

3.6.7	<i>Messung der Wirkleistung</i> .....	51
3.6.8	<i>Analysen am Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)</i> .....	53
3.6.9	<i>Analysen am Gaschromatographen mit Massenspektrometer (GC-MS)</i> .....	53
3.6.10	<i>Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie (EPR)</i> ....	54
3.6.11	<i>Optische Emissionsspektroskopie (OES)</i> .....	55
3.7	<i>Versuchsdurchführung</i> .....	56
3.7.1	<i>Allgemeine Versuchsdurchführung der Oxidation von VOCs im nichtthermischen Plasma (NTP)</i> .....	56
3.7.2	<i>Plasmakatalyseexperimente</i> .....	57
3.7.3	<i>Ermittlung des Abbaugrades von organischem Kohlenstoff (OC) und der Selektivität der Oxidation der immobilisierten Modellsubstanzen zu CO<sub>2</sub></i> .....	58
3.7.4	<i>Versuchsdurchführung bei den EPR-spektroskopischen Untersuchungen</i> .....	59
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Interpretation</b> .....	<b>61</b>
4.1	<i>Abbau von VOCs im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung</i> .	61
4.1.1	<i>Energetische Betrachtungen</i> .....	61
4.1.2	<i>Ozonbildungscharakteristik</i> .....	63
4.1.3	<i>Oxidation von VOCs im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung</i> .....	68
4.1.4	<i>Selektivitätsuntersuchungen</i> .....	72
4.2	<i>Oxidation von nichtflüchtigen organischen Substanzen und VOCs an porösen und unporösen Feststoffen im NTP</i> .....	75
4.2.1	<i>Thermodesorptionsuntersuchungen der kohlenwasserstoff (KW)- beladenen Schüttungen</i> .....	77
4.2.2	<i>Differentielle Scanning-Kalorimetrie der KW-beladenen Schüttungen</i> .....	80
4.2.3	<i>Messung des Ozonzersetzungspotentials der unbeladenen Schüttungen im Zweistufenreaktor (ZSR)</i> .....	81
4.2.4	<i>Oxidation der immobilisierten Modellsubstanzen im Einstufenreaktor (ESR)</i> .....	82
4.2.5	<i>Oxidation von immobilisierten Modellsubstanzen im ZSR</i> .....	85
4.2.6	<i>Oxidation von Eicosan auf <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Differentiellen Reaktor (DR)</i> .....	86
4.2.7	<i>Katalytisch unterstützte Oxidation von Toluol an <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR</i> .....	88
4.2.8	<i>Abbaugrad des OC und CO<sub>2</sub>-Selektivität der Oxidation der Modellsubstanzen im ESR, ZSR und DR</i> .....	89
4.2.9	<i>Vergleich der Abbaugrade von OC bei der Oxidation der immobilisierten Modellsubstanzen im ESR, ZSR und DR</i> .....	93

4.2.10	<i>Bestimmung des Abbaugrades von OC und der Selektivität zu CO<sub>2</sub> für die Oxidation von Toluol an <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR</i>	96
4.2.11	<i>Vergleich der Kinetiken des Abbaus von OC der immobilisierten Modellsubstanzen im ESR und ZSR</i>	98
4.2.12	<i>Einfluss der Porosität auf die Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub></i>	105
4.2.13	<i>Einfluss der Ozonzersetzung auf die Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub></i>	106
4.2.14	<i>Desaktivierung der Ozonzersetzung am <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	112
4.2.15	<i>Analyse flüchtiger und nichtflüchtiger Produkte der Oxidation von Eicosan auf <math>\gamma</math>- und <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	116
4.2.16	<i>Einfluss des NTP auf die Eigenschaften der porösen Schüttungen</i>	117
4.2.17	<i>Zusammenfassung</i>	118
4.3	<i>Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie an plasma-behandelten Schüttungen</i>	119
4.3.1	<i>Einfluss der Plasmabehandlung auf unbehandeltes <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	119
4.3.2	<i>Einfluss der Plasmabehandlung auf unterschiedlich vorbehandeltes <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	123
4.4	<i>Die Lebensdauer von plasmainduzierten kurzlebigen reaktiven Spezies und deren Existenz im Porenvolumen</i>	127
4.4.1	<i>Abschätzung der Lebensdauer kurzlebiger reaktiver Spezies im Zwischenkorn- und im Porenvolumen der Schüttungen</i>	127
4.4.2	<i>Abschätzung der Lebensdauer kurzlebiger reaktiver Spezies im Porenvolumen der Schüttungen unter Berücksichtigung der organischen Beladung der Schüttungen</i>	130
4.4.3	<i>Interpretation der Ergebnisse</i>	132
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>134</b>
<b>6</b>	<b>Summary and outlook</b>	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>140</b>

# 1 Einleitung

Abluftströme, die mit flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds - VOCs) belastet sind, können in den verschiedensten Bereichen menschlichen Handelns auftreten. Dazu zählen unter anderem die chemische Industrie (z. B. durch Verwendung von Lösungsmitteln), die Mikroelektronik (bei der Leiterplattenfertigung), die Lebensmittelindustrie (durch geruchsintensive Stoffe), die Landwirtschaft (bei der industriellen Tierhaltung) und die Entsorgungswirtschaft (Kläranlagen, Kompostierung). Zahlreiche Vertreter der Gruppe der VOCs sind in den letzten Jahren auf Grund ihres gesundheitlichen Gefährdungspotenzials (z. B. Erhöhung des Krebsrisikos) in die öffentliche Diskussion gelangt. Die möglichen Auswirkungen der VOC-Emissionen auf das lokale (z. B. Ozonbildung in Bodennähe) und globale Klima (z. B. Ozonzerstörung in der Troposphäre, globale Erwärmung) sind hinlänglich bekannt.

Trotz der Einführung produktionsintegrierter Umweltschutztechnologien ist es oft unumgänglich, industriellen Prozessen ein Gasreinigungsverfahren nachzuschalten. Für die Reinigung VOC-belasteter Abluftströme steht eine Reihe von erprobten Verfahren zur Verfügung. Die wichtigsten Prinzipien sind die thermische und die thermokatalytische Oxidation, die Ab- und die Adsorption, die Biofiltration, die Kondensation sowie Kombinationsverfahren, die auf den genannten Techniken aufbauen. Alle diese Verfahren besitzen spezifische Vor- und Nachteile. Ein allgemeines Problem besteht jedoch darin, dass die Effizienz der Reinigungsverfahren um so geringer wird, je niedriger die Konzentrationen der zu entfernenden Schadstoffe sind. Grundsätzlich ist die Rückgewinnung von organischen Kontaminanten durch regenerative Verfahren technisch schwierig zu bewerkstelligen, da es sich in aller Regel um Schadstoffgemische handelt.

Eine Alternative zu den etablierten Reinigungsverfahren besteht in der Anwendung des nichtthermischen Plasmas (NTP) mit dem Ziel, organische Stoffe bei Umgebungstemperatur zu oxidieren. Im Gegensatz zu thermischen und thermokatalytischen Verfahren ergibt sich bei dieser Methode theoretisch nur für die freien Elektronen eine Energieerhöhung, der Rest des Gases bleibt kalt. Daher scheint dieses Verfahren besonders für die Reinigung von mit VOCs-kontaminierten Abgasströmen im niedrigen Konzentrationsbereich ( $< 1000$  ppmv) prädestiniert zu sein.

Schon am Anfang des 20. Jahrhunderts interessierte sich die chemische Industrie für plasmachemische Umsetzungen. Bekannt geworden sind unter anderem die Erzeu-

gung von Ozon (SIEMENS-Ozonisator) und NO [1]. Auf dem Gebiet der Materialwissenschaften haben plasmagestützte Oberflächenprozesse (Ätzen, Reinigen, Beschichten) große Bedeutung erlangt [2]. Die Nutzung der Plasmatechnologie zur Reinigung von mit VOCs-kontaminierten Abgasströmen ist dagegen erst seit ca. 10 Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen.

Trotz des zunehmenden Interesses von Wissenschaft, Gewerbe und Industrie steckt die Nutzung der Plasmatechnologie zum Schadstoffabbau in Abgasströmen in der Praxis noch in den Anfängen. Eine Ursache hierfür ist ohne Zweifel die geringe Produktselektivität chemischer Reaktionen im NTP. Diese dem NTP immanente Eigenschaft führt meist zu einer unbefriedigenden energetischen Effizienz und zur Bildung unerwünschter, mitunter toxischer Nebenprodukte.

Die Radikalausbeute, die sich aus den radikalbildenden Stößen der energiereichen Elektronen mit den neutralen Gasteilchen herleitet, ist die für plasmachemische Reaktionen entscheidende Größe. Bei Umgebungsdruck kann diese jedoch nicht über ein Optimum hinaus erhöht werden [3, 4]. Es bieten sich zwei Optionen an, um die eingebrachte Energie effektiver für Oxidationsreaktionen nutzen zu können:

die Zusammensetzung der Radikale dahingehend zu verändern, dass im Sinne der Oxidation reaktivere Radikale im NTP gebildet werden, oder  
die in ihrer Anzahl limitierten Radikale effektiver für Oxidationsreaktionen zu nutzen.

In der vorliegenden Arbeit wurde überprüft, ob die Anwendung von Schüttungen mit ferroelektrischen Eigenschaften in der Entladungszone des NTP zu einer Erhöhung der mittleren Elektronenenergie führt und welchen Einfluss dies auf die Selektivität der Oxidation von VOCs zu CO<sub>2</sub> hat.

Die Versuche zum Einfluss ferroelektrischer Schüttungen im NTP konzentrierten sich hauptsächlich auf die Oxidationseffizienz und die Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub>. Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Ozonbildungscharakteristik und Selektivität bei der Oxidation von VOC-Gemischen in verschiedenen Reaktoren durchgeführt.

Die Kombination von heterogener Oxidationskatalyse und NTP könnte durch die Stabilisierung der sehr kurzlebigen im Plasma erzeugten Sauerstoffspezies an der Katalysatoroberfläche zu einer effektiveren Nutzung der Radikale führen. Die elementare Voraussetzung für das Auftreten derartiger Synergieeffekte ist die Existenz dieser kurzlebigen Sauerstoffspezies im Porensystem des Katalysators. Im Mittel-

punkt der Arbeit stand daher die Beantwortung der Fragen nach der Existenz dieser Spezies an der inneren Oberfläche der Katalysatoren und der Ursache für ihr mögliches Vorhandensein.

Der Nachweis der Existenz kurzlebiger im Plasma erzeugter Spezies an der inneren Oberfläche der Katalysatoren erfolgte durch die Untersuchung der Oxidationseffizienz, der Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und der Kinetik der Oxidation von schwerflüchtigen organischen Verbindungen. Die Modellsubstanzen lagen dabei immobilisiert auf porösen und unporösen Feststoffen sowohl in der Entladungszone des NTP als auch dem NTP nachgeschaltet vor. Darüber hinaus wurden Oxidationsversuche mit Toluol als Vertreter der VOCs und CO an porösen Feststoffen im NTP durchgeführt.

Ergänzt wurden diese Studien durch Untersuchungen von plasmaaktivierten porösen Schüttungen mittels Elektronenparamagnetischer Resonanzspektroskopie (EPR) zum direkten Nachweis von adsorbierten paramagnetischen Spezies.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 *Das Plasma*

Neben den klassischen Aggregatzuständen der Materie (fest, flüssig und gasförmig) wird das Plasma oft als „vierter“ Aggregatzustand bezeichnet, da es im Vergleich zu den ersteren deutlich andere Charakteristika aufweist. LANGMUIR war in den frühen 30er Jahren einer der ersten, der dies feststellte und den Begriff „Plasma“ einführte, um Gasentladungen zu beschreiben. Die charakteristischen Schwingungen dieser Entladungen erinnerten ihn dabei an Eigenschwingungen gelatinöser Massen.

Unter Plasma versteht man ein stark ionisiertes Gas, das ein von üblichen Gasen stark abweichendes Verhalten zeigt [5]. Neben den neutralen Teilchen im Plasma (Atome, Moleküle und Radikale) existieren bewegliche Ladungsträger in Form von Elektronen und Ionen, wobei letztere geladene Atome oder geladene Molekülreste sein können. Plasmen sind auf Grund der gleichen Anzahl negativer und positiver Ladungsträger nach außen hin elektrisch neutral (Quasineutralität). Sie entstehen, wenn Gasen die für die Ionisierung ausreichende Aktivierungsenergie zugeführt wird. Obwohl in vielen Fällen solche Plasmen durch eine elektrische Entladung im Gas hervorgerufen werden (z. B. Blitz), können Gase auch durch den Einfluss hoher Temperaturen, durch intensive kurzweilige Bestrahlung, durch den Beschuss mit energiereichen Teilchen, durch mechanische Energie (Stoßwellen) sowie durch bestimmte chemische Prozesse in den Plasmazustand übergehen.

Plasmen lassen sich in zwei, ihrem Wesen nach deutlich voneinander verschiedene Arten einteilen, das **nichtthermische** und das **thermische** Plasma.

Zur Erzeugung eines nichtthermischen Plasmas (NTP) wird das Gas in aller Regel einem elektrischen bzw. einem elektro-magnetischen Feld ausgesetzt. Die durch Ionisation entstehenden und beschleunigten Ladungsträger (vor allem Elektronen) kollidieren mit anderen Gasteilchen. Die Ladungsträgerneubildung erfolgt dann vor allem durch unelastische Stöße der Elektronen mit den neutralen Gasmolekülen. Auf Grund der im Vergleich zu einem Gasteilchen oder einem Ion sehr geringen Masse eines Elektrons handelt es sich bei den Kollisionen aber in der Regel um elastische Zusammenstöße, bei denen das Elektron nur einen sehr geringen Teil (0,2%) seiner Energie an die Stoßpartner abgibt. Trotz der geringen Energieabgabe der Elektronen kann die über elastische Stöße übertragene Energie wegen der Häufigkeit dieser Stöße um den Faktor tausend größer sein, als es bei unelastischen Stößen der Fall ist [6]. Der Energieverlust der Plasmaelektronen infolge der elastischen und unelastischen Stöße wird durch die Beschleunigung der Elektronen entlang der Feldlinien

des elektrischen Feldes während ihrer freien Flugdauer wieder ausgeglichen [5]. Die mittlere kinetische Energie, als Elektronentemperatur definiert, liegt daher um Größenordnungen höher als die der mittleren Gastemperatur entsprechende [1]. Man spricht von einem Nichtgleichgewichtsplasma oder „kalten Plasma“.

Erst durch eine Erhöhung der Energiezufuhr und des Druckes im Entladungsraum nimmt die Zahl der energieaustauschenden (unelastischen) Stöße zu. Die Folge davon ist nicht nur eine Erhöhung, sondern auch eine Angleichung des energetischen Niveaus der Teilchen im Entladungsvolumen. Es bildet sich ein thermodynamisches Gleichgewicht aus. Diese Plasmen sind überwiegend solche mit sehr hoher Gastemperatur ( $10^3 - 10^4$  K). Auf Grund ihrer Eigenschaften werden diese Plasmen auch als thermische oder Gleichgewichtsplasmen bezeichnet.

## **2.2 Grundlagen einer Gasentladung**

Für die Initiierung eines Entladungsvorgangs müssen, wie auch bei jedem anderen Stromfluss, eine Spannung an der Entladungsstrecke anliegen und freie Ladungsträger im Entladungsraum existieren.

Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, muss ein Entladungsapparat aus mindestens zwei Elektroden, dem Entladungsraum selbst und eventuell zusätzlichen anderen Oberflächen (z. B. an Dielektrika) bestehen. Zwischen den Elektroden, die mit der Spannungsquelle verbunden sind, baut sich ein elektrisches Feld auf.

Im Fall von kontaminierten Gasströmen sind die Schadgasmoleküle selbst potenzielle Wechselwirkungspartner der Elektronen und Ionen. Durch die Wechselwirkungen induzierte Reaktionen können einerseits zur vollständigen Zerstörung einer bestimmten Substanz (Totaloxidation), andererseits aber auch zur Bildung neuer, höhermolekularer Verbindungen führen. Viele dieser Prozesse laufen dabei in Konkurrenz zueinander ab. Ziel ist es, die plasmaphysikalischen Parameter so zu steuern, dass gewünschte Reaktionen bevorzugt und unerwünschte unterdrückt werden.

Im Rahmen der Optimierung des Abbaus von Schadstoffen müssen zwei grundlegende Gebiete betrachtet werden:

- Anforderungen an die Erzeugung und Aufrechterhaltung eines nichtthermischen Plasmas (Plasmaphysik) und
- Anforderungen zur Initiierung und Steuerung chemischer Reaktionen im nichtthermischen Plasma (Plasmachemie).

Der Stoffwandlungsprozess im nichtthermischen Plasma basiert auf der Erzeugung reaktionsfähiger Spezies (Elektronen, Radikale, angeregte Teilchen und Ionen). Die Voraussetzung dafür sind die kontinuierlich ablaufenden plasmaphysikalischen Prozesse, auch Elementarprozesse genannt. Die Unterteilung in Plasmaphysik und Plasmachemie (Abb. 2.1) ist willkürlich, denn die Elementarprozesse selbst tragen zur chemischen Umwandlung der Schadstoffe im Gas bei. Das heißt, dass nicht nur anschließend an den Entladungsvorgang, sondern auch in dessen Verlauf Abbaureaktionen der Kontaminanten stattfinden können.

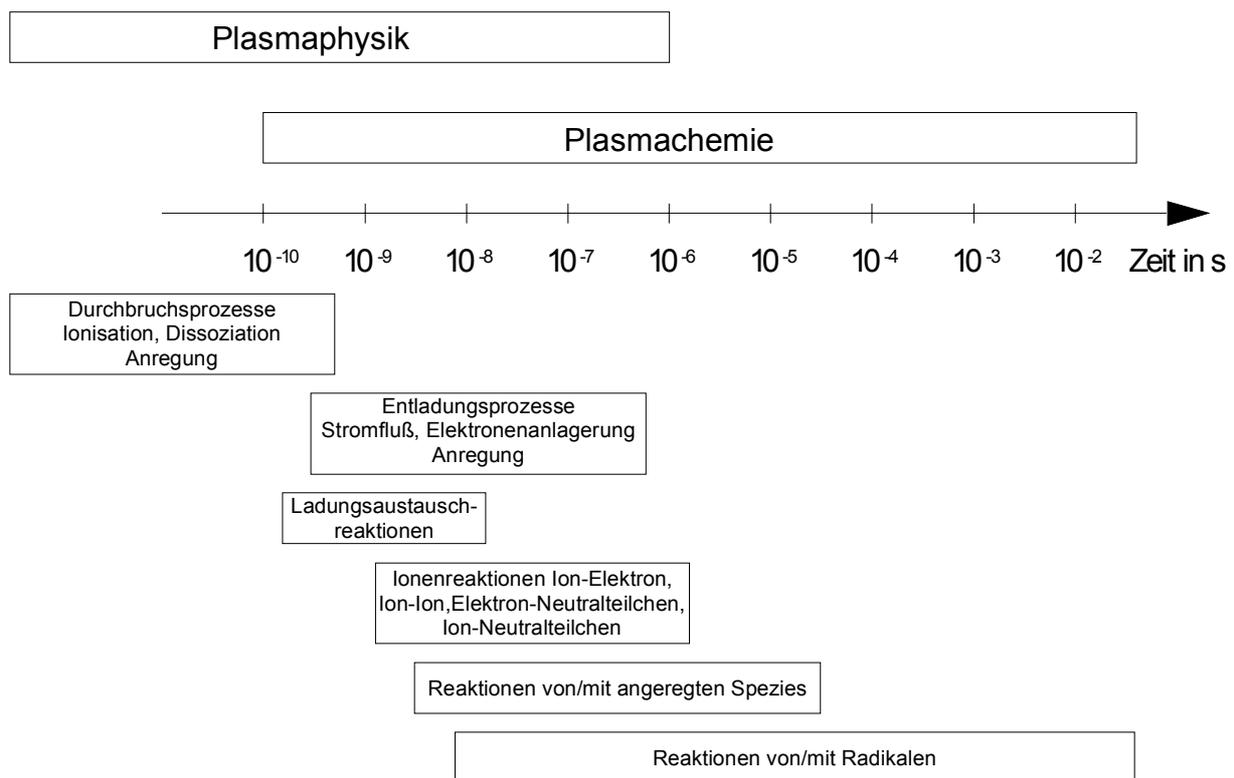


Abb. 2.1: Prozesse und deren mittlere Dauer während und nach einer Entladung [6]

Abbildung 2.1 zeigt einen stark vereinfachten Überblick über die Prozesse und die zeitliche Entwicklung einer Gasentladung (Ladungsträgerdurchbruch, Stromfluss), wobei die jeweiligen Zeiten sehr stark von Parametern wie Gaszusammensetzung und Druck abhängen und hier nur exemplarisch angegeben sind.

## 2.3 Plasmaphysikalische Prozesse

### 2.3.1 Elementarprozesse im Plasma

Die für die Stoffwandlungsprozesse verantwortlichen Elementarprozesse charakterisieren die Wechselwirkungen der Plasmabestandteile und sind die einfachsten, nicht

weiter reduzierbaren Grundprozesse des Plasmas. In der Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Elementarprozesse aufgeführt.

Tab. 2.1: Wichtigste Elementarprozesse im Plasma in Luft ( $e^-$  - Elektron;  $A_2$  – Molekül; A, B, M – Atom, Molekül; ( $^+$ ,  $^-$ ,  $^*$ ) – geladen bzw. angeregt)

Elektron-Molekül-Reaktionen			
elastischer Stoß	$A_2 + e^-$	$\rightarrow$	$A_2 + e^-$
Vibrationsanregung	$A_2(\text{vib1}) + e^-$	$\rightarrow$	$A_2(\text{vib2}) + e^-$
Anregung	$A_2 + e^-$	$\rightarrow$	$A_2^* + e^-$
Anlagerung	$A_2 + e^-$	$\rightarrow$	$A_2^-$
Abspaltung	$A_2^- + e^-$	$\rightarrow$	$A_2 + 2e^-$
Dissoziation	$A_2 + e^-$	$\rightarrow$	$2A + e^-$
Ionisation	$A_2 + e^-$	$\rightarrow$	$A_2^+ + 2e^-$
Rekombination	$A_2^+ + e^-$	$\rightarrow$	$A_2$
Atom-Molekül-Reaktionen			
Penning Dissoziation	$M^* + A_2$	$\rightarrow$	$2A + M$
Penning Ionisation	$M^* + A_2$	$\rightarrow$	$A_2^+ + M + e^-$
Ladungs- und Energieaustauschreaktionen	$A^{(+, -, *)} + B$	$\rightarrow$	$B^{(+, -, *)} + A$
Ionenrekombination	$A^+ + B^-$	$\rightarrow$	$AB$
Neutrale Rekombination	$A + B + M$	$\rightarrow$	$AB + M$
Dekomposition			
elektroneninduzierte Dekomposition	$AB + e^-$	$\rightarrow$	$A + B + e^-$
atomare Dekomposition	$A^* + B_2$	$\rightarrow$	$AB + B$
Synthese			
Elektroneninduzierte Synthese	$e^- + A$	$\rightarrow$	$A^* + e^-$
atomare Synthese	$A^* + B$	$\rightarrow$	$AB$
	$A + B$	$\rightarrow$	$AB$
Strahlungsübergänge			
Photonenanregung	$h\nu + A$	$\rightarrow$	$A^*$
Emission von Photonen	$A^*$	$\rightarrow$	$A + h\nu$
Quenching- und Zerfallsprozesse			
Quenching	$A^* + M$	$\rightarrow$	$A + M$
Zerfall	$AB^* + (M)$	$\rightarrow$	$A^{(*)} + B^{(*)} + (M)$

### 2.3.2 Mechanismen der Bildung und Aufzehrung von Ladungsträgern im nichtthermischen Plasma (NTP)

Um die Funktion der Elementarprozesse im Hinblick auf die Ladungsträgerbildung und -aufzehrung zu verdeutlichen, werden diese zur besseren Anschaulichkeit nach dem Ort ihres Auftretens unterteilt.

#### a) Volumenionisation

Unter der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes werden die primären, d.h., die natürlich vorhandenen oder ins Gas eingebrachten Ladungsträger stark beschleunigt und geben ihre Energie durch Zusammenstöße teilweise an Moleküle und Atome des Gases ab. Wird dabei die für jedes Atom bzw. Molekül charakteristische Ionisierungsenergie überschritten, werden sekundäre Ladungsträger in Form von Ionen und Elektronen gebildet (Stoßionisation) [5, 7]. Je nach Art der primären Ladungsträger spricht man von Elektronen- oder Ionenstößen [8]. Aber auch Photonen (Photoionisation) sowie angeregte Atome und Moleküle sind in der Lage, Neutralteilchen zu ionisieren [5]. Wird die Ionisierungsenergie nicht erreicht, kann es noch zur Dissoziation oder Anregung der Atome, Moleküle und Ionen kommen.

#### b) Oberflächenionisation

Die Ursache für die Oberflächenionisation ist die Emission von Elektronen aus festen (Elektroden) oder flüssigen Körpern. Dies geschieht unter Einwirkung eines starken elektrischen Feldes beim Aufschlag von Photonen (äußerer Photoeffekt), Ionen, Elektronen, angeregten und neutralen Atomen (Sekundäremission) auf die Oberfläche des Körpers [5]. Durch die genannten Prozesse wird ein Teil der dabei freigesetzten Energie an die Elektronen in den festen und flüssigen Körpern abgegeben, so dass sie das Austrittspotenzial überwinden und den Festkörper beziehungsweise die Flüssigkeiten verlassen können.

#### c) Aufzehrung von Ladungsträgern

Gleichzeitig zu Ionisation und Anregung laufen im Plasma umgekehrte Prozesse ab, die zur Bildung von Neutralteilchen führen. Genannt seien hier die Rekombinationsprozesse von positiven Ionen und Elektronen oder von positiven und negativen Ionen untereinander sowie der Zerfall von negativen Ionen in neutrale Atome und Elektronen. Ähnlich dem Mechanismus der Ionisation treten diese Zerfallsprozesse im Gasvolumen und an Festkörperoberflächen auf, wobei gerade im Niederdruckplasma Wandungen und Flächen von Körpern eine wesentliche Funktion für Rekombinations- und Zerfallsprozesse von Ionen erfüllen.

### 2.3.3 Einteilung von Gasentladungen

Gasentladungen weisen wesentliche Unterschiede zu Entladungen in Feststoffen und Elektrolyten auf. Im visuellen und akustischen Bereich treten z. B. Leuchterscheinungen und knisternde Geräusche im Entladungsraum auf [5].

Auch die Strom-Spannungs-Charakteristik von Gasentladungen unterscheidet sich erheblich von der konventioneller elektrischer Leiter. Charakteristisch für Gasentladungen sind die in weiten Bereichen fallenden beziehungsweise konstanten Strom-Spannungs-Verläufe (Abb. 2.2), wogegen beim Stromfluss in festen Körpern eine Potenzialerhöhung meistens auch einen Stromanstieg nach sich zieht. Die elektrische Leitfähigkeit eines Gases hängt teilweise von äußeren Parametern, aber auch von der Stromstärke ab. Weiterhin treten Unterschiede in der räumlichen Konstanz bestimmter elektrischer Größen auf. Während in homogenen Leitern die Spannung auf Grund des konstanten spezifischen Widerstandes durch ein lineares Verhalten gekennzeichnet ist, zeigt sie längs einer Gasentladung einen räumlich veränderlichen Verlauf, der vor allem in Elektrodennähe sehr unregelmäßig ist [9].

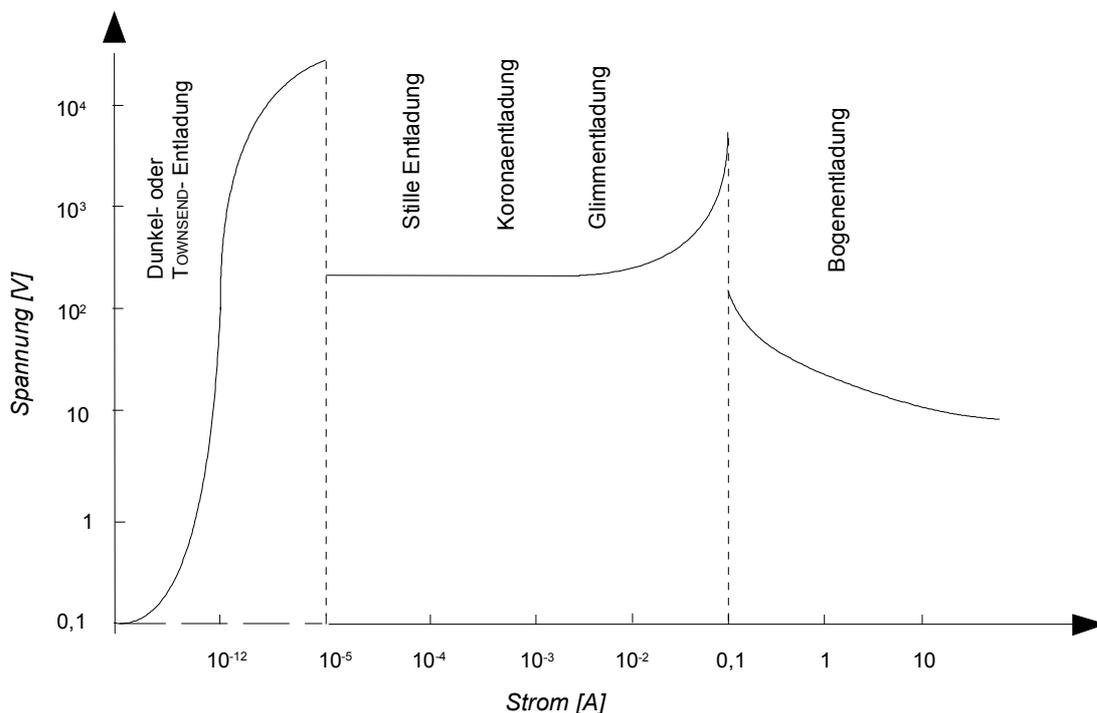


Abb 2.2: Strom-Spannungs-Charakteristik elektrischer Gasentladungen [9]

Den Stromfluss von 10<sup>-19</sup> bis 10<sup>-14</sup> A bezeichnet man auch als unselbständige Dunkel- oder Townsend-Entladung, da er nur durch äußere Faktoren aufrechterhalten wird. Im Bereich von 10<sup>-14</sup> - 10<sup>-5</sup> A wird diese durch die selbständige Dunkel- oder TOWNSEND-Entladung abgelöst. Beide Entladungsarten sind frei von Leuchterschei-

nungen. Für Ströme zwischen  $10^{-5}$  A und 0,1 A kann man einen konstanten Spannungsverlauf beobachten (Abb. 2.2). Die Korona- und die Glimmentladung sind in diesem Bereich vorzufinden. Der Abschnitt der steil ansteigenden Spannung bei 0,1 A kennzeichnet den Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung (Abb. 2.2). Bei Strömen von mehr als  $10^{-5}$  A sind auch mit Leuchterscheinungen verbundene Entladungsvorgänge zu beobachten [9]. Zusätzlich zu den schon genannten Entladungsformen ist noch die Funkenentladung zu erwähnen. Es handelt sich dabei um eine Entladung, deren nichtstationärer Charakter und Mannigfaltigkeit des Erscheinungsbildes eine quantitative Untersuchung der inneren Parameter sehr erschweren [5].

### 2.3.4 Verlauf einer Gasentladung

Gase sind unter Normalbedingungen elektrische Isolatoren. Trotzdem existieren in jedem Gas einige wenige Ladungsträger, die maßgeblich durch Fremddionisation (kosmische, radioaktive oder Röntgenstrahlung) gebildet werden. Durch das Anlegen einer Spannung werden diese Ladungsträger aus dem Gasvolumen abgezogen. Diese nur durch äußere Faktoren aufrechterhaltene Entladung nennt man auch unselbständige Dunkel- oder TOWNSEND-Entladung.

Einer weiteren Erhöhung der Elektrodenspannung folgt ein Anwachsen des Entladungsstromes. Mit Erreichen der Einsatzspannung werden die durch Fremddionisation gebildeten Elektronen so beschleunigt, dass ihre kinetische Energie ausreicht, um infolge von unelastischen Zusammenstößen mit neutralen Gasmolekülen neue Elektronen aus diesen Molekülen herauszuschlagen. Die durch diese Stoßionisationsprozesse gebildeten Elektronen beteiligen sich ebenfalls an der Ladungsträgerneubildung. Der TOWNSENDSchen Theorie folgend werden auf dem Weg  $dr$  eines Elektrons  $n$  neue Elektronen gebildet. Es gilt:

$$N = N_0 \cdot e^{\int_0^x \alpha \cdot dr}, \quad (2.1)$$

wobei  $N_0$  die Anzahl der aus der Kathode austretenden Elektronen ist und  $\alpha$ , auch 1. TOWNSEND-Koeffizient genannt, für die Anzahl der Ionisierungsakte durch unelastische Stöße eines Elektrons mit neutralen Gaspartikeln steht, die ein Elektron auf einer bestimmten Wegstrecke vollführt. Der Koeffizient ist eine Funktion des Quotienten von Gasdruck  $p$  (bzw. Gasdichte  $n_G$ ) und elektrischer Feldstärke  $E$  und folgt der Beziehung

$$\alpha = p \cdot A \cdot e^{-B \frac{p}{E}}. \quad (2.2)$$

A und B sind gasspezifische Konstanten.

Für ein homogenes Feld in einem isotropen Medium ( $\alpha = \text{konst.}$ ) folgt aus Gl. (2.1):

$$N = N_0 \cdot e^{\alpha \cdot r}. \quad (2.3)$$

Für realistische Werte für  $\alpha$  kommt es innerhalb kürzester Zeit im homogenen elektrischen Feld zu einer exponentiellen Vermehrung der Ladungsträger, der Elektronen- oder TOWNSEND-Lawine (A und B in Abb. 2.3).

Durch diese Art der Elektronenvervielfachung kann die Ladungsträgeraufzehrung kompensiert werden. Für das Zünden einer selbständigen Entladung, d.h. für den Übergang einer unselbständigen in eine selbständige Entladung (TOWNSEND-Kriterium), im homogenen Feld gilt:

$$(1 + \gamma) \cdot \alpha - (\alpha \cdot \gamma + \beta) \cdot e^{(\alpha - \beta) \cdot d_s} = 0 \quad (2.4)$$

wobei die zurückgelegte Strecke der Elektronen  $r$  durch den Elektrodenabstand bzw. die Spaltbreite  $d_s$  ersetzt wird.

Der Koeffizient  $\gamma$  gibt die Anzahl der Elektronen an, die im Mittel von einem Ion aus der Kathode ausgelöst werden. Der Koeffizient  $\beta$  (2. TOWNSEND-Koeffizient) beschreibt die Anzahl der Elektronen, die durch ein Ion auf einer bestimmten Strecke durch unelastische Stöße mit neutralen Gasmolekülen gebildet werden. Die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  sind von der Art und dem Druck des Gases sowie von der Feldstärke im gegebenen Punkt der Entladung abhängig. In den meisten Fällen kann die Volumenionisierung durch positive Ionen gegenüber der Volumenionisierung durch Elektronen und der Oberflächenionisierung an der Kathode vernachlässigt werden [5]. Mit  $\beta = 0$  tritt an Stelle von (2.4)

$$\gamma \cdot (e^{\alpha \cdot r} - 1) = 1. \quad (2.5)$$

Analog ergibt sich für das inhomogene elektrische Feld:

$$\gamma \cdot (e^{\int_0^{d_s} \alpha \cdot dr} - 1) = 1. \quad (2.6)$$

Infolge ihrer hohen Beweglichkeit driften die Elektronen in Richtung der Anode (A und B in Abb. 2.3), während die vergleichsweise trägen Ionen nur langsam in Richtung Kathode wandern. So entsteht im Entladungsspalt eine positive Raumladung, die infolge weiterer Elektronenlawinen kontinuierlich verstärkt wird, bis die maximale Potentialdifferenz zwischen Kathode und positiver Raumladung abfällt. Die positive Raumladung übernimmt die Funktion der Anode. Überschreitet das Produkt  $\alpha \cdot d_s$  einen bestimmten Grenzwert (ca. 18 - 20), so erreicht das Eigenfeld der Elektronenlawine den Betrag des äußeren elektrischen Feldes [10, 11] und es bilden sich Streamer (C und D in Abb. 2.3). Dabei bewegen sich die positiven Ionen mit stetig zunehmender Geschwindigkeit in Richtung Kathode, wobei es zu intensiven Leuchterscheinungen kommt. Die vom Primär-Streamer freigesetzten energiereichen Photo-

nen können neue Elektronen, sogenannte Startelektronen, bilden, die wiederum neue Streamerlawinen erzeugen (B, C und D in Abb. 2.3). Auf Grund der hohen lokalen Feldstärken entwickeln sich sowohl anoden- als auch kathodengerichtete Streamer in Form von weiteren Lawinenschritten. Die Entwicklung der Streamer verläuft nicht streng linear, im Gegenteil, es bilden sich wie beim Blitz zahlreiche Verzweigungen.

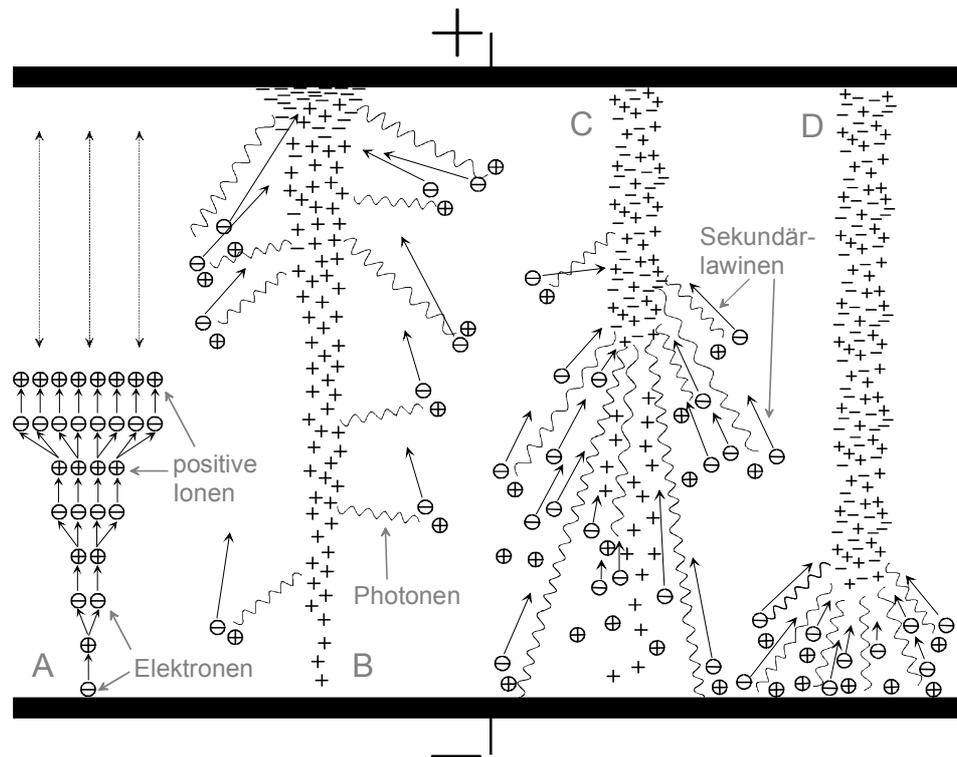


Abb. 2.3: Entwicklung von Lawinen (A und B) und Streamern (C und D) [10]

Streamer charakterisieren eine Entladungserscheinung, die maßgeblich Anteil hat an den Prozessen, die zum Übergang zwischen Entladungsformen untereinander führen (z. B. Übergang einer Korona- in eine Funkenentladung) [5].

### 2.3.5 Parameter elektrischer Gasentladungen

Für die Praxis ist es wichtig zu wissen, welche Entladungsform sich bei gegebenem Gaszustand und unter den gegebenen elektrischen Bedingungen nach Zündung der Gasstrecke einstellt und welche chemischen Reaktionen dabei bevorzugt ablaufen. Es ist daher erforderlich, auf eine Reihe von Faktoren hinzuweisen, die das vorzugsweise Auftreten dieser oder jener Art der Entladung bedingen.

Man unterscheidet dabei zwischen inneren und äußeren Parametern. Zu den ersten zählen die Dichte oder der ihr bei gegebener Temperatur proportionale Gasdruck, die Temperatur bzw. die mittleren Energien des Gases und der Elektronen sowie die Ladungsträgerdichte [5, 9]. Unter äußeren Parametern hingegen versteht man die Stromstärke, die Entladungsspannung und die daraus resultierende Feldstärke. Auf die Bedeutung der Stromstärke als eine wichtige Größe für das Auftreten bestimmter Typen von Gasentladungen wurde im Kapitel 2.3.3 schon hingewiesen. Eine ausschlaggebende Größe ist der Gasdruck. So bildet sich nach dem Zünden

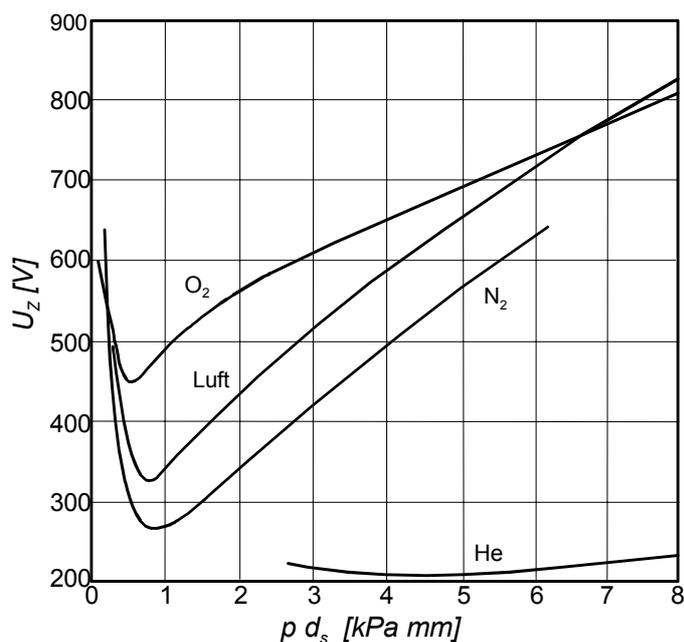


Abb. 2.4: Zündspannung  $U_Z$  im homogenen Feld in Abhängigkeit vom Produkt aus Druck und Schlagweite für verschiedene Gase (PASCHEN-Kurven) [13]

die Ermittlung der Spaltweite muss von dem Abstand der beiden Elektroden die Dicke von eventuell vorhandenen dielektrischen Schichten abgezogen werden. Zwischen dem Gasdruck und der Spaltbreite besteht eine Äquivalenz, da die Zündspannung  $U_Z$  nur eine Funktion des Produktes  $p \cdot d_s$  ist (Abb. 2.4). Dieser Zusammenhang wird im PASCHEN-Gesetz beschrieben. Analog zur Berechnung von  $U_Z$  in der Theorie von TOWNSEND leitet sich aus der Streamer-Theorie eine Beziehung für die Durchbruchspannung  $U_D$  her, die ebenfalls, wenn auch nicht ganz streng, dem PASCHEN-Gesetz folgt [5].

Im homogenen Feld sind Zünd- und Durchbruchspannung identisch. Im inhomogenen Feld jedoch kommt es nur in einem Teil der Funkenstrecke zur Stoßionisation [12], so dass die Entladung zündet, aber nicht durchbricht. Wie aus Abbildung 2.4 er-

einer Entladung bei geringen Gasdrücken mit höherer Wahrscheinlichkeit eine Glimmentladung aus, wogegen bei höheren Gasdrücken die Entstehung einer Bogenentladung angenommen werden kann [12].

Auf der Basis der TOWNSENDSchen Entladungstheorie ergibt sich für die notwendige Spannung zum Einsetzen der Zündung  $U_Z$  (Zündspannung) und damit zum Übergang von einer unselbständigen in eine selbständige Entladung eine Abhängigkeit von der Gasart, dem Gasdruck  $p$  und dem Elektrodenabstand, der auch Spaltbreite oder Schlagweite  $d_s$  genannt wird. Für

sichtlich ist, durchlaufen alle PASCHEN-Kurven ein Minimum  $U_{Zmin}$ . Für Luft liegt dieses Minimum bei ca. 800 Pa·mm [13]. Qualitativ erklärt sich der Kurvenverlauf folgendermaßen: Verringert man bei konstanter Spaltbreite  $d_S$  den Druck  $p$ , so vergrößert sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Gas und damit ihre kinetische Energie sowie letztendlich die Ionisierungswahrscheinlichkeit durch Elektronenstöße. Im Gegenzug verringert sich aber auch bei niedrigeren Drücken die Stoßwahrscheinlichkeit der Elektronen mit den Gasmolekülen auf dem zurückgelegten Weg. Eine Druckveränderung hat demzufolge zwei quantitativ gegenläufige Auswirkungen auf den Ionisierungskoeffizienten  $\alpha$ . Analoge Verhältnisse finden sich für den Fall, dass der Druck konstant ist und der Elektrodenabstand sich ändert.

Für das elektrische Feld  $\vec{E}$  gilt allgemein:

$$\vec{E} = -\frac{d\Phi}{d\vec{r}}. \quad (2.7)$$

Setzt man für die differenziell kleine Strecke  $d\vec{r}$  die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  und für die Änderung des Potentials  $d\Phi$  die von einem Elektron auf der Wegstrecke  $\lambda$  durchlaufene Potentialdifferenz  $U_\lambda$  ein, so ergibt sich unter den vereinfachenden Annahmen, dass das elektrische Feld über die freie Weglänge  $\lambda$  als homogen betrachtet werden kann und es sich um ein zeitlich konstantes elektrisches Feld handelt:

$$E_\lambda = \frac{U_\lambda}{\lambda}. \quad (2.8)$$

Für die auf der mittleren freien Weglänge aufgenommenen kinetische Energie  $E_{kin,\lambda}$  eines Elektrons im elektrischen Feld gilt die Beziehung

$$E_{kin,\lambda} = \frac{m \cdot v_\lambda^2}{2} = e \cdot U_\lambda, \quad (2.9)$$

wobei  $m$  der Ruhemasse und  $e$  der Elementarladung eines Elektrons sowie  $v_\lambda$  der Geschwindigkeit eines Elektrons nach Zurücklegen der mittleren freien Weglänge entsprechen [5].

Stellt man Formel (2.8) um und setzt sie in (2.9) ein, so erhält man die Gleichung

$$\frac{m \cdot v_\lambda^2}{2} = e \cdot \lambda \cdot E_\lambda, \quad (2.10)$$

die einen Zusammenhang zwischen Energieaufnahme der Elektronen und dem elektrischen Feld herstellt. Die mittlere freie Weglänge ist wiederum eine Funktion des Gasdruckes  $p$ , der Gasart, der Temperatur  $T$  und berechnet sich folgendermaßen:

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\pi \cdot r_{ML}^2 \cdot p}. \quad (2.11)$$

Die Abhängigkeit von der Gasart kommt durch  $r_{ML}^2$  zum Ausdruck, wobei  $r_{ML}$  für den mittleren kinetischen Radius der Gasmoleküle steht. Die Variable  $k$  ist die BOLTZMANN-Konstante. Die mittlere freie Weglänge für Elektronen in Luft bei

Normaldruck beträgt 520 nm. Formel (2.11) in (2.10) eingesetzt ergibt bei konstanter Temperatur:

$$\frac{m \cdot v_{\lambda}^2}{2} \sim \lambda \cdot E_{\lambda} \sim \frac{E_{\lambda}}{\rho}. \quad (2.12)$$

Demzufolge ist die Energieaufnahme der Elektronen zwischen zwei Stößen proportional zu dem Quotienten aus der an dem jeweiligen Ort existierenden elektrischen Feldstärke und dem Druck  $\rho$  (bzw. der Gasdichte  $n_G$ ). Dieser neue Parameter wird reduzierte Feldstärke  $E/\rho$  (bzw.  $E/n_G$ ) genannt und in Td (TOWNSEND) angegeben ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ ) [14].

Durch Überführung der PASCHEN-Kurven für die Durchbruchspannung erhält man eine Kurve für die reduzierte Durchbruchfeldstärke (Abb. 2.5). Die Energie der Elektronen hat eine große Bedeutung für die Initiierung von chemischen Reaktionen im nichtthermischen Plasma. Sie ist dabei aber nicht nur abhängig von dem effektiven elektrischen Feld, dem die Elektronen ausgesetzt sind (wobei sich dieses Feld aus dem äußeren und dem durch Raumladungen induzierten elektrischen Feld zusammensetzt), sondern auch von der Häufigkeit und der Art und Weise der Wechselwirkungen mit anderen Teilchen.

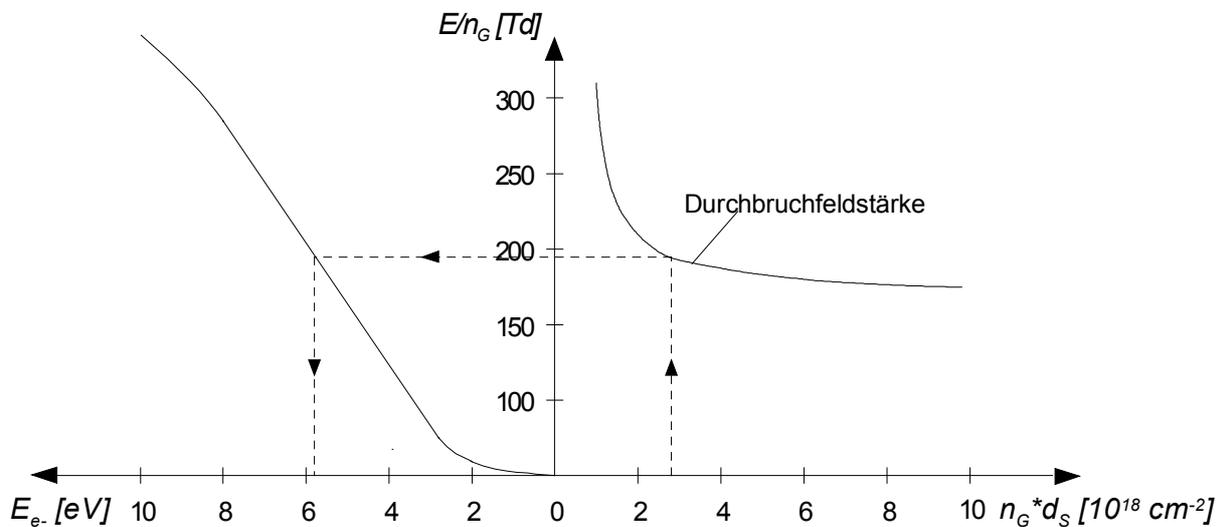


Abb. 2.5: Abhängigkeit der reduzierten Feldstärke  $E/n_G$  und der mittleren Elektronenenergie  $E_e$  von dem Produkt aus Gasdichte und Spaltweite  $n_G \cdot d_S$  (für eine Barrierentladung) [6]

Wie aus Abbildung 2.5 deutlich wird, kann die durchschnittliche Elektronenenergie durch das Produkt aus Gasdichte und Spaltbreite beeinflusst werden. Eine Alternative zur Erhöhung der Elektronenenergie durch die Veränderung der Spaltbreite stellt die Anwendung von sehr kurzen, aber in ihrer Amplitude sehr großen Spannungspulsen dar. Den sehr kurzen Pulsen (Dauer  $< 1 \mu\text{s}$ ) können nur die leichten Elektronen folgen, denen somit gezielt die Energie der Spannungspulse übertragen wird.

### 2.3.6 Die Barrierenentladung

Eine Barrierenentladung - auch stille Entladung genannt - ist eine dielektrisch behinderte Wechselstromkoronaentladung, bei der sich ein oder mehrere dielektrische Körper (Barrieren) zwischen den Elektroden befinden. Auf Grund der geringen Stromdichte ( $10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ) wäre die Barrierenentladung der TOWNSEND-Entladung zuzuordnen. Ihrem Mechanismus nach ist sie aber eher als eine Vorstufe der Funkenentladung zu betrachten. Wegen ihres nichtthermischen Charakters gibt es aber auch Parallelen zur Glimmentladung [5]. Es existieren sowohl planparallele als auch koaxiale Elektrodengeometrien (Abb. 2.6 a - c) zur Realisierung einer Barrierenentladung. In der Abbildung 2.6 sind zusätzlich noch zwei Spezialfälle, der „Packed Bed Reactor“ (Schüttgutreaktor; Abb. 2.6 d) [6] und der „Surface Discharge Induced Plasma Chemical Process“-Reaktor (SPCP-Reaktor; Abb. 2.6 e) [15], dargestellt. Beim ersteren wird die Barriere in Form einer losen Schüttung dielektrischer Körper zwischen den Elektroden realisiert. Das Entladungsvolumen beim SPCP-Reaktor ist dadurch auf einen extrem schmalen Ring an der Innenwand der Barriere beschränkt, so dass man hier auch von einer Oberflächenentladung spricht.

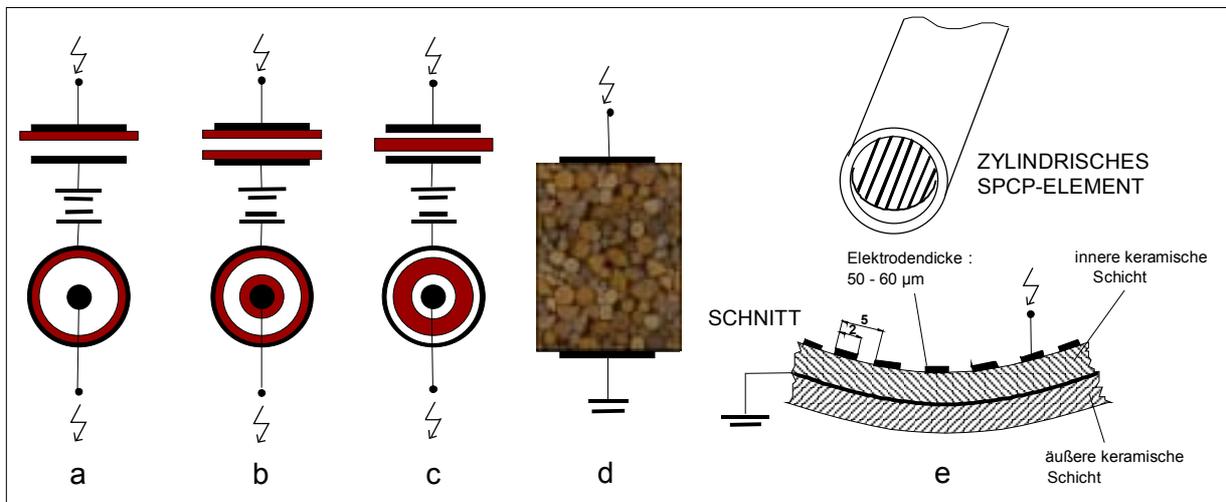


Abb 2.6: Barrierenentladungsapparate (a-c: planparallele und koaxiale Geometrien, d: „Packed Bed Reactor“, e: „Surface Discharge Induced Plasma Chemical Process“ SPCP) [6]

Zur vollständigen Beschreibung elektrischer Felder in einem Dielektrikum benötigt man die elektrische Feldstärke  $E$  und die dielektrische Verschiebung  $D_V$ .  $D_V$  ist nach den MAXWELLSCHEN Gleichungen äquivalent zur Flächendichte der Ladung  $Q$ .

Für die dielektrische Verschiebung  $D_V$  gilt allgemein:

$$\oint_A D_V \cdot d\vec{A} = Q. \quad (2.13)$$

Betrachtet man einen coaxialen Reaktor mit einer Barriere an der Außenelektrode (Abb. 2.6 a), so ergibt sich für die Normalkomponente (Radialkomponente)  $D_{V,n}$  aus dem obigen Ausdruck

$$\oint_A D_{V,n} \cdot d\vec{A} = 0, \quad (2.14)$$

da an der Grenzfläche von Gasphase (Index G) und Dielektrikum (D) keine wahren Ladungen existieren. Durch Herausschneiden einer kleinen Fläche A aus der Grenzschicht erhält man

$$D_{V,n,G} \cdot A - D_{V,n,D} \cdot A = 0. \quad (2.15)$$

Es ergibt sich

$$D_{V,n,G} = D_{V,n,D}. \quad (2.16)$$

Wegen

$$D_V = \varepsilon \cdot E = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot E, \quad (2.17)$$

wobei  $\varepsilon_0$  der absoluten und  $\varepsilon_r$  der relativen Dielektrizitätskonstanten entsprechen, erhält man für die Radialkomponenten des elektrischen Feldes an der Phasengrenze

$$\frac{E_{n,G}(r_1)}{E_{n,D}(r_1)} = \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_G}. \quad (2.18)$$

Die Radialkomponente des elektrischen Feldes vollzieht demzufolge an der Phasengrenze einen Sprung (Abb. 2.7).

Für den Spannungsabfall über die Gasphase und das Dielektrikum  $U_{Ges}$  gilt:

$$U_{Ges} = U_D + U_G = \Phi_0 - \Phi_1 + \Phi_1 - \Phi_2 = \Phi_0 - \Phi_2. \quad (2.19)$$

Für den Betrag der Einzelspannungen  $U_D$  und  $U_G$  ergibt sich nach Formel 2.7

$$U_G = \int_{r_0}^{r_1} E(r) \cdot dr \quad (2.20)$$

und

$$U_D = \int_{r_1}^{r_2} E(r) \cdot dr. \quad (2.21)$$

In einem zylindersymmetrischen Feld verhalten sich die Normalkomponente der Feldstärke und der Radius indirekt proportional. Man erhält für die Normalkomponente der Feldstärke an der Phasengrenzfläche  $E_{n,G}(r_1)$  und  $E_{n,D}(r_1)$

$$\frac{E(r)}{E_{n,G}(r_1)} = \frac{r_1}{r} \quad (2.22)$$

und

$$\frac{E(r)}{E_{n,D}(r_1)} = \frac{r_1}{r}. \quad (2.23)$$

Nach Einsetzen der Gleichungen (2.18), (2.22) und (2.23) in die Gleichungen (2.20) und (2.21) und Integration ergibt sich

$$U_G = E_{n,G}(r_1) \cdot r_1 \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right) \quad (2.24)$$

und

$$U_D = E_{n,G}(r_1) \cdot r_1 \cdot \frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_D} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right). \quad (2.25)$$

Das Verhältnis der beiden Spannungen an der Phasengrenzfläche (Abb. 2.7) entspricht

$$\frac{U_G}{U_D} = \frac{\varepsilon_D \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)}{\varepsilon_G \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}. \quad (2.26)$$

Da  $\varepsilon_D > \varepsilon_G$  und mit einer Barriere an der Außenelektrode in aller Regel auch  $\left(\frac{r_1}{r_0}\right) \geq \left(\frac{r_2}{r_1}\right)$  gelten, folgt für die Spannungsabfälle in Gas und Dielektrikum  $U_G > U_D$ .

Es ergibt sich qualitativ für  $E(r)$  und das Potenzial  $\phi(r)$  der in Abbildung 2.7 dargestellte Verlauf.

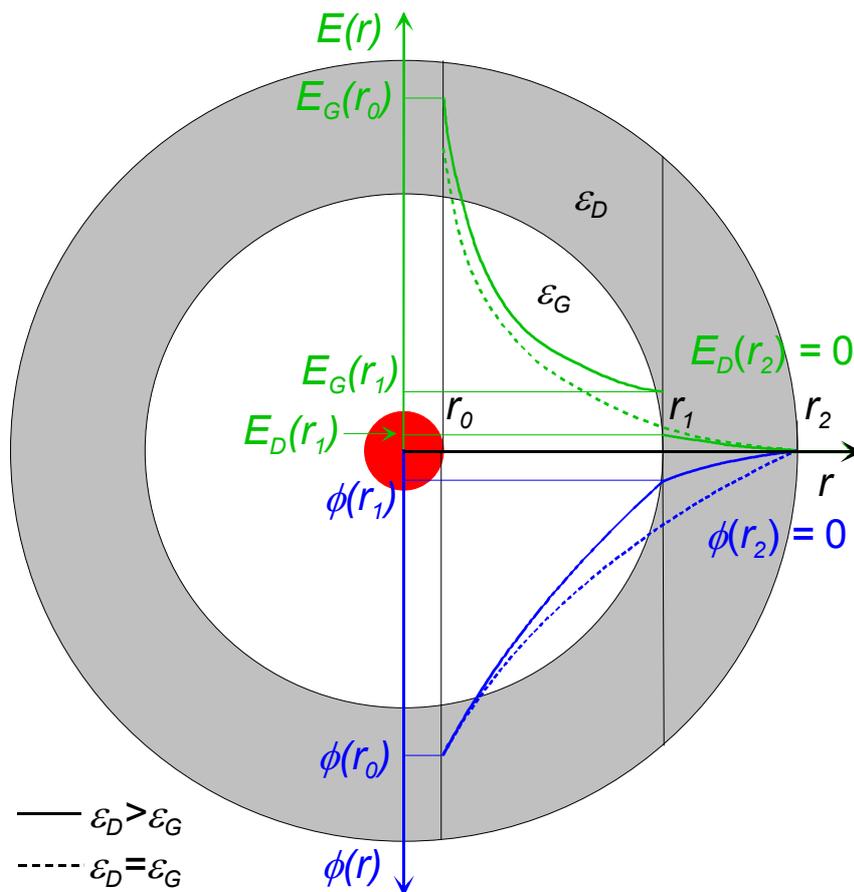


Abb. 2.7: Feld- und Potenzialverteilung  $E(r)$  und  $\phi(r)$  in einem zylindersymmetrischen Feld mit Dielektrikum und geerdeter Außenelektrode bei  $r_2$

Der an der Phasengrenzfläche zwischen Gas und Dielektrikum auftretende Feldstärkesprung führt zu einer Verstärkung des elektrischen Feldes in der Gasphase im Vergleich zur Gesamtentladungsstrecke ohne Dielektrikum bei gleichbleibender Geometrie. Dieser Umstand trägt dazu bei, dass bei einer Barrierenentladung gegenüber einer Entladung ohne Elektrodenabschirmung deutlich höhere Beträge der reduzierten Feldstärke  $E/n$  erreicht werden können [16]. Prinzipiell lässt sich der durch ein Dielektrikum erzeugte Effekt der Feldverstärkung in der Gasphase auch ohne Dielektrikum durch Verringern des Plattenabstandes erreichen. Der Vorteil des Dielektrikums ist jedoch, dass es die zwischen den Elektroden transportierte Ladungsmenge begrenzt. Damit werden elektrische Durchschläge verhindert, was eine zwingende Voraussetzung für die Realisierung von hohen reduzierte Feldstärken ist. Diese Diskussion besitzt eine erhebliche Relevanz für die Erklärung des Einflusses ferroelektrischer Schüttungen, die im Kapitel 2.6.1 erfolgt.

Überschreitet die Spannung im Entladungsvolumen die Durchbruchspannung ( $U_z$ ; Abb. 2.8) und somit das elektrische Feld die Durchbruchfeldstärke, kommt es zur Ionisierung des Gases und zur Beschleunigung der Ladungsträger.

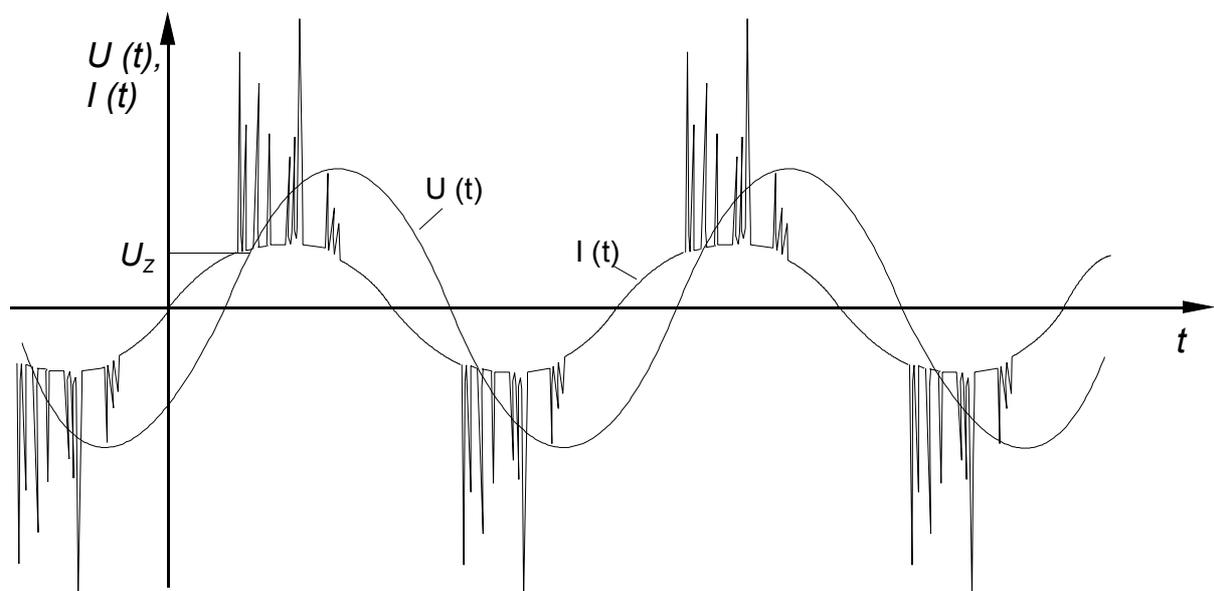


Abb. 2.8: Sinusförmige Strom- und Spannungsverläufe mit Mikroentladungen auf der Stromkurve während des Betriebs eines Barrierenentladungsreaktors

Das Vorhandensein eines Dielektrikums zwischen beiden Elektroden ermöglicht, dass Ionisierung, Beschleunigung, Durchbruch der Gasstrecke und Entladung an einer Vielzahl statistisch gleichverteilter Punkte stattfinden können. Man spricht in diesem Fall auch von Mikroentladungen (Abb. 2.8). Noch während des Entladungsprozesses entsteht ein lokales elektrisches Feld, welches dem globalen elektrischen Feld entgegengesetzt ist. Dadurch wird das äußere elektrische Feld soweit ge-

schwächt, dass die Entladung innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde selbständig zum Erliegen kommt [1, 6]. Die Barrierentladung stellt folglich ein pulsendes System dar [6]. Die Dauer der Strompulse oder Mikroentladungen ist abhängig vom Gasdruck, der Ionisationscharakteristik des Gases und nicht zuletzt von den Eigenschaften des Dielektrikums. Sie variiert zwischen wenigen und einigen 100 ns. Die schematische Darstellung einiger Mikroentladungen ist unter stark vereinfachten Annahmen in der Abbildung 2.9 dargestellt. Auf Grund der Charakteristik der Barrierentladung, statistisch im Raum gleichverteilte Mikroentladungen auszubilden, kann

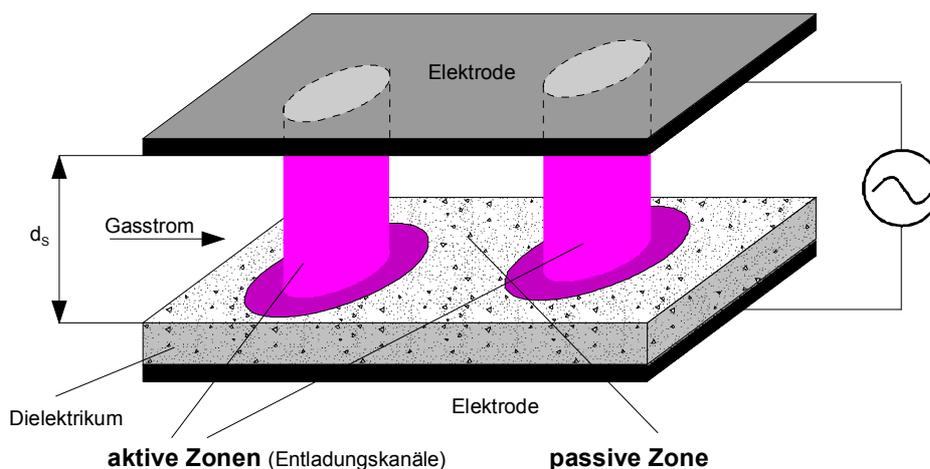


Abb 2.9: Mikroentladungen im NTP [6]

das Entladungsvolumen in aktive und passive Zonen unterteilt werden. Aktive Zonen existieren nur für die Zeitdauer und nur an dem Ort des Auftretens der Mikroentladung. Die passive Zone entspricht dem restlichen Entladungsvolumen.

Das Dielektrikum erfüllt demzufolge für die Erzeugung einer Barrierentladung mehrere elementare Funktionen:

- Es ermöglicht eine gleichmäßige Verteilung der Mikroentladungen im gesamten Entladungsvolumen [1, 6].
- Es beschränkt die transportierte Ladungsmenge einer einzelnen Mikroentladung und verhindert somit Funkenbildung und einen Durchbruch von Elektrode zu Elektrode [1].
- Es verstärkt das elektrische Feld gegenüber der einfachen Gesamtentladungsstrecke.

Die Barrierentladung kombiniert Vorteile der Glimmentladung (großes Entladungsvolumen) mit denen der Koronaentladung (hoher Druck; Tab. 2.2), und scheint daher in Bezug auf die Abgasreinigung eine der vielversprechendsten Entladungsformen zu sein.

Druckbereich	$10^4 \dots 10^6 \text{ Pa}$
Feldstärke	$0,1 \dots 100 \text{ kV/cm}$
reduzierte Feldstärke	$1 \dots 500 \text{ Td}$
mittlere Elektronenenergie	$1 \dots 10 \text{ eV}$
Elektronendichte	$10^{13} \dots 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Ionisationsgrad	ca. $10^{-4}$
Stromdichte einer Mikroentladung	ca. $10^3 \text{ A/cm}^2$
übertragene Ladung je Mikroentladung	ca. $0,1 \text{ nC}$
Energiedichte	ca. $10^{-2} \text{ J/cm}^3$
Dauer einer Mikroentladung	$1 \dots 100 \text{ ns}$

## 2.4 *Plasmachemie*

### 2.4.1 *Grundlagen der Plasmachemie*

Der Stoffwandlungsprozess im nichtthermischen Plasma basiert hauptsächlich auf der nichtthermischen Teilchenaktivierung (Stoßionisation). Demzufolge sind Qualität und Quantität plasmachemischer Reaktionen in erster Linie von kinetischen Parametern abhängig. Alle kinetischen Parameter des nichtthermischen Plasmas sind direkt oder indirekt abhängig von der reduzierten Feldstärke  $E/n$ . Der Quotient bestimmt die Driftgeschwindigkeit (Geschwindigkeit einer gerichteten Bewegung) der Elektronen im Plasma (Gleichung 2.12), ihre mittlere Stoßfrequenz und daraus abgeleitet den Energieverlust, den die Elektronen im Mittel erfahren. Wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich ist, wird durch die Art und Weise der Wechselwirkungen der Elektronen mit den Gasteilchen maßgeblich der weitere Reaktionsmechanismus bestimmt. Die verschiedenen Reaktionsmechanismen laufen aber nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit ab, da sie unterschiedliche Energieabgaben der Elektronen an die Gasmoleküle erfordern (Abb. 2.10) [13]:

- 3 - 10 eV zur Radikalbildung und Dissoziation von Molekülen und
- > 10 eV zur Ionisierung.

Die für die Spaltung einer chemischen Bindung aufzubringende Energie ist abhängig von den Bindungsverhältnissen im Molekül (z. B. Einfach- oder Doppelbindung) und den Bindungspartnern (Elektronegativität) (Tab. 2.3). Auf Grund der ungleichen Verteilung der Energie auf die Elektronen im Entladungsraum und der Initiierung von

Reaktionen durch Elektronen und Photonen lassen sich die Prozesse im nichtthermischen Plasma nur unzureichend mit den Gesetzen der Gleichgewichtsthermodynamik erklären. Für die vollständige Beschreibung der Vorgänge im nichtthermischen Plasma (z. B. photoneninduzierte Reaktionen) bedarf es der Zuhilfenahme der Quantenmechanik [17].

Tab. 2.3: Energien einiger ausgesuchter Bindungen in organischen Molekülen [18,19]

C – C	3,6 eV	C – H	4,3 eV
C = C	6,3 eV	C – O	3,7 eV
C = C (aromat.)	5,5 eV	C = O	7,7 eV
N ≡ N	9,8 eV	C = O (CO <sub>2</sub> )	8,3 eV
O = O	5,2 eV	C – Cl	3,5 eV
H – H	4,5 eV	C – N	2,9 eV

#### 2.4.2 Abbau flüchtiger organischer Schadstoffe (VOCs) im Barrierenentladungsplasma

Die im NTP ablaufenden chemischen Reaktionen sind äußerst komplex und werden bisher nur unvollständig verstanden [14]. Eine Vorausberechnung von Umsätzen und Produkten ist im Allgemeinen nicht möglich.

Der Abgasreinigungsprozess von mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen kontaminierten Luftströmen im Plasma lässt sich in drei Phasen unterteilen [13, 14, 20]:

- die Initiierungsphase,
- die Abbauphase und
- die Aerosolbildungsphase.

Jedes Volumenelement des Gasstroms durchläuft dabei aktive und passive Zonen im Entladungsraum (Abb. 2.9).

##### 1. Initiierungsphase

Während der Initiierungsphase, die sich in eine Durchbruchs- und eine Entladungsphase unterteilt, kommt es zur Ausbildung aktiver Zonen in Form von Entladungskanälen mit einer Lebensdauer von weniger als 100 ns (Abb. 2.9). In den aktiven Zonen werden durch Primärreaktionen (vorrangig durch Elektronenstöße) reaktionsfähige Spezies gebildet. Die dafür notwendigen energiereichen Elektronen (mind. 3 eV) entstehen in einem Barrierenentladungsplasma fast nur während des Durchbruchs der Gasstrecke, da hier mittlere Elektronenenergien von mehreren eV auftreten. Treffen diese Elektronen in unelastischen Stößen auf Atome und Gasmoleküle, wird ein Teil

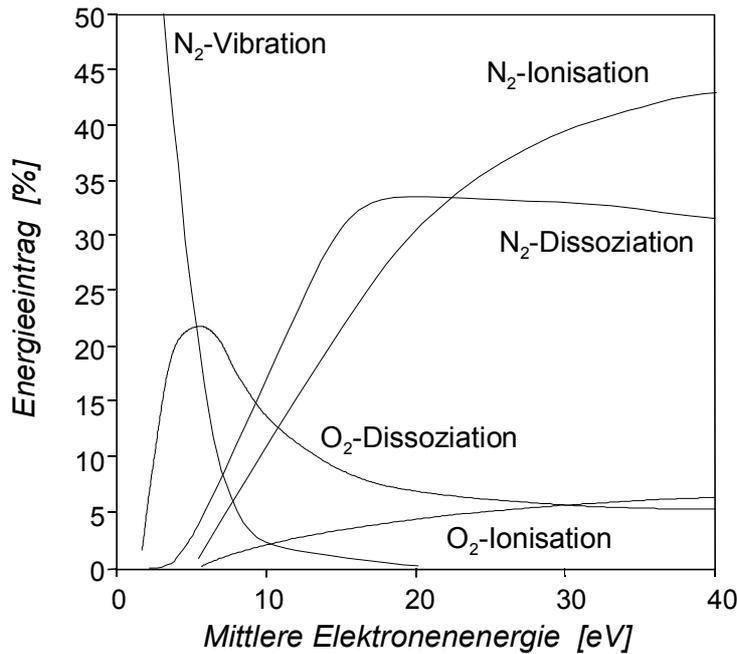


Abb. 2.10: Prozentualer Energieverbrauch durch Elektronenstoßprozesse mit Luftmolekülen (trockene Luft) [21]

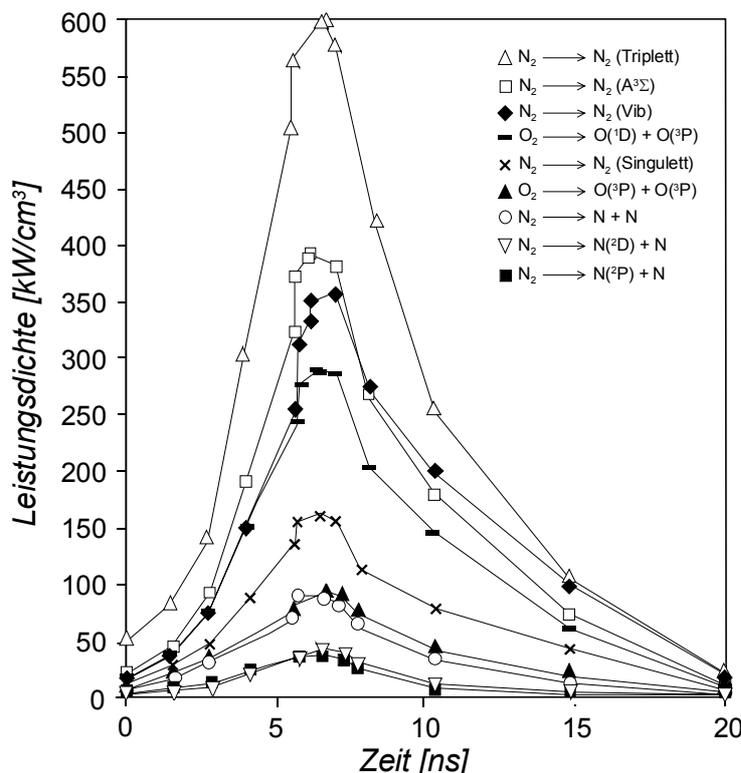


Abb. 2.11: Modellierung der elektrischen Leistungseinkopplung durch Elektronenstoßprozesse mit den Gasmolekülen ( $E_e \approx 5,3$  eV,  $T_{\text{Gas}} = 100^\circ\text{C}$ , Gaszusammensetzung: 64% N<sub>2</sub>, 16% O<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub>O, 450 ppmv NO und 50 ppmv NO<sub>2</sub>) [6]

der Energie auf die Neutralteilchen übertragen, so dass jene ionisiert, dissoziiert oder angeregt werden. Auf Grund des großen Überschusses an Sauerstoff- und Stickstoffmolekülen im Abgas wird die Initiierungsphase maßgeblich durch die Umwandlung dieser Moleküle (und von H<sub>2</sub>O in feuchter Luft) in eine Vielzahl reaktionsfähiger Spezies, wie N, O, ·OH, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> sowie elektronisch angeregter Moleküle und Atome charakterisiert [6]. Welche Prozesse (Anregung, Ionisierung, Dissoziation) letztendlich stattfinden, ist allein von der mittleren Elektronenenergie und der Gaszusammensetzung abhängig (Abb. 2.10).

Unter typischen Bedingungen der Realisierung einer Barrieren- oder auch Koronaentladung besitzt die reduzierte elektrische Feldstärke  $E/n$  ungefähr den Wert des Durchbruchfeldes (PASCHEN-Feld). Dieser beträgt ca. 130 Td für trockene Luft und entspricht einer mittleren Elektronenenergie von ca. 4 eV (Abb. 2.5). Durch Verringerung der Spaltweiten oder Pulsbreiten verbunden mit großen Amplituden ist nur eine sehr mode-

rate Erhöhung der mittleren Elektronenenergie möglich. Für extrem kurze Pulse (< 10 ns Pulsbreite) erreicht man einen Maximalwert von 9 eV [21]. Der Hauptteil der durch unelastische Stöße der Elektronen auf die Neutralgasmoleküle übertragenen Energie in einer Barrierenentladung wird für die elektronische Anregung des molekularen Stickstoffs verbraucht (Abb. 2.10 und 2.11). Dabei sind vor allem die Triplett-, die Sigma-, die Singulett- und die Schwingungsanregung des Stickstoffs zu erwähnen. Unter Triplettzuständen werden in Abbildung 2.11 die Zustände  $B^3\Pi$ ,  $C^3\Pi$ ,  $B^3\Sigma$  und  $W^3\Delta$  verstanden. In den Singulettzuständen sind die Zustände  $a^1\Pi$ ,  $a^1\Sigma$  und  $w^1\Delta$  vereinigt [6].

Erheblich weniger elektrische Leistung wird durch Stöße von Elektronen mit Sauerstoffmolekülen [6] nach dem Schema



und



eingbracht, wobei O-Atome im Singulett- ( $O(^1D)$ ) bzw. im Triplettzustand ( $O(^3P)$ ) gebildet werden. Für die Elementarprozesse 2.27 und 2.28 benötigen die Elektronen 6 eV bzw. 8,4 eV [1]. Andere Prozesse der Radikalbildung oder ionische Prozesse wie die direkte und die dissoziative Ionisierung von Sauerstoff durch Elektronen sowie die dissoziative Anlagerung von Elektronen an Sauerstoffmoleküle scheinen in einer Barrierenentladung von geringerer Bedeutung zu sein [6, 21]. Auch Wasser nimmt nur einen verschwindend geringen Anteil der Energie durch direkte Elektronenstöße auf.

Die mittleren Elektronenenergien in der sich anschließenden Entladungsphase liegen dagegen nur um 1 eV [6]. Während der Entladungsphase treten demzufolge hauptsächlich Prozesse wie Anregung zu Rotation, Vibration, Anlagerung und Elektron-Ion-Rekombination auf.

## 2. Abbauphase

Die Lebensdauern wichtiger reaktiver Sauerstoffspezies (z. B.  $\leq 100 \mu s$  für  $O(^3P)$ ) ist bedeutend größer als die einer Mikroentladung (Abb. 2.12). Demzufolge wird der überwiegende Teil der VOCs in den passiven Zonen (Abb. 2.9) durch diese Spezies zu den Produkten  $CO_2$ ,  $H_2O$  sowie Nebenprodukten oxidiert (z. B.  $Cl_2$  und  $HCl$  für chlorierte VOCs (CVOCs)) [22]. Dafür sind im wesentlichen O-Atome im energetischen Grundzustand ( $O(^3P)$ -Triplettzustand) und OH-Radikale (für feuchte Abgase) verantwortlich [20, 22]. Diese Phase wird Abbauphase genannt.

Lebensdauern und Konzentrationen dieser reaktiven Spezies sind aber nicht nur von der eingebrachten Energie, sondern auch von der jeweiligen Gaszusammensetzung

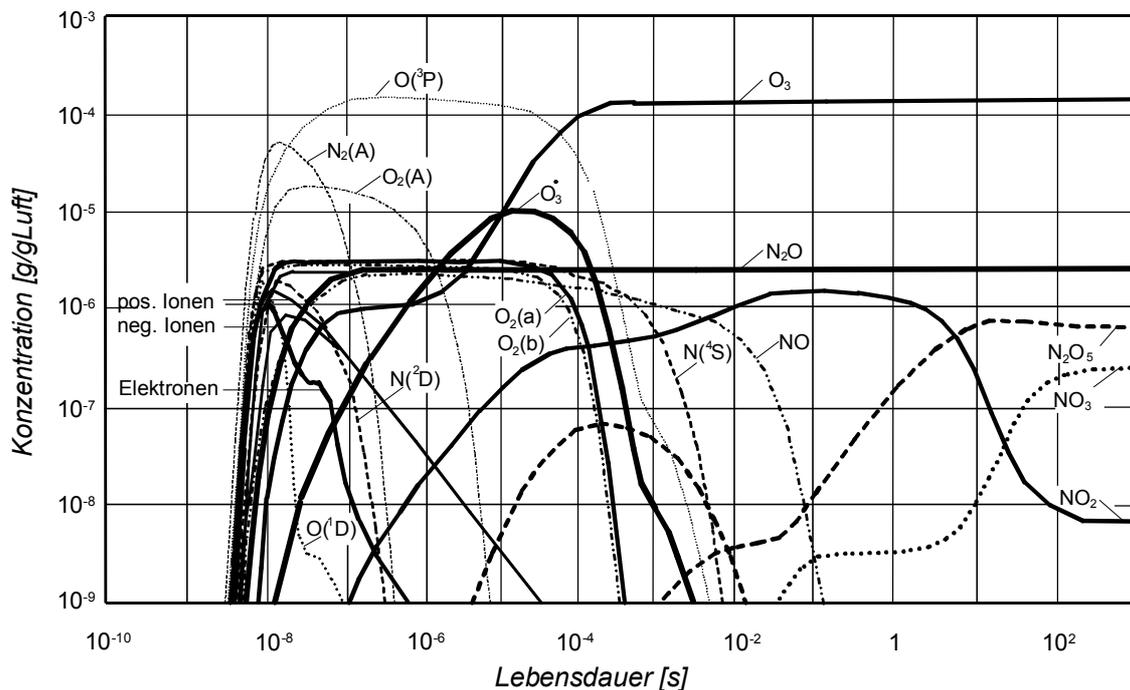


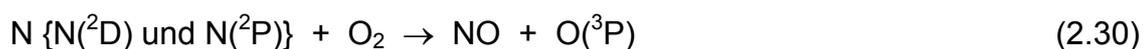
Abb. 2.12: Lebensdauern ausgewählter, durch eine Mikroentladung in einem Gemisch aus 20% O<sub>2</sub> und 80% N<sub>2</sub> gebildeter Spezies [1]

abhängig. Abbildung 2.12 verdeutlicht die Entwicklung der Konzentrationen der nach einer Mikroentladung in einer Barrierenanordnung entstandenen Spezies für trockene Luft. Dabei wandeln sich die instabilsten Teilchen - die mit der höchsten Energie - durch die in Tabelle 2.1 aufgeführten Elementarprozesse in andere Spezies um. Diese **anorganischen plasmachemischen Reaktionen** schließen sich unmittelbar an die Initiierungsphase an und sind charakteristisch für jedes nichtthermische Plasma in Luftatmosphäre.

Neben der elektronenstoßinduzierten Bildung sind als weitere *Quellen von O(3P)* vor allem die Quenchprozesse des Singulett-Sauerstoffs O(1D) durch den Stoßpartner M



und die Reaktion des Singulett- (N(2D)) und des Triplettstickstoffs (N(2P)) mit molekularem Sauerstoff



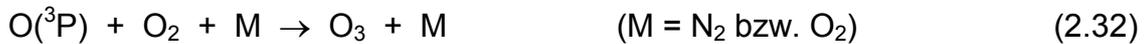
zu betrachten [6].

In Konkurrenz zu dem Abbau von organischen Substanzen finden aber auch Radikalverlustreaktionen statt, in deren Verlauf die reaktionsfähigen Spezies zu typischen Plasmaprodukten wie *Ozon, Stickoxiden* (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) (Abb. 2.12, Gl. 2.30) und *Salpetersäure* umgebaut werden [6]. In Abwesenheit von organischen Substanzen ist die Reaktion des Singulett-Sauerstoffs mit Wasser



neben dem Quenchen (Gl. 2.29) der wichtigste Radikalumwandlungsprozess für  $\text{O}(^1\text{D})$ .

Für die Abreaktion von Sauerstoff im Triplettzustand ist vor allem der Drei-Teilchen-Stoß mit Sauerstoff und einem dritten Stoßpartner



verantwortlich.

Nicht zu vernachlässigen sind aber auch die Reaktionen von  $\text{O}(^3\text{P})$  mit  $\text{NO}$ , wobei  $\text{NO}_2$  gebildet wird, sowie mit  $\text{NO}_2$ , in deren Verlauf wieder  $\text{NO}$  entsteht. Es wird demzufolge in einer Art Kreislauf



ständig Triplett-Sauerstoff verbraucht.

Die Reaktion nach Gleichung 2.31 stellt zugleich die Hauptquelle der *OH-Radikale* dar. Diese entstehen nahezu ausnahmslos durch Reaktion mit Radikalen bzw. Atomen und nicht durch Elektronenstoßdissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$ . Ein Großteil der *OH-Radikale* wiederum wird durch Radikalrekombinationen (mit  $\text{O}(^3\text{P})$ ,  $\text{HO}_2$  und  $\text{N}$ ) verbraucht, wobei nur teilweise wieder neue Radikale, meistens Wasserstoffatome, gebildet werden. Ein nicht unerheblicher Teil der *OH-Radikale* wird bei der oxidativen Entstickung in Reaktionen mit  $\text{NO}_2$  zu  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}$  zu  $\text{HNO}_2$  verbraucht [6].

Die *Ozonzeugung* vollzieht sich fast ausschließlich durch die Reaktion von atomarem mit molekularem Sauerstoff (Gl. 2.32). Der zeitliche Maßstab für diese Reaktion beträgt wenige Mikrosekunden [1]. Die Ozonkonzentration im NTP ist dabei abhängig von der Anzahl der Mikroentladungen, die jedes Volumenelement des Gasstroms in der Entladungszone passieren muss [1]. Sie ist damit in erster Näherung proportional zur Wirkleistung. Mit zunehmender Wirkleistung bzw. Energiedichte, in der Theorie zur Ozonbildung im NTP auch BECKER-Parameter genannt, wird der Anstieg der Ozonkonzentration schwächer, bis diese letztendlich ihre Sättigung erreicht und konstant bleibt [1]. Sättigung bedeutet in diesem Fall, dass die ozonbildenden Prozesse (im wesentlichen nach Gl. 2.32) im Gleichgewicht mit den ozonzerstörenden Prozessen stehen. Mit steigender Temperatur verringert sich die Ozonbildung, während die *Ozonersetzung* zunimmt [17]. Die Sättigungskonzentration ist daher abhängig von der Sauerstoffkonzentration und der Gastemperatur und beträgt bei reinem Sauerstoff bei Umgebungstemperatur ca. 10,5 Vol-% [9]. Die Ozonverlustprozesse sind im wesentlichen Reaktionen mit Radikalen ( $\text{O}(^1\text{D})$  und  $\text{N}$ )



sowie mit Stickoxiden (NO und NO<sub>2</sub>) [1,17]



Auf Grund des Vorhandenseins der potenziellen Reaktionspartner (O(<sup>3</sup>P) und ·OH) ist der erste Schritt zur **Oxidation von VOCs im NTP** in aller Regel ein *radikalischer Angriff*. Dieser kann nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen.

Im Fall von gesättigten Kohlenwasserstoffen ist eine *Wasserstoffabstraktion* der wahrscheinlichste Primärschritt. Dies führt nach Angriff eines Sauerstoffatoms



ebenso wie nach dem eines OH-Radikals



zur Bildung eines organischen Radikals. Dieses Molekülradikal kann nun von molekularem Sauerstoff nach der Gleichung



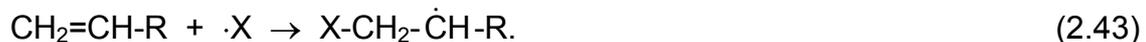
zum Peroxyradikal oxidiert werden. Entweder erfolgt durch weitere Oxidationsschritte ein vollständiger Abbau zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oder es kommt zu einer erneuten Wasserstoffabstraktion an einem weiteren VOC-Molekül (*Radikalkettenreaktion*)



unter Bildung eines Alkylhydroperoxids und eines neuen Molekülradikals.

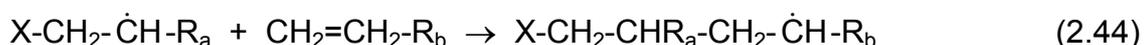
Die Wasserstoffabstraktion gestaltet sich noch leichter an sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen (Faktor 3 pro zusätzliche Alkylgruppe), wobei die Reaktivität einer CH-Bindung durch Phenylgruppen (Faktor 23) oder Vinylgruppen (Faktor 100) an dem betroffenen Kohlenstoffatom zusätzlich noch erheblich gesteigert wird [23]. Die Ursache liegt darin, dass die entstehenden Radikale von den sekundären über die tertiären Alkylradikale bis zu den Benzyl- und Allylradikalen immer energieärmer und damit stabiler werden.

Beim Angriff von Radikalen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht auch die Möglichkeit einer *Addition des Radikals* nach folgendem Mechanismus:



Eine Doppelbindung wird unter Anlagerung eines Radikals aufgespalten. Daraufhin bildet sich ein organisches Molekülradikal, das sich durch Reaktion mit O<sub>2</sub> zu einem Peroxyradikal umwandelt (Gl. 2.41), welches wiederum nach dem schon dargelegten Mechanismus weiterreagieren kann.

Nachdem die Reaktion (2.43) stattgefunden hat, könnte auch eine weitere Addition an einem Olefinmolekül



stattfinden, und damit eine radikalische Polymerisation einsetzen, die zu kettenförmigen Makromolekülen führt.

Prinzipiell sind Radikale auch in der Lage, nach dem Schema



miteinander zu rekombinieren, wobei eine kovalente Bindung zwischen den Radikalmolekülen ausgebildet wird und es zu einem *Abbruch der Radikalkettenreaktion* (Substitution oder Polymerisation) kommt.

Die Reaktionen (2.44) und (2.45) finden aber nur im größeren Umfang statt, wenn die Radikale durch die schon erwähnten Substituenten stabilisiert werden. Auf Grund des extremen Überschusses des Diradikals Sauerstoff und weiterer anorganischer Radikale gegenüber der Konzentration organischer Radikale sind die Reaktion (2.44) und (2.45) im NTP von untergeordneter Bedeutung.

Die Elektronen sind auch in der Lage, durch Elektronenstöße die Schadgasmoleküle direkt anzuregen, zu dissoziieren bzw. zu ionisieren. Diese Prozesse laufen nach verschiedenen Mechanismen ab. Ein erstes Grundprinzip lässt sich als *Elektroneneinfangmechanismus* charakterisieren. Man geht dabei davon aus, dass die energiereicheren Elektronen ihre Energie hauptsächlich in unelastischen Stößen abgeben. Bevorzugte Stoßpartner sind auf Grund ihrer Konzentration die Neutralgaspartikelchen. Übrig bleiben Elektronen im Energiebereich von weniger als 1 eV [24]. Durch sie werden hauptsächlich mittels dissoziativer Elektronenanlagerung reaktive Spezies (Radikale und Ionen) gebildet. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung von Elektronen (< 1 eV) an Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle sind viel geringer als die für die Reaktionen mit CVOCs [24]. Aus diesem Grund werden die langsamen Elektronen sich bevorzugt nach dem Schema



an chlorierte Moleküle anlagern - trotz einer im Vergleich zu Sauerstoff und Stickstoff viel geringeren Konzentration der CVOCs im Gasstrom. Verständlich wird dieser Effekt durch die geringeren Ionisationspotenziale chlorierter Verbindungen im Vergleich zu den Neutralgaspartikeln ( $O_2$  und  $N_2$ ) [24]. Der Elektroneneinfangmechanismus wird in feuchter Luft stark eingeschränkt. Die bisher noch nicht vollständig aufgeklärten Ursachen dafür sind vielschichtig und abhängig von der jeweiligen chlorierten Verbindung und zudem noch nicht vollständig aufgeklärt [20, 21, 25].

Beim *zweiten Mechanismus* geht man von der Vorstellung aus, dass VOC-Moleküle in der Lage sind, die ihnen durch Elektronenstöße übertragene Energie in Form von intramolekularen Bindungsschwingungen zu speichern und damit auch zu akkumulieren. Erreicht die so gespeicherte Energie den Bindungsenergien des Moleküls ent-

sprechende Werte, kann es zum Bindungsbruch und damit zur Bildung von Radikalen kommen [26].

### *3. Aerosolbildungsphase*

Die Mechanismen der plasmainduzierten Aerosolbildung und des Tröpfchenwachstums werden bisher nur wenig verstanden. Die Ursache für die Aerosolbildung liegt vermutlich in der Reaktion von größeren Radikalen ( $\text{CHO}\cdot$ ,  $\text{CHN}\cdot$ ) mit sogenannten Cluster-Ionen ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z^+$ ,  $\text{CHOX}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) und mit Gasmolekülen (z. B. Stickoxiden). Auch die Entstehung von Säuren im Plasma (Salpetersäure) und deren Reaktion mit den oben erwähnten Radikalen trägt zur Bildung von Aerosolen bei [14].

## **2.5 Stand der Technik der Abgasreinigung im NTP**

Die selektive Anregung von Elektronen eröffnet prinzipiell einen Weg für eine energieeffiziente Initiierung von chemischen Reaktionen, für die eine thermodynamische Triebkraft vorhanden ist, die aber aus kinetischen Gründen unter Umgebungsbedingungen nicht oder nur extrem langsam ablaufen. Die Vorteile des NTP gegenüber thermischen Verfahren, bei denen der gesamte Massestrom auf die Reaktionstemperatur erwärmt werden muss, werden besonders wirksam für Gase, in denen die Schadstoffe in hoher Verdünnung ( $<10^3$  ppmv) vorliegen und deshalb keine autotherme Fahrweise möglich ist.

Eine erfolgreiche Reinigung organisch kontaminierter Luftströme mittels NTP wurde schon für verschiedene Stoffgruppen organischer Verbindungen beschrieben. Dazu zählen aliphatische [27, 28, 29], aromatische [18, 29, 30] und halogenierte Verbindungen [30, 31, 32]. Selbst mit anorganischen Gasen wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NO}_x$  kontaminierte Luftströme können im NTP erfolgreich behandelt werden [33, 34, 35]. Einschränkend muss allerdings festgestellt werden, dass unter einer Behandlung im Fall von Schwefelverbindungen oft eine Oxidation zu  $\text{SO}_3$  und im Fall von Stickoxiden eine Oxidation zu  $\text{HNO}_3$  und weniger eine Reduktion zu molekularem Stickstoff zu verstehen ist.

Von ingenieurtechnischer Seite aus betrachtet, ist eine Vielzahl unterschiedlicher NTP-Technologien speziell mit dem Ziel der Abluftreinigung entwickelt worden. Die Energieeinkopplung basiert auf verschiedenen Energieträgern wie Radiowellen [36], Mikrowellen [37], Elektronenstrahlen [21] und der Anwendung von Gleich-, 50 Hz-Wechsel- und gepulster Spannung [35, 38]. Das Hauptaugenmerk verfahrenstechnischer Entwicklungsarbeit galt und gilt dabei der Modifizierung etablierter und

der Einführung neuer Entladungstypen. Im Hinblick auf die Anwendung der NTP-Technologie zur Abluftreinigung haben sich neben dem Elektronenstrahlverfahren [25, 39] aber hauptsächlich die Korona- [38, 40] und Barrierenentladungen [29, 30] durchgesetzt. Als vielversprechende Weiterentwicklungen sind die Oberflächenentladung („SPCP“ in Abb. 2.6 e) [15, 41] und die Entladung in einem Schüttbett („Packed Bed Reactor“ in Abb. 2.6 d) [27, 28] zu betrachten. In einigen Übersichtsarbeiten [1, 14, 42] werden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Entladungsformen und deren Anwendungsmöglichkeiten diskutiert.

Die Einführung des NTP als eine Abluftreinigungsvariante neben den schon etablierten Verfahren verläuft sehr langsam. Pilotanlagen zur Zerstörung von VOCs und CVOCs befinden sich noch in der Testphase [13, 34]. Ökonomisch etwas erfolgreicher scheinen nichtthermische Plasmaanlagen im Bereich der Geruchsbeseitigung zu sein. Einige Beispiele für großtechnische Anwendungen existieren bereits vor allem in der Nahrungs- und Genussmittelindustrie sowie in der industriellen Futtermittelproduktion und der Entsorgungswirtschaft [43]. Auch auf dem Gebiet der Behandlung von Autoabgasen gibt es einige Neuentwicklungen, die auf der Technologie nichtthermischer Plasmen basieren [44]. Es handelt sich dabei um einen Gasentladungsreaktor zur Verringerung des Ausstoßes an Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden hauptsächlich während der Kaltstartphase eines Kraftfahrzeugs. Eine amerikanische Firma vertreibt schon kommerziell ein solches Produkt namens Corona Discharge Device [45].

Die Ursachen für die nach wie vor zu konstatierende Verzögerung der großtechnischen Realisierung der NTP-Technologie zur Abgasbehandlung beruhen auf zwei Problemfeldern:

1. einer unbefriedigenden energetischen Effizienz und
2. einer in der Regel nicht vollständigen Oxidation der Kohlenwasserstoffe, verbunden mit der Bildung von toxischen Nebenprodukten.

Die Betriebskosten nahezu aller Reinigungsverfahren für Schadstoffkonzentrationen, die nicht im autothermen Bereich einer Verbrennung liegen, werden von dem Energieaufwand bestimmt. Die eingebrachte spezifische Energie - häufig als Energiedichte (Quotient aus elektrischer Leistung (Wirkleistung)  $P$  und Volumenstrom des Gases  $\dot{V}$ ) definiert - für die Oxidation von Schadstoffen ist dabei hauptsächlich von der Art des Schadstoffes und dessen Konzentration, interessanterweise aber nicht von der Entladungsform abhängig. In zwei neueren Arbeiten [3, 4] konnte anhand der Reduktion von NO zu N<sub>2</sub> als Standardreaktion nachgewiesen werden, dass für so unterschiedliche Entladungsformen wie Korona-, Barrieren- (planparallel und koaxial) und Mikroentladung in einem Schütttschichtreaktor mit Pellets (Packed Bed Reactor)

aus ferroelektrischem Material selbst unter Verwendung verschiedener Spannungsquellen (gepulste und sinusförmige Spannung) der spezifische Energieeintrag in allen Reaktoren unter optimalen Betriebsbedingungen für einen bestimmten NO-Umsatz nahezu gleich ist (ca. 100 Ws/l oder ca. 240 eV pro NO-Molekül). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass mit den verschiedenen Entladungsformen, unabhängig von der konkreten geometrischen und stofflichen Realisierung, Grenzwerte der Energieausnutzung (Radikalausbeute) in der Gasphase erreicht, aber nicht überschritten werden können.

Für den spezifischen Energieaufwand findet man sehr widersprüchliche Angaben in der Literatur. Einerseits werden für einen 90%-igen Abbau unterschiedlicher Verbindungen im Labor (Konzentrationsbereich: 400 - 1000 ppmv) Werte zwischen 2 Wh/gC und 30 Wh/gC [46] angegeben, was einer adiabatischen Temperaturerhöhung des Gasstroms um 7 K bis 100 K entspricht [13, 20], wenn die gesamte eingebrachte Energie zur Aufheizung des Gasstroms verwendet würde. Andererseits findet man um den Faktor 10 bis 70 höhere Werte für den spezifischen Energieaufwand in Labor- [47 - 50] und Feldversuchen [51]. Letztere ergaben für einen 95%-igen Abbau von verschiedenen CVOCs einen spezifischen Energieaufwand zwischen 150 Ws/l und 6800 Ws/l. Dies entspräche einer adiabatischen Temperaturerhöhung von ca. 115 K bis 5200 K. Unter Abbau ist hierbei nicht die vollständige Mineralisierung der CVOCs, sondern ihre Umwandlung zu verstehen.

Als Konkurrenzverfahren zum NTP sind thermische und vor allem thermokatalytische Verfahren zu erwähnen. Thermokatalytische Verfahren arbeiten in einem Temperaturbereich von 250°C bis 700°C [52, 53]. Durch den Einsatz von Wärmetauschern gelingt es, die dem spezifischen Energieaufwand entsprechende adiabatische Temperaturerhöhung auf Werte unter 100 K zu verringern. Trotz des im Vergleich zu thermokatalytischen Verfahren hohen spezifischen Energiebedarfs wird in mehreren Veröffentlichungen [13, 18, 34] darauf hingewiesen, dass in Bezug auf die gesamten Betriebskosten nichtthermische Plasmareaktoren auf dem Gebiet der Abgasreinigung sehr effektiv arbeiten.

Neben der Problematik der energetischen Effizienz sind Lösungsansätze für das zweite Problemfeld - den unvollständigen Stoffumsatz im NTP - für die Einführung dieser Technologie im industriellen Maßstab von entscheidender Bedeutung [54].

Zusätzlich zu Stickoxiden und Ozon sind insbesondere organischen Nebenprodukte (vor allem chlorierte VOCs) und CO im 'gereinigten' Luftstrom nicht tolerierbar. Alle uns bekannten Arbeiten zur Oxidation von VOCs im NTP führen zu CO als einem der Hauptprodukte. Die Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> liegt nur zwischen 0,3 und 0,7 [25, 27, 28, 54]. Wenn z. B. bei der Oxidation von Toluol nur 10% seines Kohlenstoffs

als CO emittiert würden, entspräche dies formal einer Erhöhung der Toxizität des Luftstromes (gemessen an den MAK-Werten). Trotz großer thermodynamischer Triebkräfte gelingt es nicht, die Bildung von thermodynamisch nicht favorisierten Produkten einer VOC-Oxidation zu verhindern. Die Gründe dafür liegen in der Natur des NTP, nämlich in seinem Nichtgleichgewichtszustand. Die Form des Energieeintrags verhindert die Einstellung der der Reaktionstemperatur entsprechenden Gleichgewichte, die bei Umgebungstemperatur auf der Seite von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und HX liegen. Die Elektronen reagieren unselektiv mit allen Gasmolekülen. Hochenergetische Elektronen sind zum Beispiel in der Lage, durch Stoßionisation CO<sub>2</sub>-Moleküle zu CO und sogar zu elementarem Kohlenstoff zu reduzieren [17, 54]. Die Gasphasenchemie so entstehender reaktiver Radikale ist sehr unselektiv (N<sub>2</sub>-Aktivierung) und bietet wenige Möglichkeiten der Steuerung.

Kritisch ist die Entstehung von polymerartigen Belägen an den Reaktorinnenwänden als Reaktionsprodukte der Oxidation von Aromaten und CVOCs [24, 55, 56]. Eine ökotoxikologische Bewertung derartiger Polymerbeläge gestaltet sich auf Grund unvollständiger Bilanzen sowie fehlender qualitativer Analysen ebenso schwierig wie eine Abschätzung der Langzeitstabilität der Entladung und der mit der Beseitigung dieser Beläge verbundenen verfahrenstechnischen Probleme.

Besonders problematisch ist die Bildung stark toxischer Verbindungen wie Chlor, Phosgen, Chloressigsäuren und höherchlorierter organischer Nebenprodukte (z. B. chlorierte Dioxine und Furane) zu beurteilen, die bei der Oxidation von CVOCs im NTP entstehen können [25, 40, 51].

## **2.6 Innovative methodische Ansätze zur Effizienzsteigerung des Schadstoffabbaus im NTP**

Ausgehend vom derzeitigen Entwicklungsstand der NTP-Technologie erscheint nach meiner Einschätzung eine Abgasreinigung durch reine Gasphasenprozesse wenig aussichtsreich.

Die aktuelle Entwicklungsarbeit konzentriert sich auf die verfahrenstechnische Optimierung der NTP-Technologie. Dabei handelt es sich vor allem um eine Modifizierung von Geometrie und Material der Plasmareaktoren (Elektroden und Barrieren) sowie der Spannungsversorgung. Dieser traditionellen Vorgehensweise sind aber im Hinblick auf eine Effizienzerhöhung des Schadstoffabbaus im NTP auf Grund der im Kapitel 2.5 dargelegten Gründe offensichtlich Grenzen gesetzt. Parallel dazu verfolgt man deshalb hauptsächlich zwei Ansätze, die beide auf dem Einbringen von

Feststoffen in die Entladungszone basieren, sich aber in den Grundlagen und der Zielstellung sehr stark voneinander unterscheiden.

Der Einsatz verschiedenartiger Schüttungen führt:

1. im Fall von Materialien mit ferroelektrischen Eigenschaften zu einer Heterogenisierung des globalen elektrischen Feldes in eine Vielzahl lokaler elektrischer Felder mit extrem hohen Feldstärken und Feldgradienten mit dem Ziel einer Erhöhung der mittleren Elektronenenergie und
2. im Fall von Materialien mit katalytisch aktiven Zentren und großen spezifischen Oberflächen, unter Einbeziehung von den in der Gasphase vorhandenen reaktiven Spezies, zu heterogen katalysierten Reaktionen (Plasmakatalyse).

Der erste Weg bedeutet demzufolge, mittels der Veränderung plasmaphysikalischer Eigenschaften (Feldverstärkung) zu energiereicheren Elektronen und über deren Elementarprozesse zu höher-energetischen reaktiven Spezies zu gelangen. Dem Konzept der Plasmakatalyse dagegen liegt eine effektivere Ausnutzung der in ihrer Zahl limitierten reaktiven Spezies zu Grunde, wobei es auch hier zu einer Modifizierung des elektrischen Feldes kommt. Gemeinsam ist beiden Ansätzen, dass die Schüttung strömungstechnisch zu einer stärkeren radialen Durchmischung führt.

### 2.6.1 Feldverstärkung durch dielektrische Schüttungen

Dielektrische Schüttungen wirken wie punktuelle Barrieren. Nimmt man für die Schüttungskörner idealerweise eine Kugelform an und betrachtet aus Vereinfachungsgründen nur eine Kugel in einem homogenen Feld, so erhält man den in Abbildung 2.13 dargestellten qualitativen Verlauf der elektrischen Feldlinien.

Es kommt zu einer Feldabschwächung in der Kugel ( $E_D$ ) gegenüber der Gasphase ( $E_G$ ), da

$$E_D = \frac{3 \cdot \varepsilon_G \cdot E_G}{2 \cdot \varepsilon_G + \varepsilon_D} \quad (2.47)$$

und  $\varepsilon_D > \varepsilon_G$  gelten.

Entlang jedes einzelnen Weges in einem stationären Feld muss aber auf Grund von

$$\int \vec{E} \cdot d\vec{r} = U = \text{konst.} \quad (2.48)$$

eine Feldabschwächung durch eine Feldverstärkung an anderer Stelle wieder kompensiert werden. Dieser Effekt führt zu einer Feldverstärkung an den beiden Polen der Kugel, die in Richtung der Elektroden zeigen, so dass das lokale elektrische Feld das globale in seinem absoluten Betrag weit übertrifft. Abbildung 2.14 zeigt dies noch deutlicher für einen beispielhaft berechneten Feldverlauf mit einer ferroelektrischen Kugel in einem homogenen elektrischen Feld.

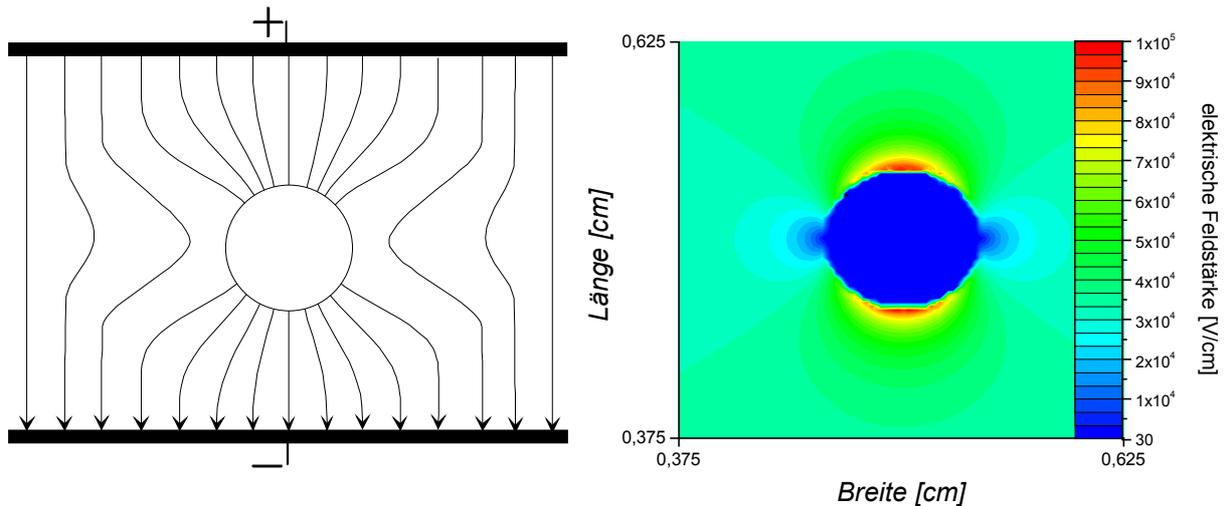


Abb. 2.13 u. 2.14: Schematischer Verlauf der elektrischen Feldlinien bei Anwesenheit einer dielektrischen Kugel im homogenen Feld (links) und Ausschnitt (0,25 x 0,25 cm) aus einem berechneten elektrischen Feld ( $E = 3 \times 10^4$  V/cm,  $d_S = 1$  cm) um eine BaTiO<sub>3</sub>-Kugel ( $d = 1$  mm,  $\epsilon_r = 3000$ ) in einem Plattenkondensator (rechts)

Die an einer Kugel aufgezeigten Feldverläufe sind prinzipiell auch in einer Kugelschüttung zu erwarten. In jeder einzelnen Kugel wird das elektrische Feld abgeschwächt und an den beiden Polen wieder verstärkt [17]. Dies bedeutet wiederum, dass der Hauptteil der äußeren Spannung im Lückenvolumen zwischen den Körnern abfällt. Die Tatsache, dass das äußere elektrische Feld eine relative Verschiebung der entgegengesetzt geladenen ionischen Untergitter der Ferro- oder Dielektrika verursacht, ist die mikroskopische Erklärung für die Polarisierung der Schüttungskörner (Abb. 2.15 a) und die Feldabschwächung im Korninneren. Da sich die Schüttungskörner in aller Regel berühren, finden zumindest die ersten Entladungen in der Nähe des Minimums der PASCHEN-Kurve (Abb. 2.15 b) für Luft statt. Die Entladungen zwischen zwei sich berührenden Körnern werden demzufolge nicht direkt am Berührungspunkt initiiert, sondern an ausgewählten Punkten der Schüttungskörner, deren Entfernung genau der Spaltweite entspricht, die für das Minimum der PASCHEN-Kurve ( $d_{s,min} = 0,8 \mu\text{m}$ ) charakteristisch ist (Abb. 2.15 b). Die Initialspannung für das Auslösen von lokalen Mikroentladungen wird daher im Vergleich zum homogenen Gasphasenplasma schon bei viel kleineren Betriebsspannungen erreicht.

Der Effekt der Feldverstärkung wird durch die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums  $\epsilon_D$ , (Gl. 2.47) und die Form der Schüttungskörner beeinflusst. Mit dem Ziel der Realisierung einer besonders intensiven Feldverstärkung werden auf Grund sehr hoher Dielektrizitätskonstanten überwiegend ferroelektrische Schüttungen (z. B. BaTiO<sub>3</sub> mit  $\epsilon_r = 1000 - 9000$ ) eingesetzt. Um diesen Effekt noch zu unterstützen, verwendet man sehr häufig gebrochene Körner dieser Materialien. An spitzen Ecken und Kan-

ten erfolgt eine Bündelung der Feldlinien, so dass man auch von einer geometrischen Feldverstärkung spricht.

Zu bedenken ist aber, dass der Einsatz von ferro- bzw. dielektrischen Schüttungen in der Entladungszone zu einer Erwärmung derselben führen kann. Mit zunehmenden

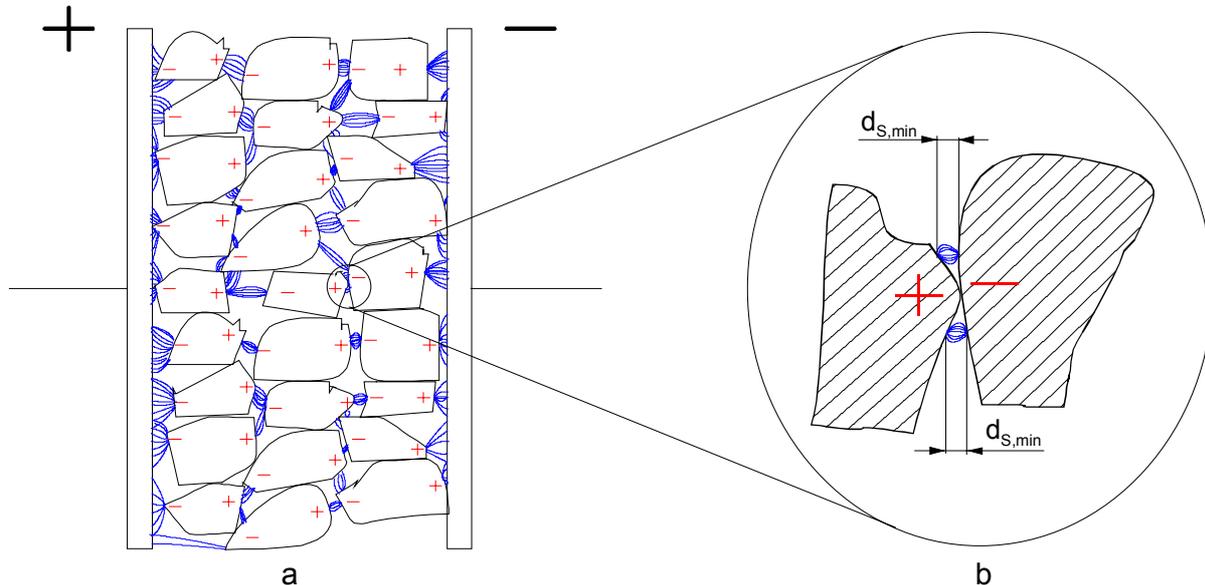


Abb. 2.15: a: Feldlinienverlauf mit ferroelektrischer Schüttung zwischen den Elektroden  
b: Entladungsgeschehen zwischen zwei Körnern

Frequenzen können die ‚Elementardipole‘ nicht mehr dem äußeren elektrischen Feld folgen. Es kommt zu einer Phasenverschiebung  $\delta$  zwischen Anregung und Orientierung, welche sich durch eine komplexe Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon_D = \varepsilon'_D - i \cdot \varepsilon''_D \quad (2.49)$$

beschreiben lässt, wobei der Imaginärteil  $\varepsilon''_D$  die Abweichung zwischen dem idealen Zustand und dem realen dielektrischen Verhalten beschreibt. Der Verlustwinkel  $\delta$  berechnet sich wie folgt:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_D}{\varepsilon'_D}. \quad (2.50)$$

Etwas anschaulicher kann man diese Phasenverschiebung auch mit ‚dielektrischen Reibungsverlusten‘ beschreiben. Die dielektrischen Verluste sind denen eines ohmschen Widerstandes ähnlich, da sie auch zu einer Erwärmung führen. Im Gegensatz zu diesem sind sie aber zusätzlich frequenzabhängig. Die dielektrische Verlustleistung  $P_V$ , bezogen auf das Reaktorvolumen  $V$ , ist

$$\frac{P_V}{V} = \omega \cdot \varepsilon''_D \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2, \quad (2.51)$$

wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum sind. Für eine Abschätzung der dielektrischen Verluste müssten die Frequenz des äußeren

Feldes und die Frequenz der Mikroentladungen berücksichtigt werden. Für  $E$  würde das elektrische Feld im Schüttungskorn eingesetzt. Dieses Feld ist aber auf Grund der Mikroentladungen und der Netzspannungsfrequenz nicht konstant. Da ein Großteil der Parameter unbekannt und nur sehr schwer bestimmbar ist, wäre eine Abschätzung der dielektrischen Verlustleistung mit sehr großen Unsicherheiten verbunden und damit noch nicht in befriedigendem Maße möglich.

Der Einsatz ferroelektrischer Schüttungen könnte zwei positive Effekte nach sich ziehen:

1. Durch eine Feldverstärkung zwischen den Schüttungskörnern bei gleichzeitiger Verringerung der Schlagweite ( $d_{s,min}$ ) und unter Berücksichtigung des pulsierenden Charakters der Entladung im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung erreicht man eine höhere mittlere Elektronenenergie. Bei höheren mittleren Elektronenenergien erhält man eine andere Zusammensetzung der aus den Elementarprozessen hervorgegangenen reaktiven Spezies (Abb. 2.10). Diese könnten wiederum durch eine gesteigerte Reaktivität höhere Ausbeuten an  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und eine energetisch effizientere Oxidation ermöglichen.
2. Die Erhöhung der Anzahl der Mikroentladungen (aktive Zonen) zwischen den ferroelektrischen Körnern bei gleichzeitiger Verringerung des Anteils an passiven Zonen im Vergleich zum homogenen Gasphasenplasma führt zu einer effektiveren Erzeugung und Ausnutzung reaktiver Spezies.

Der Einsatz von dielektrischen, insbesondere ferroelektrischen, Schüttungen im NTP wurde in der Literatur schon mehrmals beschrieben [3, 28, 48, 55, 57, 58] und bereits im Technikums- bzw. Feldmaßstab realisiert [51, 59]. Als Motivation für den Einsatz von Ferroelektrika in der Entladungszone wird in den meisten Veröffentlichungen eine Feldverstärkung (Faktor 10 bis 250) [60] zwischen den Körnern genannt. Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse von Umsatzversuchen mit ferroelektrischer Schüttung könnten jedoch widersprüchlicher nicht sein. Während für den Abbau von Toluol und n-Heptan mittels ferroelektrischer Schüttung eine erhebliche Effizienzsteigerung gemessen werden konnte [61], war dies in einer anderen Veröffentlichung [48] nur für Benzol der Fall, wogegen für eine Reihe anderer VOCs und CVOCs keine Verbesserung (Toluol, Xylol und Methylenchlorid) bzw. sogar eine Verschlechterung (p-Cumol und Diethylether) im Vergleich zum Abbau dieser organischen Verbindungen in einem homogenen Gasphasenplasma eintrat. In einer dritten Studie [60] konnte durch den Einsatz dielektrischer Schüttungen die Raum-Zeit-Ausbeute beim Abbau von Trichlor- und Perchlorethan um den Faktor 5 gesteigert werden. Die Interpretation dieser Ergebnisse ist insgesamt sehr ungenügend und steht oft im Widerspruch zu den postulierten Effekten der Feldverstärkung.

## 2.6.2 Katalyse

Ein zu dem Einsatz von ferroelektrischen Schüttungen ergänzender Ansatz besteht in der optimalen Ausnutzung der zahlenmäßig limitierten reaktiven Spezies [3, 4] durch Plasmakatalyse.

Katalysatoren können nach OSTWALD [62] folgendermaßen charakterisiert werden: "Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert." Liegen Katalysator und Reaktanden im gleichen Aggregatzustand vor, so spricht man von homogener Katalyse, bei unterschiedlichen Aggregatzuständen nennt man eine katalytisch geförderte Reaktion heterogen katalysiert. Eine Ausnahme ist die enzymatische Katalyse, da Enzyme weder homogene noch heterogene Gebilde darstellen. Sie bildet daher eine eigene Kategorie [63]. Das fundamentale Prinzip jeglicher Katalyse besteht darin, die Aktivierungsenergie einer Reaktion herabzusetzen.

Für den Ablauf einer heterogen katalysierten Reaktion sind folgende physikalischen und chemischen Prozesse notwendig:

- a) Diffusion der Reaktanden zur äußeren Oberfläche des Katalysators (äußere Diffusion),
- b) Diffusion zur inneren Oberfläche des Katalysators (innere Diffusion),
- c) Adsorption des/der Reaktanden an der Oberfläche,
- d) Oberflächenreaktion,
- e) Desorption der Produkte,
- f) Diffusion der Produkte durch die Poren zur äußeren Oberfläche des Katalysator-korns und
- g) Diffusion in die umgebende Gasphase.

Zur kinetischen Beschreibung des Ablaufes der Reaktion müssen zunächst alle Teilschritte berücksichtigt werden.

### a) *Äußere Diffusion*

In der näheren Umgebung eines von dem fluiden Medium umströmten Katalysator-korns (Zwischenkornvolumen) bildet sich eine laminare Grenzschicht aus, die nur durch eine starke Turbulenz zerstört werden kann. Die Charakteristik der Grenzschicht bestimmt maßgeblich den Massetransport an die äußere Oberfläche, welcher entweder konvektiv oder durch Normaldiffusion stattfindet.

Der konvektive Massetransport hängt maßgeblich von der Dicke der Grenzschicht ab. Die Dicke der Grenzschicht wird von der Strömungsart bestimmt, welche durch die REYNOLDS-Zahl charakterisiert wird:

$$Re = \frac{d_K \cdot G}{\eta} \quad (2.52)$$

Die Variablen  $d_K$ ,  $G$  und  $\eta$  sind der Korndurchmesser, die Massengeschwindigkeit der Gase pro Querschnitt des Katalysatorbettes und die dynamische Viskosität. Die Längs- oder Rückvermischung entlang der Reaktorachse kann bei  $Re > 2$  ausgeschlossen werden. Um die Ausbildung eines ausgeprägten Strömungsprofils zu vermeiden, sollte das Verhältnis aus Reaktordurchmesser und Korndurchmesser  $\frac{d_R}{d_K} > 30$  sein [63].

Der Massentransport durch die Grenzschicht ist hingegen immer ein Prozess der Normaldiffusion. Für den Diffusionskoeffizienten  $D$  erhält man nach Herleitung aus der kinetischen Gastheorie:

$$D = \frac{1}{3} \cdot u \cdot \lambda \quad (2.53)$$

Die Variable  $u$  ist die mittlere Molekülgeschwindigkeit und  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle.

In aller Regel arbeitet man aber mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$

$$D_{eff} = \frac{D \cdot \varepsilon^*}{\tau_K} \quad (2.54)$$

in dessen Gleichung die Geometrie der porösen Stoffe durch die Porosität  $\varepsilon^*$  und die Tortuosität (Krümmungsfaktor)  $\tau_K$  Berücksichtigung findet.

#### b) Innere Diffusion

Bei den meisten Katalysatoren wird die innere Diffusion durch die KNUDSEN-Diffusion bestimmt. Die mittlere freie Weglänge ist im Vergleich zum Porendurchmesser groß, so dass ein Molekül häufiger mit der Porenwand kollidiert als mit anderen Gasmolekülen. Nur in Ausnahmefällen (hoher Druck und Porendurchmesser  $> 1 \mu\text{m}$ ) ist die Normaldiffusion charakteristisch.

Der KNUDSEN-Diffusionskoeffizient kann analog zur Gleichung (2.53) berechnet werden:

$$D_K = \frac{1}{3} \cdot u \cdot \bar{d}_P \quad (2.55)$$

wobei statt der mittleren freien Weglänge der mittlere Durchmesser der Poren  $\bar{d}_P$  eingesetzt wird. Nach Einsetzen des aus der kinetischen Gastheorie für  $u$  bekannten Wertes ergibt sich:

$$D_K = \frac{\bar{d}_P}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot RT}{\pi \cdot M}} \quad (2.56)$$

Die Variablen  $R$ ,  $T$  und  $M$  entsprechen der universellen Gaskonstante, der Gastemperatur und der molaren Masse der betrachteten Gaskomponente. Nach Einsetzen

von  $D_K$  in die Gleichung (2.54) erhält man den effektiven KNUDSEN-Diffusionskoeffizienten  $D_{K,eff}$ .

Ergibt sich ein Konzentrationsgefälle innerhalb der adsorbierten Phase, so kann dies durch Oberflächendiffusion verringert werden.

#### c) *Adsorption an der inneren Oberfläche*

Jede heterogen katalysierte Reaktion setzt zumindest die Adsorption eines Reaktionspartners voraus, da die Reaktion in der adsorbierten Phase stattfindet. Die Adsorption ist in aller Regel ein spontan stattfindender Prozess.

Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen Physisorption und Chemisorption, obwohl der Übergang zwischen beiden fließend ist. Sind die Oberfläche des Katalysators und die zu sorbierende Substanz unpolar, so können nur Dispersions- und Repulsionskräfte (Physisorption) für die Sorption verantwortlich sein. Die Chemisorption basiert auf der Wirkung von Valenzkräften.

#### d) *Oberflächenreaktion*

Die Oxidation von VOCs an einer Katalysatoroberfläche stellt eine bimolekulare Reaktion nach dem Schema



dar.

Es gibt prinzipiell zwei verschiedene Reaktionswege. Der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus beschreibt die Reaktion zweier an benachbarten Zentren adsorbierter Moleküle A und B.

Die Reaktion eines adsorbierten Moleküls A mit einem aus der Gasphase auftretenden Molekül B wird mittels des RIDEAL-ELEY-Mechanismus erklärt.

Die Prozesse der *Desorption* bis zur *Diffusion der Reaktionsprodukte in die umgebende Gasphase* (e) bis g)) laufen prinzipiell nach den gleichen Gesetzen ab, wie die der Diffusion und Adsorption der Ausgangsstoffe an der Katalysatoroberfläche.

Relativ einfach ist es noch, wenn nur ein Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist (LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus, RIDEAL-ELEY-Mechanismus). Die meisten heterogenen Reaktionen sind auf Grund der Berücksichtigung von sowohl reaktionsbedingten als auch von diffusions-, adsorptions- und desorptionsbedingten Einflüssen auf die Kinetik in ihrem Ablauf sehr komplex, so dass die Anwendung allgemeiner Theorien in vielen Fällen nicht befriedigend möglich ist.

### 2.6.3 Plasmakatalyse

Plasmakatalyse beschreibt die durch die Zugabe eines Fremdstoffes zum plasma-chemischen Reaktionssystem oder durch die Veränderung der Phasengrenzfläche in der Entladungszone auftretende „Sensibilisierung“ [9] von Volumen- bzw. Oberflächenreaktionen. Ziele dieser Sensibilisierung sind eine erhöhte Raum-Zeit- und Energieausbeute bzw. eine größere Produktselektivität. Es erhebt sich zwangsläufig die Frage, wieweit eine derartige Übernahme von bereits definierten Begriffen aus der Chemie wie dem der Katalyse berechtigt ist. Die Definition der Plasmakatalyse nimmt im Gegensatz zur traditionellen Katalyse nicht explizit Bezug auf die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern beruht auf einer erhöhten Produktausbeute. Welche Prozesse dabei eine Rolle spielen, insbesondere, ob die Reaktionsgeschwindigkeit eine Änderung erfährt, wird bei der Definition der Plasmakatalyse nicht berücksichtigt. Je nachdem, ob Katalysator und Plasmasystem als eine einheitliche Phase oder als verschiedene Phasen vorliegen, unterscheiden man auch hier zwischen „homogener“ und „heterogener“ Plasmakatalyse [9]. Über die genauen Prozesse, die bei der heterogenen Plasmakatalyse eine Rolle spielen, ist nur sehr wenig bekannt. Da als Folge des Elektronenbeschusses der Oberfläche von einer negativen Ladung derselben ausgegangen wird, könnten positive Reaktanden sich bevorzugt an der Oberfläche anlagern [6]. Demzufolge käme ionischen Reaktionen eine erheblich größere Bedeutung zu.

Der Grundgedanke der Plasmakatalyse besteht darin, mögliche Synergieeffekte von NTP und heterogener Katalyse auszunutzen (Abb. 2.16). Dafür ist es notwendig, den Katalysator direkt in der Entladungszone des NTP einzusetzen und nicht 'nur' eine katalytische Nachbehandlung der Plasmareaktorabgase zu betreiben. Die vermuteten Synergieeffekte könnten auf der Kombination der nachfolgend genannten Eigenschaften von Katalysatoren mit denen des NTP beruhen:

1. Durch die Existenz von stärkeren Oxidationsmitteln als  $O_2$  im Plasma (z. B.  $O_3$ , O-Ionen und Radikale) gelingt die Umsetzung schon bei niedrigen Temperaturen [64, 65]. Dies konnte bereits industriell am Beispiel der oxidativen Zerstörung von Dioxinen im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen nach vorheriger Adsorption erprobt werden (z. B. DeDIOX-Verfahren der Degussa AG mit  $H_2O_2$  bei 80 - 120°C [66]).
2. Im NTP herrschen niedrige Temperaturen, die im Vergleich zu thermokatalytischen Prozessen das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht in Richtung Adsorption verschieben (hohe Katalysatorbelegung).

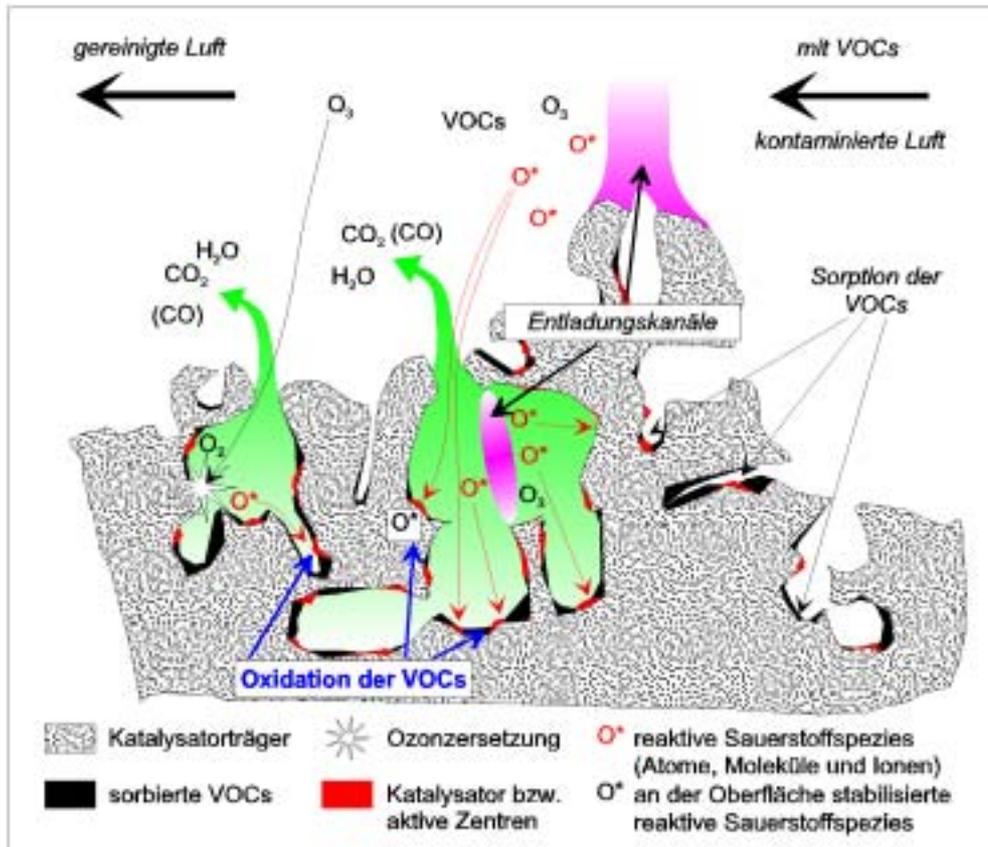


Abb. 2.16 Schematische Darstellung der Prozesse an katalytisch aktiven Schüttungen in der Entladungszone des nichtthermischen Plasmen

- Organische Substanzen werden viel stärker adsorbiert als die inerten, im großen Überschuss vorliegenden Gase Stickstoff und Sauerstoff, wodurch sich das Mengenverhältnis  $n_{VOC} : n_{Luft}$  an der Katalysatoroberfläche um mehrere Größenordnungen erhöht. Wenn es gelingt, die reaktiven Oxidationsmittel überwiegend für Oberflächenreaktionen zu nutzen, könnte die Konkurrenz zwischen unerwünschten Reaktionen im Gasraum ( $O_3$ - und  $NO_x$ -Bildung) und erwünschten Reaktionen mit den Schadstoffen (VOC-Oxidation) zugunsten letzterer beeinflusst werden. Zudem bleiben organische Zwischenprodukte bevorzugt sorbiert, so dass weniger Produkte einer unvollständigen Oxidation emittiert werden sollten. Wie in Abbildung 2.16 dargestellt, könnte ein Teil der kurzlebigen reaktiven Sauerstoffspezies trotz der sehr geringen Lebensdauer (wenige Nanosekunden in der Gasphase) [1] direkt zu den an der Katalysatoroberfläche sorbierten VOCs gelangen, um diese dort zu oxidieren. Wahrscheinlicher ist jedoch eine Stabilisierung derartiger Spezies an der Oberfläche des Katalysators bzw. des Katalysatorträgers, wodurch eine Oberflächendiffusion zu den sorbierten Schadstoffen möglich würde. Das Resultat wäre wiederum eine Oxidation der organischen Schadstoffe.

4. Das im NTP erzeugte Ozon und andere langlebige reaktive Spezies können in-situ zerstört und ihr Oxidationspotenzial sinnvoll genutzt werden (Abb. 2.16).
5. Energiereiche Strahlung und Elektronenbeschuss können auch zur Bildung neuer katalytisch aktiver Zentren (z. B. an Silicagel und Zeolithen) führen [67, 68]. Dies eröffnet in Verbindung mit den im Kapitel 2.6.1 erläuterten Feldverstärkungseffekten prinzipiell auch die Möglichkeit der Bildung reaktiver Spezies im Porenraum (Abb. 2.16).

Die für diesen Zweck geeigneten Katalysatoren sollen eine große innere Oberfläche und die Fähigkeit besitzen,  $O_3$  zu zerstören und die dabei freigesetzten sowie die im Plasma vorhandenen reaktiven Sauerstoffspezies zur Oxidation mit VOCs und CO zu nutzen. Als Oxidationskatalysatoren kommen in der Industrie vor allem einige Übergangsmetalle (z. B. Pt) und halbleitende Metalloxide (z. B.  $MnO_2$ , NiO,  $V_2O_5$ ) zur Anwendung. Aus Kostengründen und wegen der geringeren Anfälligkeit gegen Vergiftung sind bei gleicher Eignung oxidische Katalysatoren vorzuziehen.

Allerdings sollten die Probleme und Risiken, die das Plasmakatalyse-Konzept in sich birgt, nicht unterschätzt werden. Bisher sind nur wenige Publikationen bekannt [44, 60, 69, 70], die sich mit der Oxidation von VOCs und CO im NTP befassen. Im ungünstigsten Fall ist das Porenvolumen weder nutzbar für Entladungsprozesse noch zugänglich für kurzlebige reaktive Spezies. Hinzu kommt, dass das Einbringen von Feststoffen in das NTP das Entladungs- und Reaktionsgeschehen drastisch verändert und eine quantitative Untersuchung erschwert.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Versuchsaufbau und Gasflusssystem

Die Versuchsanlage bestand aus der Gasversorgung, der Energieversorgung, der Reaktoreinheit (NTP), den Messgeräten zur Gasanalyse und der Wirkleistungsmessung (Abb. 3.1).

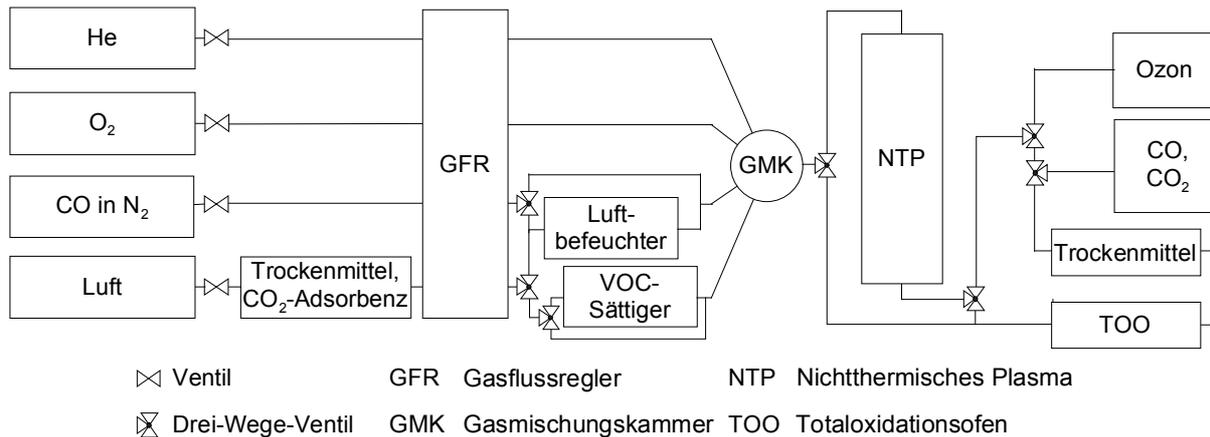


Abb. 3.1: Fließschema der Versuchsanlage (ohne Energieversorgung und Wirkleistungsmessung)

Die Gasdosierung setzte sich aus den einzelnen Druckgasflaschen, den Gasflussreglern (GFR) und der Gasmischungskammer (GKM) zusammen. Mit Ausnahme von einigen Versuchen, bei denen ein He/O<sub>2</sub>-Gemisch (80/20) verwendet wurde, kam Pressluft zur Anwendung.

Die Pressluft wurde zunächst über verschiedene Filtermedien geleitet:

- Aktivkohle (Adsorption organischer Bestandteile aus Pumpenölen),
- CaCl<sub>2</sub> (Trockenmittel zum Entfeuchten der Luft) und
- NaOH auf Träger (Sorption des Luft-CO<sub>2</sub>-Anteils und zusätzliche Entfeuchtung).

Die Herstellung eines Gasstroms mit definierter VOC-Konzentration erfolgte mittels der Sättigungsmethode. Dazu wurde die Testsubstanz zusammen mit Quarzsand in ein U-Rohr gegeben und Luft hindurchgeleitet. Durch die Thermostatisierung ( $\pm 0,2$  K) der VOC-Quarzsandmischung ließen sich genau definierte VOC-Konzentrationen im Gasstrom einstellen. Diese Konzentrationen können mit Hilfe der ANTOINE-Gleichung

$$\lg p_i = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (3.1)$$

berechnet werden. Die Variablen  $A$ ,  $B$  und  $C$  sind stoffspezifische Konstanten, die nur für einen bestimmten Temperaturbereich gültig sind.

Der mit der Testsubstanz gesättigte Gasstrom wird mit einem unbeladenen Luftstrom gemischt. Dadurch werden einerseits Kondensationseffekte verhindert, andererseits ermöglicht die Variation des Verhältnisses der beiden Volumenströme die Einstellung von Konzentrationen innerhalb eines großen Bereiches. Durch eine einfache Verhältnisgleichung mit dem aus Gleichung 3.1 erhaltenen Partialdruck und dem Gesamtdruck errechnet sich die Volumenkonzentration der dosierten VOCs.

Zur Vermeidung von Sorptionsprozessen wurden die Leitungen (inklusive des Reaktors), die von dem beladenen Gas durchströmt wurden, auf 40 - 50°C beheizt. Die Leitung vom VOC-Sättiger bis zur Gasmischkammer wurde so kurz wie möglich gestaltet. Vor und direkt nach dem Plasmareaktor befanden sich zwei T-Stücke mit Septumverschluss, an denen der Gasstrom mit Gasspritzen beprobt werden konnte. Die Hochspannungsquelle COM-UFZ (Fa. ANSEROS) stellte eine variabel einstellbare gepulste Spannung im Bereich von 6 - 30 kV mit einer Pulsbreite von ca. 11  $\mu$ s zur Verfügung. Die Pulswiederholfrequenzen konnten zwischen 50 - 2000 Hz gewählt werden. Als zweite Quelle diente das Hochspannungsgerät WGT-301 (Fa. HCK Messzubehör GmbH) mit sinusförmiger (50 Hz) Wechselspannung. Im Fließbild (Abb. 3.1) ist die Anordnung der einzelnen Komponenten (außer der Energieversorgung) schematisch dargestellt.

Die Gasanalyseinheit umfasste zwei Messgeräte, an denen wahlweise die Konzentrationen von CO<sub>2</sub>, CO (Multor 610, Fa. МАИНАК) und O<sub>3</sub> (Ozomat, Fa. ANSEROS) gemessen werden konnten. Zusätzlich konnte zwischen Reaktorausgang und Gasanalyseinheit ein Totaloxidationsofen (TOO) geschaltet werden. Als Energieversorgung standen zwei verschiedene Hochspannungsquellen zur Verfügung.

Für die vollständige Oxidation aller organischen Substanzen und CO zu CO<sub>2</sub> diente der TOO. Dieser enthielt eine katalytisch aktive CuO-Schüttung, die auf eine Temperatur von 750°C eingestellt war. Dem TOO nachgeschaltet war eine Trocknungsstufe (CaCl<sub>2</sub>), um die IR-Sensoren vor der durch die Totaloxidation erhöhten Luftfeuchte zu schützen.

Zur experimentellen Bestimmung der Gesamtkohlenkonzentration  $c_{C,ges}$  ohne Plasma und damit auch der VOC-Konzentration im Gasstrom konnte der Volumenstrom durch ein noch vor dem Reaktoreingang befindliches Drei-Wege-Ventil direkt zum TOO geleitet werden (*Variante 1*, Abb. 3.2). Die Messung von  $c_{C,ges}$  im Gas bei Betrieb des Plasmas (*Variante 2*) erfolgte, indem das erste Drei-Wege-Ventil auf Reaktordurchfluss gestellt und der den Reaktor verlassende Volumenstrom dem TOO zugeführt wurde.

Für die Bestimmung der CO-, CO<sub>2</sub>- und O<sub>3</sub>-Konzentrationen ( $c_{CO_2}$ ,  $c_{CO}$  und  $c_{O_3}$ ) im Plasma (*Variante 3*) wurde der Gasstrom nach Verlassen des Reaktors direkt in die

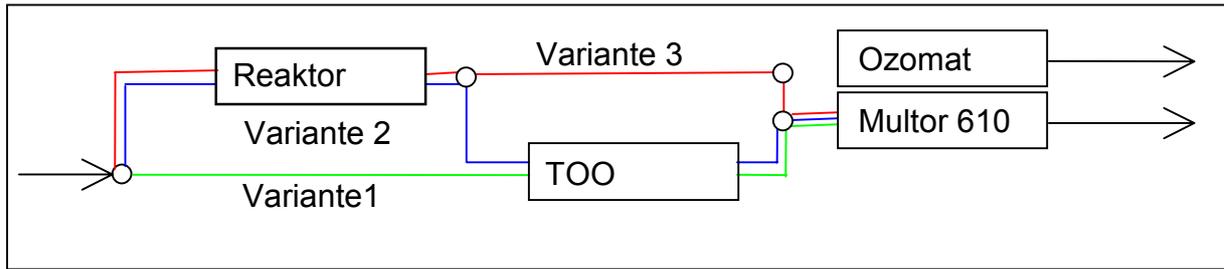


Abb. 3.2: Gasflussschaltungsvarianten für die Umsatzbestimmung

Gasanalysengeräte geleitet. Zur Datenaufzeichnung und Auswertung wurde das Softwareprogramm Medana for Message (Fa. DELPHIN SYSTEME) benutzt.

### 3.2 *Plasmareaktoren*

Es kamen fünf verschiedene Typen von Barrierenreaktoren (R1-R6) zur Anwendung. Die Mehrzahl der Untersuchungen wurde mit dem Glasbarrierenreaktor R1 durchgeführt (Abb. 3.3).

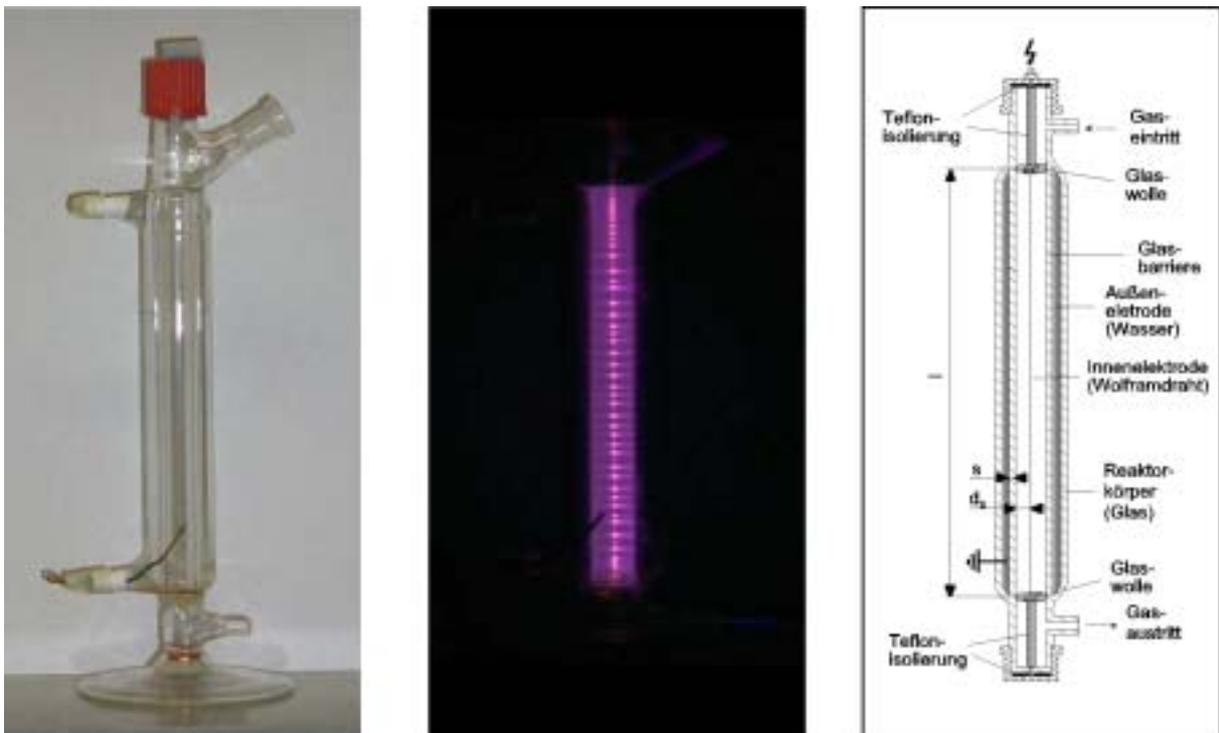


Abb. 3.3 Abbildung des Reaktors R1 und dessen typische Leuchterscheinungen im Plasmazustand sowie schematischer Aufbau der Glasbarrierenreaktoren R1 und R2

Als Innenelektrode fungierte ein zentral eingespannter Wolframdraht ( $\varnothing$  125  $\mu$ m). Die Außenelektrode wurde durch einen Wassermantel realisiert. Um Sorptionsprozesse zu vermeiden, waren alle Dichtungen aus Teflon. Der Wolframdraht wurde am

Gasein- und Gasaustritt durch Teflonschläuche isoliert, damit Entladungserscheinungen auf die eigentliche Plasmazone beschränkt blieben.

Die Reaktoren R3 bis R6 waren in ihrem Aufbau den Glasbarrierenreaktoren ähnlich (Abb. 3.4), aber in ihren Abmaßen wesentlich größer als die letzteren (Tab. 3.1).

Die Innenelektrode ( $\varnothing$  3 mm bzw. 5 mm) der Reaktoren R3 bis R6 war aus VA-Stahl gefertigt. In die Teflonscheiben (Boden und Deckel) ist eine große Anzahl kleiner Bohrungen eingebracht worden, so dass auch feinkörnige Schüttungen in der Entladungszone eingesetzt werden konnten.

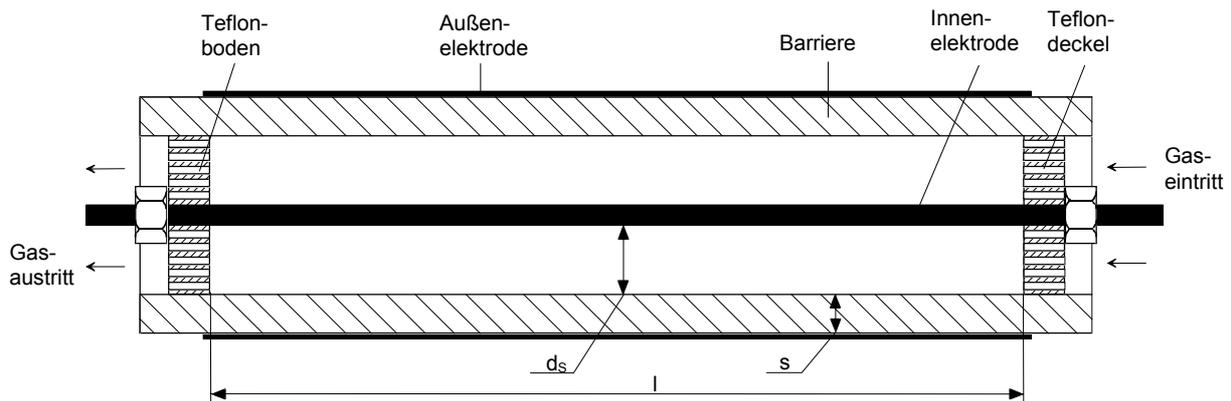


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau der Reaktoren R3 bis R6

Die Tabelle 3.1 gibt Auskunft über einige wichtige geometrische Größen der Reaktoren sowie über Stoffkonstanten der Barrierenmaterialien.

Tabelle 3.1: Wichtige geometrische Größen und Materialkonstanten der Plasmareaktoren

Reaktor	Spaltweite $d_s$ in mm	Länge der Entladungszone $l$ in mm	Barrierdicke $s$ in mm	Reaktorvolumen $V_R$ in ml	Barriermaterial	Dielektrizitätskonstante $\epsilon^a$	Verlustfaktor <sup>b</sup> $\tan \delta$ in $10^{-3}$
<b>R1</b>	5	110	0,5	9	Glas	5	30
<b>R2</b>	5	55	0,5	4,5	Glas	5	30
<b>R3</b>	8	430	7	119	Steatit	6	
<b>R4</b>	10	ca. 550	5	225	Glas	5	30
<b>R5</b>	14	ca. 320	7	267	$Al_2O_3$	9	2,5
<b>R6</b>	10	ca. 500	4	235	$TiO_2$	40 - 100	6,5 <sup>c</sup>

a Dielektrizitätskonstante bei einer Frequenz von 48 – 62 Hz (DIN VDE 0335 Teil3)

b Verlustfaktor bei einer Frequenz vom 48 – 62 Hz (DIN VDE 0335 Teil3)

c Verlustfaktor bei einer Frequenz vom 1 kHz (DIN VDE 0335 Teil3)

Die Reaktoren R3 bis R6 wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Säuberlich (ehem. am Institut für Verfahrenstechnik an der Martin-Luther-Universität (MLU) Halle-Wittenberg, jetzt an der Fachhochschule Merseburg) zur Verfügung gestellt.

### 3.3 Testsubstanzen, technische Gase und andere Materialien

Als Vertreter der VOCs wurden Phenol (MERCK, redestilliert, >99,8%), Toluol, Methyltertiärbutylether (MTBE), Aceton, n-Hexan (alle MERCK, p.a.) und eine Knoblauchessenz (Partnerfirma von UMWELT NORD) verwendet. Die Präparierung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Schüttungen erfolgte mit den drei schwerflüchtigen organischen Verbindungen Carbowax 400 (CW, Poly[ethylen glycol], Molmasse 400 g/mol, VARIAN AEROGRAPH, p.a.), n-Eicosan (Eic) und p-Terphenyl (TPh, beide MERCK, p.a.).

Für fast alle Untersuchungen wurde Pressluft als Trägergas verwendet, welche durch Aktivkohle, CaCl<sub>2</sub> und NaOH auf Träger (alle MERCK) gereinigt wurde. Als Katalysator im TOO kam CuO (MERCK, p.a.) zum Einsatz. In einigen Versuchen wurde der Luftstickstoff durch Helium (LINDE, 5.0) substituiert und das Helium mit reinem Sauerstoff (Linde, 2.6) gemischt. Im Rahmen der Untersuchung zur katalytisch unterstützten CO-Oxidation im NTP fand ein Kalibriergas (Linde, 400 ppmv CO in N<sub>2</sub>, 6.0) Anwendung. Dieses Kalibriergas wurde mit reinem Sauerstoff in einem N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnis von 3,76 gemischt, was CO-kontaminierte Luft simulieren sollte. Die Beladung der Proben in den EPR-Röhrchen erfolgte mittels 1 l-Druckdosen (LINDE). Mit Ausnahme von Sauerstoff (4.5) kamen im Rahmen der EPR-Messungen Gase (He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und 4 Vol-% CO in N<sub>2</sub>) mit dem Reinheitsgrad 5.0 zum Einsatz.

### 3.4 Schüttungsmaterialien

Sechs verschiedene Reaktorschüttungen wurden verwendet (Tab. 3.2).

Tab. 3.2: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Schüttungen

Material	Porosität <sup>a</sup>	Stoffdichte in g/cm <sup>3</sup>	rel. Dielektrizitätskonstante	mittlere Porendurchmesser in nm	Partikelgröße in µm	BET-Fläche in m <sup>2</sup> /g
BaTiO <sub>3</sub>	0,5	5,7	3000	n.b.	1 - 1.6 mm	< 0,01
PbZrO <sub>3</sub> - PbTiO <sub>3</sub>	0,47	7,8	2000	n.b.	5 mm	< 0,02
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	4,0	13	7,3 <sup>b</sup>	62 ... 200 (72%)	133
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	4,0	13	n.b.	44 ... 149 (99%)	0,26
SilGel	0,8	2,6	5	10,6 <sup>b</sup>	200 ... 500 (99%)	372
Quarz	0,6	2,6	5	n.b.	200 ... 600 (60%)	0,4

*a* Bestimmung der Porosität durch gravimetrische Messungen (unter Berücksichtigung des Mikroporenvolumens in den Partikeln)

*b* Bestimmung mit Hilfe der Adsorptions-Desorptionscharakteristik des flüssigen Stickstoffs während der BET-Analyse

Im Rahmen der Untersuchungen zur Erhöhung der mittleren Elektronenenergie dienten Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) und PK 51, eine Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik ( $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ) (beide Fa. MARCO), als ferroelektrische Versuchsschüttungen. Die Untersuchungen zur Plasmakatalyse erfolgten mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (MERCK, > 99,9%),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ALDRICH, > 99%), Silicagel (SilGel, MERCK, > 99,95%) und Quarz (MERCK, p.a.). Die spezifischen Oberflächen und die durchschnittlichen Porendurchmesser der Schüttungen wurden mit der BET-Methode bzw. der Methode von BARRETT-JOYNER-HALENDER (Kap. 3.6.1) bestimmt. Die Eigenschaften der Schüttungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

### **3.5 Präparation der Schüttungsmaterialien**

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schüttungen wurde alternativ mit Carbowax 400 (CW), n-Eicosan (Eic) oder p-Terphenyl (TPh) beladen. Die  $\text{SiO}_2$ -Schüttungen wurden nur mit n-Eicosan präpariert. Das Verfahren der Beladung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  umfasste folgende Schritte:

Für CW auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

- Auflösen des CW (300 mg) in Wasser (50 ml) und Erhitzen des Gemisches am Rückfluss für ca. 2 h,
- Homogenisieren des CW-Wasser-Gemisches mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (30 g) im Rotationsverdampfer bei 90 - 100°C (2 h) und Abdampfen des Wassers mittels einer Vakuumpumpe.

Für Eic und TPh auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

- Lösen des Eic (200 mg) bzw. des TPh (200 mg) in Hexan (40 ml) bzw. in Dichlormethan (40 ml),
- Homogenisieren der Lösungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (je 20 mg) im Rotationsverdampfer bei ca. 40°C (2 h) und anschließendes Eindampfen der Suspension.

Für Eic auf  $\text{SiO}_2$ :

- Lösen des Eic (300 mg) in Hexan (40 ml),
- Homogenisieren der Lösungen mit  $\text{SiO}_2$  (je 30 g) im Rotationsverdampfer bei ca. 40°C (2 h) und anschließendes Eindampfen der Suspension.

Die mit dem Kohlenstoffanalysator (Kap. 3.6.2) bestimmten Kohlenstoffgehalte der KW-beladenen Schüttungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tab. 3.3: Kohlenstoffgehalt der mit den organischen Verbindungen präparierten Schüttungen

Schüttung	Kohlenstoffgehalt <sup>a</sup> in Ma-%	Kohlenwasserstoffgehalt <sup>b</sup> in Ma-%	Oberflächenbedeckung <sup>c</sup> Anzahl an Monolagen
CW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39	0,76	0,15
CW/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,68	68
Eic/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	1,06	0,24
Eic/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	0,95	112
TPh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	0,71	0,14
TPh/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77	0,82	84
Eic/SilGel	0,84	0,99	0,08
Eic/Quarz	0,79	0,93	70

a Bestimmung mit Hilfe des Kohlenstoffanalysators

b auf der Basis der C-Gehalte für die jeweiligen Substanzen (CW, Eic und TPh) berechnet

c Verhältnis der flachen Oberfläche der dispers verteilten organischen Moleküle (berechnet über Bindungslängen) zur BET-Oberfläche der Trägermaterialien

### 3.6 Analysenmethoden

#### 3.6.1 BET-Analyse

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen der verwendeten Reaktorschüttungen erfolgte an einem ASAP 2000 (Fa. MICROMERITICS) der MLU Halle-Wittenberg und an einem Gemini-2370 (Fa. MICROMERITICS) der Sektion Hydrogeologie des UFZ mittels Stickstoff-Adsorption und -Desorption bei 77 K nach der BET-Methode. Die Porenradien-Verteilung für einige poröse Schüttungsmaterialien wurde an dem ASAP 2000 ermittelt. Die Berechnung der Porengrößen wurde mittels einer computergestützten Auswertung am ASAP 2000 nach der Methode von BARRETT-JOYNER-HALENDER (BJH) [71] durchgeführt.

#### 3.6.2 Kohlenstoffbestimmung

Die Bestimmung der Kohlenstoffgehalte der Schüttungen erfolgte mit dem Kohlenstoffanalysator C-MAT 5500 (Fa. STRÖHLEIN). Die Proben wurden in Porzellanschiffchen in dem IR-Ofen des C-MAT 5500 in Sauerstoffatmosphäre auf 900°C aufgeheizt (im Flashmodus). Der gesamte organische Kohlenstoff (OC) (Oxidations- und Desorptionsprodukte) wurde an einem nachgeschalteten CuO-Bett (750°C) quantitativ zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Das emittierte CO<sub>2</sub> wurde mit Hilfe eines IR-Sensors

(Küvettenlänge 100 mm) quantifiziert. Durch Integration der  $\text{CO}_2$ -Konzentration konnte die Gesamtmenge des  $\text{CO}_2$  ermittelt werden. Das Verhältnis aus der Gesamtmenge des  $\text{CO}_2$  und der Probenmenge ergab den Kohlenstoffgehalt einer Probe. Für alle Proben wurden Mehrfachbestimmungen (mindestens 3 Messungen) durchgeführt und der Mittelwert bestimmt.

### 3.6.3 Thermodesorption

Die Thermodesorptionsuntersuchungen (TPD-Untersuchungen) erfolgten an dem C-MAT 5500 und an einer Thermowaage TGA 50 (Fa. SHIMADZU).

Für diese Untersuchungen wurde der C-MAT mit Stickstoff betrieben. Die Aufheizrate lag für  $\text{Eic}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 1300 K/h und für  $\text{Eic}/\text{SiO}_2$  bei 800 K/h. Als Parameter für die Desorption der VOCs diente die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Trägergas nach Totaloxidation am CuO-Katalysator.

Die Erwärmung (Aufheizrate 600 K/h) der Proben im Fall der TGA 50 fand unter Heliumatmosphäre statt. Die Desorptionskinetik wurde mit Hilfe der Gewichtsabnahme der Proben gemessen.

### 3.6.4 Differenzielle Scanning-Kalorimetrie

Die differenzielle Scanning-Kalorimetrie (DSC) wurde an der DSC-50 (Fa. SHIMADZU) durchgeführt. Mit dieser Methode bestimmt man Schmelzpunkt und Schmelzwärme einer unbekannt Substanz. Die Analyse besteht aus einer temperaturgesteuerten Aufheizung einer Probe und einer inerten Vergleichssubstanz in zwei voneinander getrennten Kammern. Über den Proben- und Vergleichssubstanztiegeln werden kontinuierlich die Temperaturen gemessen. Kommt es zu einem Phasenübergang der Probensubstanz (z. B. fest-flüssig) wird sich eine Temperaturdifferenz zur inerten Vergleichssubstanz einstellen, da beim Phasenübergang der Probe dessen Temperatur konstant bleibt. Die Temperaturdifferenz ist proportional zur Wärmestromdifferenz  $\Delta\dot{Q}_{DSC}$ . Trägt man  $\Delta\dot{Q}_{DSC}$  über der Zeit auf, erhält man einen Peak, dessen Maximum der Phasenübergangstemperatur (z. B. Schmelztemperatur) entspricht und dessen Fläche proportional zur für den Phasenübergang charakteristischen Enthalpie ist.

Die Erwärmung der Proben (Aufheizrate 1 K/min) erfolge unter Stickstoffatmosphäre.

### 3.6.5 Kohlenoxidbestimmung

Die Kohlenoxidbestimmung (CO, CO<sub>2</sub>) erfolgte auf der Basis von Infrarot (IR)-Sensoren mit dem Multor 610 (Fa. МАИНАК). Das Messprinzip beruht auf einer gasspezifischen und konzentrationsabhängigen Absorption von elektromagnetischen Wellen im IR-Bereich, welche eine Erwärmung des Gases in der Messküvette hervorruft. Die an einer Membran gemessene Druckerhöhung gegenüber einer Vergleichsküvette dient als Signal für die Konzentration der jeweiligen Komponente. Die IR-Strahlen treffen dabei noch vor dem Eintreten in die Messküvette auf Bandfilter. Diese lassen nur die IR-Strahlen mit einer für die jeweilige zu messende Gaskomponente (CO oder CO<sub>2</sub>) spezifischen Wellenlänge passieren.

### 3.6.6 Ozonbestimmung

Die Bestimmung der Ozonkonzentration wurde mit dem Ozomat (Fa. ANSEROS) photometrisch im ultravioletten Bereich durchgeführt. Das Messprinzip beruht auf der Absorption der UV-Strahlung (Wellenlänge 254 nm) durch Ozon in der Messküvette. Die Referenzküvette, welche kein Ozon enthält, lässt die UV-Strahlung ungehindert passieren. Nach dem Gesetz von LAMBERT-BEER lässt sich aus dem Verhältnis der Intensitäten der Mess- und der Referenzküvette die Ozonkonzentration berechnen. Aus messtechnischen Gründen war es notwendig, den Volumenstrom vor dem Messgeräteingang zu verdünnen. Um die wahre Ozonkonzentration zu bestimmen, musste der angezeigte Wert mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert werden. Dieser konnte aus dem Quotienten des Volumenstroms nach und vor dem Messgerät bestimmt werden.

### 3.6.7 Messung der Wirkleistung

Die Wirkleistungsmessung erfolgte mit der in Abbildung 3.5 dargestellten Hochspannungsmessanordnung, wobei zwei verschiedene Messprinzipien Anwendung fanden. Die Momentanspannung  $u$  wird in beiden Fällen über einen Spannungsteiler (Tastkopf 1:4200) abgenommen. Der Strom kann indirekt mit zwei verschiedenen Methoden gemessen werden.

Über einen induktionsfreien ohmschen Widerstand  $R_1$  (100  $\Omega$ ) wird eine dem Momentanstrom  $i$  proportionale Momentanspannung gemessen. Beide Signale (Spannung und Strom) werden durch ein Oszilloskop HM305 (Fa. HAMEG, 30 MHz) abge-

griffen und über einen Analog-Digital-Wandler an den Computer weitergegeben (Abb. 2.8).

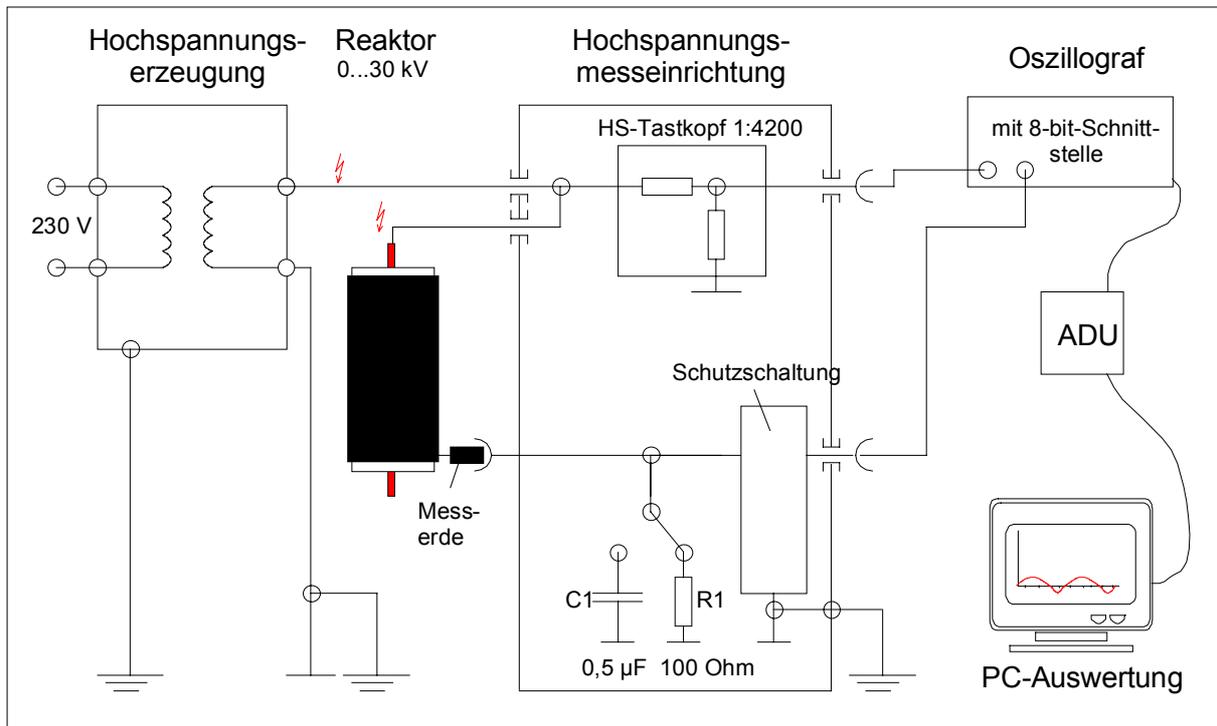


Abb. 3.5: Schaltkreis der Wirkleistungsmessung

die Momentanleistung  $P_M$  ergibt sich aus dem Produkt der Momentanwerte für die Spannung und die Stromstärke für sinusförmige Strom- und Spannungskurven nach folgender Gleichung:

$$P_M(t) = u(t) \cdot i(t) \quad (3.2)$$

wobei  $u$  und  $i$  die Momentanwerte der Spannung und des Stromes darstellen. Integriert man Gleichung 3.2 über eine Periodendauer  $T$  und normiert mit dieser

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T u(t) \cdot i(t) dt, \quad (3.3)$$

so ergibt sich die gemittelte Leistung  $\bar{P}$ .

Die zweite Methode der indirekten Strommessung nutzt die an einem Kondensator  $C_1$  ( $0,5 \mu\text{F}$ ) abfallende Spannung. Der Kondensator wird durch den Strom  $i$  aufgeladen

$$i(t) = \frac{dq_C(t)}{dt} = C \cdot \frac{du_C(t)}{dt}. \quad (3.4)$$

Die Variablen  $u_C$  und  $q$  entsprechen den Momentanwerten der Kondensatorspannung und der Kondensatorladung. Der Effektivwert der Wirkleistung über eine Periode ergibt sich mit Gleichung (3.4) aus folgender Integration:

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T u(t) \cdot i(t) \cdot dt = \frac{C}{T} \cdot \int_0^T u(t) \cdot \frac{du_C(t)}{dt} \cdot dt = C \cdot f \cdot \oint u(u_C) \cdot du_C \quad (3.5)$$

Trägt man die Kondensatorspannung gegen die Gesamtspannung auf, so erhält man eine LISSAJOUS-Figur, deren Flächeninhalt proportional zur Wirkleistung ist (Gl. 3.5). Da der Kondensator alle Stromimpulse pro Periode aufsummiert, werden auch sehr kurze Mikroentladungen (einige Nanosekunden) bei der Ermittlung der Wirkleistung berücksichtigt. Im Fall der Momentanwertaufnahme des Stromes am Widerstand besteht die Möglichkeit, dass auf Grund der zu geringen Taktfrequenz des Oszilloskopes sehr kurze Stromimpulse gemittelt oder gar nicht erfasst werden.

Eine an der MLU Halle-Wittenberg, Fakultät Verfahrenstechnik, erstellte Software multipliziert die Momentanwerte miteinander und integriert das Produkt (Momentanleistung) über die Zeit bzw. integriert die LISSAJOUS-Figuren und berechnet so die Wirkleistung.

### 3.6.8 Analysen am Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)

Die quantitative Analyse der Aceton- und Toluolkonzentrationen für die Selektivitätsuntersuchungen (Kap. 4.1.4) wurde an einem Gaschromatographen DANI 86.10 HAT-GC (Fa. DANI GmbH) durchgeführt, der mit einer Dickfilmsäule (Optima-1-DF-1,00, 25 m x 0,32 mm, Fa. MACHEREY & NAGEL GmbH) ausgerüstet war.

Die Detektortemperatur betrug 280°C. Der Split war auf 30:1 eingestellt. Das Injektionsvolumen betrug 250 µl. Auf Grund relativ hoher Ozonkonzentrationen im Injektionsvolumen besteht die Möglichkeit der Ozonzersetzung im Injektor und in der Säule des GC. Das kann zu einer nachträglichen Oxidation des Acetons bzw. des Toluols führen. Daher wurden Injektor und Säule isotherm bei 50°C betrieben.

### 3.6.9 Analysen am Gaschromatographen mit Massenspektrometer (GC-MS)

Sowohl die Untersuchungen zur Kinetik des Eicosanabbaus (Kap. 4.2.11) als auch die Analysen hinsichtlich extrahierbarer Produkte der Eicosanoxidation auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden am GC 17A/MS-QP5000 (Fa. SHIMADZU) unter Verwendung einer Kapillarsäule (DB-1, 30 m x 0,25 mm, Fa. J&W SCIENTIFIC) durchgeführt. Die Extraktion der Proben (50 - 100 mg) zur Untersuchung des Eicosanabbaus erfolgte in 1 ml n-Hexan für 30 min im 50°C warmen Ultraschallbad. Im Rahmen der Analytik extrahierbarer Produkte der Eicosanoxidation wurden Proben mit Methanol und n-Hexan extrahiert,

um sowohl hydrophile als auch hydrophobe Oxidationsprodukte zu erfassen. Die Extraktionsbedingungen waren gleich. Als Standard wurde in allen Fällen n-Heptadecan verwendet.

Die Injektortemperatur am GC betrug 280°C. Folgendes Temperaturprogramm wurde realisiert: 1 min bei 50°C, mit 20 K/min auf 280°C und 10 min bei 280°C. Der Split war auf 30:1 eingestellt. Das Injektionsvolumen betrug 0,5 µl.

Am MS wurden folgende Parameter eingestellt: Interface-Temperatur: 280°C, 70 eV Ionisierungsenergie, Scanrate: 1 s<sup>-1</sup>, m/z: 40 - 300 amu.

Die VOC-Analyse während der Oxidation von Carbowax immobilisiert auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde am GC14A/MS-QP1100EX durchgeführt. Es wurde mit einer mit Tenax (TA 60/80 Mesh) gepackten Säule (Edelstahl, 2 m x 3 mm) gearbeitet. Die Injektortemperatur betrug 100°C. Folgendes Temperaturprogramm wurde angewendet: 5 min bei 40°C, mit 10 K/min auf 250°C und 10 min bei 250°C. Es wurde ohne Split gearbeitet. Das Injektionsvolumen betrug 250 µl.

Folgende MS-Bedingungen wurden gewählt: Temperatur der Ionenquelle: 250°C, Interface-Temperatur: 250°C, 70 eV Ionisierungsenergie, Scanrate: 1 s<sup>-1</sup>, m/z: 10 - 200 amu.

### 3.6.10 Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie (EPR)

Die EPR-Untersuchungen wurden an einem Spektrometer vom Typ BRUKER ESP 380 FT an der Universität Leipzig, Institut für Experimentelle Festkörperphysik II, Abteilung Physik dielektrischer Festkörper, durchgeführt.

Die EPR-Spektroskopie ermöglicht die Untersuchung von Spezies mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen (paramagnetische Moleküle oder Ionen). Dazu wird die Probe, die sich z. B. in Pulverform in einem EPR-tauglichen Quarzröhrchen (EPR sample tubes 707-SQ-250 mm, Fa. SPINTEC) befindet, einer Mikrowellenstrahlung (ca. 1 - 10 mW) ausgesetzt. Typische Mikrowellenfrequenzen  $\nu$  sind 9,5 GHz (X-Band) und 35 GHz (Q-Band). Erfüllt man durch Variation des äußeren magnetischen Feldes  $B$  die Resonanzbedingung

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B, \quad (3.6)$$

so wird Mikrowellenenergie durch die Probe in einer Resonanz-Cavity absorbiert, wobei ungepaarte Elektronen vom energetischen Grundzustand in einen angeregten Zustand überwechseln. Dabei ändert sich die Orientierung ihres magnetischen Spins (ZEEMAN-Effekt). Die Parameter  $g$  und  $\mu_B$  entsprechen dem  $g$ -Faktor der Elektronen (z. B. eines freien Elektrons mit  $g_e = 2,0023$ ) und dem BOHR'schen Magneton ( $\mu_B =$

$9,274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ ). Die Variable  $h$  steht für das PLANCK'sche Wirkungsquantum. Die Absorptionsenergie wird detektiert. In den Spektren wird im Allgemeinen die erste Ableitung der Absorptionsenergie als Funktion des magnetischen Feldes  $B$  dargestellt. Ist das ungepaarte Elektron fest in die chemische Struktur einer Probe eingebunden, so ist dessen  $g$ -Faktor verschieden von dem der freien Elektronen  $g_e$ . Der  $g$ -Faktor wird mit Gleichung 3.6 bestimmt.

Neben den Wechselwirkungen zwischen dem magnetischen Moment des ungepaarten Elektrons und dem äußeren magnetischen Feld (elektronischer ZEEMAN-Term) müssen, wenn der Kernspin der benachbarten Atomkerne ungleich Null ist, auch die Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und dem äußeren magnetischen Feld (nuklearer ZEEMAN-Term) sowie den magnetischen Momenten der Elektronen mit dem Atomkern (Hyperfein-Term) berücksichtigt werden. Da der  $g$ -Faktor einer bestimmten paramagnetischen Spezies auch stark von seiner Umgebung abhängt, sind die Informationen auf Grund des ZEEMAN-Splittings allein nicht immer ausreichend für eine eindeutige Zuordnung der paramagnetischen Spezies. Die Hyperfeinstruktur ermöglicht durch gezielten Einsatz von Isotopen mit Kernspin meist eine klare Identifizierung der paramagnetischen Spezies, aber auch detailliertere Angaben über die Natur der Adsorptionsplätze und die Art und Weise der Bindung der paramagnetischen Spezies an der Katalysatoroberfläche.

### *3.6.11 Optische Emissionsspektroskopie (OES)*

Die Versuche zur OES wurden mit dem Miniaturspektrometer S2000 (Fa. OCEAN OPTICS) durchgeführt. Dazu wurde eine 100  $\mu\text{m}$  Glasfaser (SMA-100-1 HOH) durchtrennt und durch Abisolieren der PVC- und Teflonschutzumhüllung ca. 1 cm Glasfaser freigelegt, die als Sonde diente. Die Glasfaser wurde direkt in die Entladungszone des Plasmas eingeführt, damit das durch das Plasma emittierte Licht durch die Glasfaser optimal erfasst und zum Spektrometer geleitet werden konnte.

Das Gitterspektrometer verfügt über ein Feld von CCD-Detektoren als Auswerteeinheit, von denen ein jeder CCD-Detektor ein zur Lichtstärke proportionales Signal (Spannung) ausgibt. Die Spannung dient der Software (Spektrawin 4.1, Fa. TOP SENSOR SYSTEMS) als Eingangsgröße für die Darstellung der Intensitäten in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

### 3.7 Versuchsdurchführung

#### 3.7.1 Allgemeine Versuchsdurchführung der Oxidation von VOCs im nichtthermischen Plasma (NTP)

Je nach Dampfdruck der Testsubstanz wurde mittels Temperierung des VOC-Sättigers (Abb. 3.1) die Konzentration eingestellt, die sich durch Mischen des gesättigten und eines unbeladenen Volumenstroms problemlos in einen Bereich zwischen 100 und 1000 ppmv regeln ließ.

Die VOC-Konzentration im Gasstrom wurde als Gesamtkohlenstoffkonzentration  $c_{C,ges}$  vor dem Einschalten des Plasmas mit Hilfe der Totaloxidation im TOO (*Variante 1*) auf ihre Konstanz überprüft. Einschalten des Plasmas und Umschalten des Volumenstroms auf Reaktordurchfluss (*Variante 2*) erfolgten gleichzeitig. Andernfalls konnten sowohl die Sorption von VOCs an der Reaktorwand beim Durchfluss des Reaktors ohne NTP als auch eine extrem hohe  $O_3$ -Konzentration durch Einschalten des NTP ohne Reaktordurchfluss zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen.

Während der Versuche wurde in aller Regel mit der Schaltungsvariante 2 (über TOO) gearbeitet. Die Bestimmung der  $CO_x$ - und  $O_3$ -Konzentrationen ( $c_{CO_2}$ ,  $c_{CO}$  und  $c_{O_3}$ ) mittels Schaltungsvariante 3 wurde zeitlich so kurz wie möglich gehalten, um die IR-Sensoren und den UV-Sensor nicht unnötig lange mit Feuchtigkeit und VOCs zu belasten. Durch das Umschalten zwischen *Variante 2* und 3 ergaben sich typische Sprünge (Kap. 4.2.4) im Verlauf der  $CO$ - und  $CO_2$ -Konzentrationen. Im Fall von Phenol erfolgte auf Grund einer sehr starken Polymerbelagbildung an der Plasmareaktorinnenwand und der starken Sorptionsneigung des Phenols vor jeder Erhöhung der Plasmaspannung (Energiedichte) eine Reinigung des Reaktors. Die Differenz zwischen  $c_{C,ges}$  im Gasstrom nach dem TOO ohne Spannung und mit Spannung entspricht der ‚Konzentration‘ des nicht volatilen Anteils des Kohlenstoffs bzw. der gebildeten Polymere  $c_{PB}$ .

Entscheidende Kriterien der Oxidation der VOCs sind der Umsatzgrad der VOCs zu  $CO_x$

$$X_{CO_x} = \frac{c_{CO_x}}{c_{C,ges}} \quad (3.7)$$

und die Selektivität der Oxidation zu  $CO_2$

$$S^*_{CO_2} = \frac{c_{CO_2}}{c_{CO_x} + c_{C,PB}} \quad (3.8)$$

Die Konzentration der  $CO_x$  ( $c_{CO_x}$ ) ist gleich der Summe der Konzentrationen an  $CO$  und  $CO_2$ . Die Bezugsgröße  $c_{C,ges}$  für den Umsatz zu  $CO_x$  ( $X_{CO_x}$ ) entspricht der gesamten, am Reaktoreingang im Gasstrom vorhandenen Konzentration an organi-

schem Kohlenstoff (Kap. 3.1). Analog dem  $\text{CO}_x$ -Umsatz zu kann auch ein Umsatz zu Polymerbelag  $X_{PB}$  ermittelt werden, wobei für  $c_{\text{CO}_x}$  in der Gleichung (3.7)  $c_{C,PB}$  einzusetzen ist. Auf Grund des angewendeten Messprinzips konnte nicht zwischen unumgesetztem Ausgangsstoff und nichtflüchtigen organischen Zwischenprodukten unterschieden werden. Demzufolge bezieht sich die Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  ( $S^*_{\text{CO}_2}$ ) nur auf  $\text{CO}_x$  und Polymere (Gl. 3.8).

Die Selektivitätsuntersuchungen (Kap. 4.1.4) wurden in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. A. Wasner, MLU Halle-Wittenberg, durchgeführt.

### 3.7.2 Plasmakatalyseexperimente

Im Rahmen der Versuche zur Plasmakatalyse wurden poröse ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Silicagel) und unporöse Katalysatoren ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Quarz) nach der in Kapitel 3.5 beschriebenen Vorgehensweise präpariert und sowohl im NTP (Einstufenreaktor - ESR und differenzieller Reaktor - DR) als auch im Nachschaltmodus (Zweistufenreaktor - ZSR) eingesetzt (Abb. 3.6).

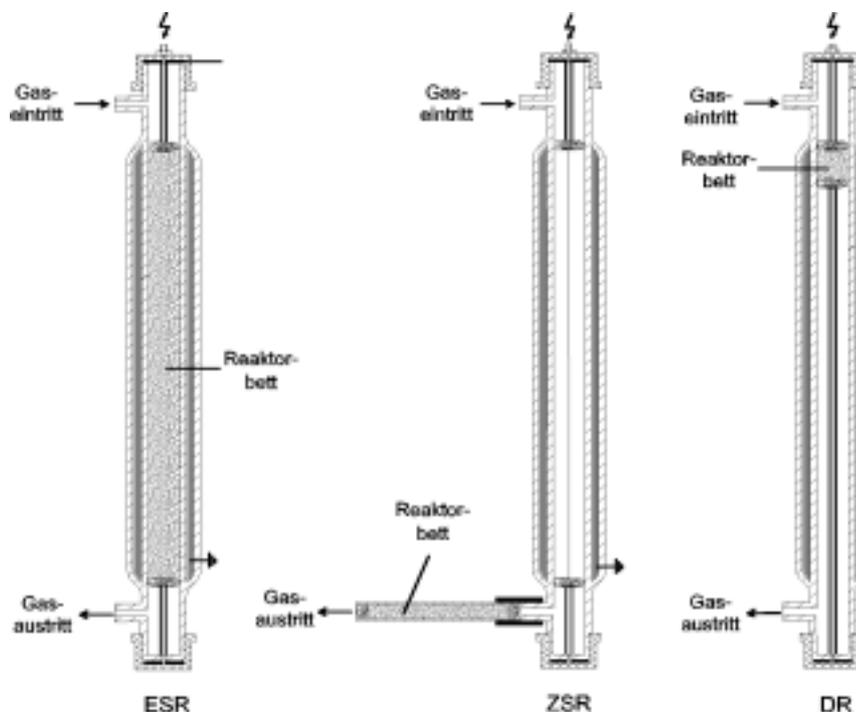


Abb. 3.6: Aufbau des ESR, des ZSR und des DR

Das Reaktorbettvolumen betrug 9 ml für den ESR und ca. 1 ml für den ZSR und DR. Der Volumenstrom wurde in allen Versuchen auf ca. 100 ml/min eingestellt. Als Hochspannungsquelle diente das WGT-301. Die Spannung wurde bei ca. 12,5 kV

konstant gehalten, was für Luft einer Wirkleistung von ca. 4 W entsprach. Die Wirkleistung für die Versuche mit einer He/O<sub>2</sub>-Atmosphärenmischung lag bei ca. 8 W. Vor dem Einschalten der Plasmaspannung wurden die Schüttung von der gereinigten Pressluft durchströmt und die CO<sub>2</sub>-Konzentration nach dem TOO gemessen. Dies diente einerseits dem Ausspülen von restlichem CO<sub>2</sub> aus der Schüttung und andererseits der Überprüfung, ob noch Lösungsmittelreste aus der Präparierungsphase in der Schüttung enthalten waren. War dies in erheblichem Ausmaß der Fall, wurde die Reaktorschüttung nicht verwendet.

### 3.7.3 Ermittlung des Abbaugrades von organischen Kohlenstoffs (OC) und der Selektivität der Oxidation der immobilisierten Modellsubstanzen zu CO<sub>2</sub>

Durch schrittweises Integrieren von  $c_{C,ges}$  über die Betriebszeit und sukzessives Abziehen der in diesem Intervall den Reaktor verlassenden Kohlenstoffmenge von dem Anfangskohlenstoffgehalt des jeweiligen Intervalls  $C_{C,0i}$ , erhält man eine Kurve für den zeitlichen Verlauf des Kohlenstoffgehaltes und einen Wert für den Restkohlenstoffgehalt  $C_{C,int}$ . Um die Verläufe des Kohlenstoffgehaltes für alle Modellsubstanzen trotz unterschiedlicher Mengen an Reaktorschüttungen miteinander vergleichen zu können, wurde die Betriebszeit auf die eingesetzte Menge der Schüttung bezogen (massebezogene Betriebszeit - MBZ). Bei unterschiedlichen Anfangskohlenstoffgehalten  $C_{C,0}$  wird auf die Kohlenstoffmenge der Schüttung Bezug genommen (kohlenstoffmengenbezogene Betriebszeit - KBZ).

Mittels eines exponentiellen Fits (rot in Abb. 3.7) für den zweiten Abschnitt des Graphen erhält man für alle Modellsubstanzen ein Offset. Dieser Wert kann als ‚asymptodischer‘ Restkohlenstoffgehalt  $C_{C,\infty}$  für eine unendlich lange Betriebszeit  $t_\infty$  interpretiert werden. Zusätzlich zur Berechnung von  $C_{C,\infty}$  erfolgte nach Abbruch des Versuches für alle Modellsubstanzen und Versuchsvarianten eine Mehrfachbestimmung des Restkohlenstoffgehaltes  $C_{C,Exp}$  mittels Kohlenstoffanalysator.

Die Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> ( $S_{CO_2}$ ) errechnet sich anhand eines Fits für die CO- und CO<sub>2</sub>-Kurven durch Integration der Flächen unter den Fitkurven mit folgender Gleichung:

$$S_{CO_2} = \frac{1}{t_{Ges}} \int_0^{t_{Ges}} \frac{c_{CO_2}(t)}{c_{CO_x}(t) + c_{C,VOCs}(t)} dt. \quad (3.9)$$

Der Umsatz der immobilisierten organischen Modellsubstanzen wird mittels des Abbaugrades des OC  $X_C$  charakterisiert und errechnet sich je nach Art der Festlegung des Restkohlenstoffgehaltes ( $C_{C,Exp}$  oder  $C_{C,\infty}$ ) folgendermaßen:

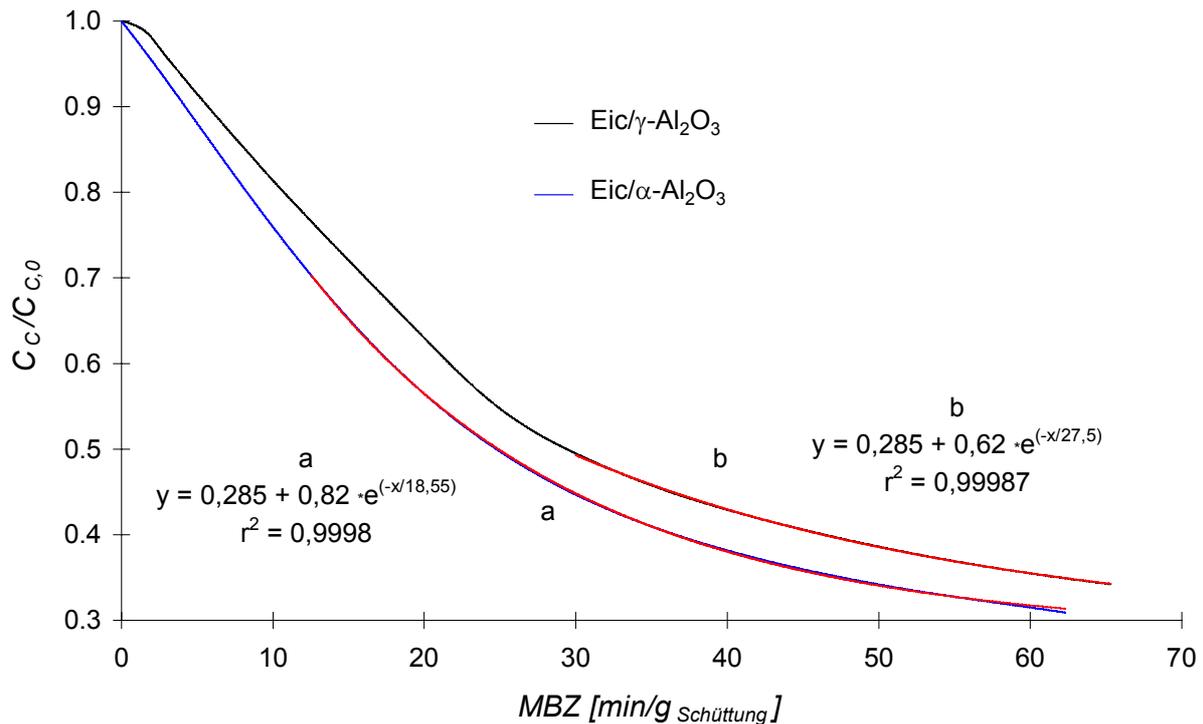


Abb. 3.7: Normalisierter Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit der massespezifischen Betriebszeit,  $MBZ$ , für die Oxidation von  $Eic/\alpha$ - und  $Eic/\gamma$ - $Al_2O_3$  im Einstufenreaktor (ESR)

$$X_{C,Exp.} = \frac{C_{C,0} - C_{C,Exp.}}{C_{C,0}} \text{ bzw.} \quad (3.10)$$

$$X_{C,\infty} = \frac{C_{C,0} - C_{C,\infty}}{C_{C,0}}. \quad (3.11)$$

### 3.7.4 Versuchsdurchführung bei den EPR-spektroskopischen Untersuchungen

Für die EPR-Untersuchungen wurden die EPR-Röhrchen selbst als Plasmareaktoren verwendet. An deren offenem Ende wurde ein T-Stück aus Glas angeschmolzen (Abb.3.8). Mit einem Zwei-Wege-Hahn am rechtwinkligen Abzweig des T-Stücks konnte das Probenröhrchen gasdicht verschlossen werden. Das obere Ende des T-Stücks wurde durch einen Deckel mit Septum abgedichtet. Durch das Septum konnte die Nadelelektrode (Hochspannungselektrode,  $\varnothing$  0,8 mm) in das EPR-Röhrchen eingeführt werden. Ein Streifen Aluminiumfolie (Breite 1 cm), der um das untere Ende des EPR-Röhrchen gewickelt war, fungierte als Außenelektrode (Erde). Es wurden ca. 60 - 90 mg Probensubstanz in das EPR-Röhrchen gegeben. Dies entsprach einer Füllhöhe von ca. 1 cm. Um zu verhindern, dass ein Großteil der Entladungen direkt von der Elektrode durch die Glaswand zur Außenelektrode geleitet wird und somit die

Schüttung sich nicht oder nur teilweise in der Entladungszone befinden würde, war die Spitze der Nadelelektrode mittig und ca. 1 - 2 mm von der Glaswand am unteren Ende des EPR-Röhrchen entfernt gelagert. Aus dem gleichen Grund war die Nadelelektrode auf der gesamten Länge mit Ausnahme von ca. 1,3 cm an der Nadelspitze und dem Hochspannungsanschluss durch einen Teflonschlauch ( $\varnothing$  1 mm) isoliert. Abbildung 3.8 verdeutlicht den Aufbau der EPR-Röhrchen als Plasma-reaktoren.

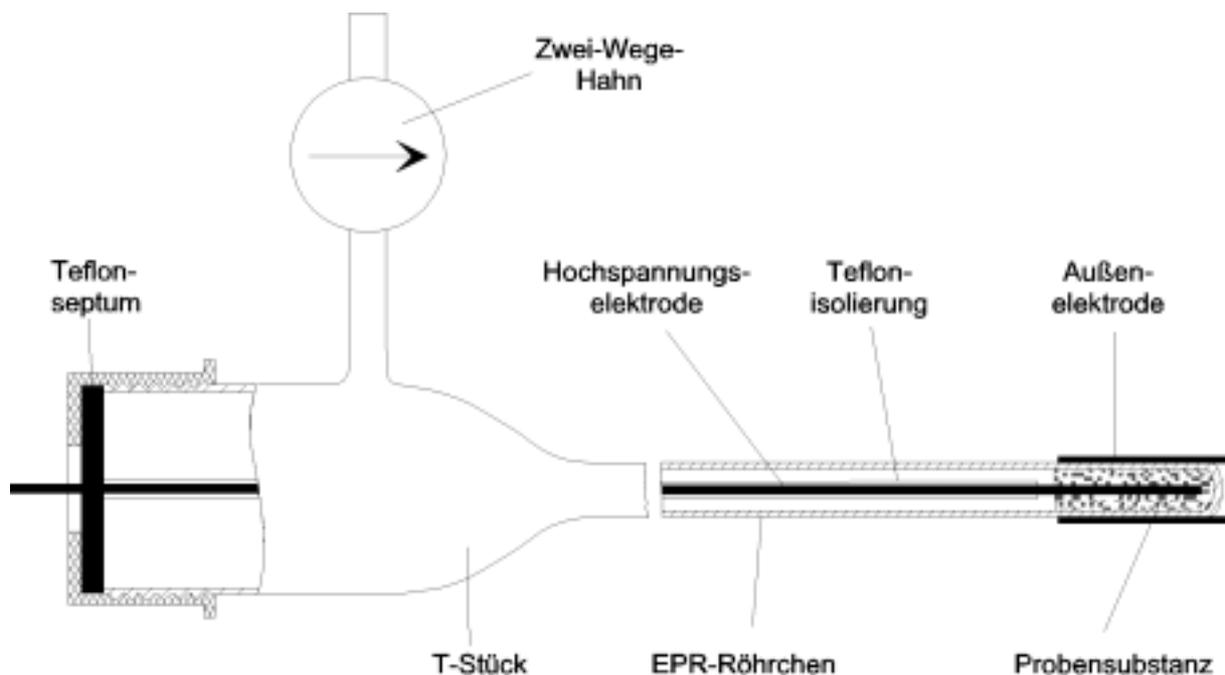


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Plasmaentladung innerhalb der Probenschüttung in einem EPR-Röhrchen

Wenn nicht anders angegeben, erfolgte eine 5 bis 10 Minuten andauernde Behandlung der Probe im Plasma bei 15 bis 20 kV. Nach dieser Plasmabehandlung wurde die Außenelektrode abgenommen und die Innenelektrode herausgezogen. Die Zeit zwischen Beendigung der Plasmabehandlung und dem Beginn der EPR-Messung betrug ca. 10 s. Als Standardmethode wurde im X-Band und bei Umgebungstemperatur gemessen. In der Regel wurden 14 Scans akkumuliert. Zur Bestimmung der Anzahl der Spins diente ein 1,1-Diphenyl-2-Picryl-Hydrazyl-Vergleichsstandard (DPPH) mit einer absoluten Anzahl von  $10^{18}$  Spins.

## 4 Ergebnisse und Interpretation

### 4.1 Abbau von VOCs im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit ferroelektrischen Schüttungen in der Entladungszone den Resultaten, die mit dem homogenen Gasphasenplasma erreicht wurden, gegenübergestellt. Die Untersuchungen wurden an verschiedenen Plasmareaktoren mit Hilfe unterschiedlicher Spannungsquellen und ferroelektrischer Schüttungen durchgeführt.

Der Einsatz ferroelektrischer Schüttungen kann zwei positive Effekte bewirken:

- Auf Grund einer Feldverstärkung zwischen den Schüttungskörnern bei gleichzeitiger Verringerung der Schlagweite ( $d_s$ ) erreicht man eine höhere mittlere Elektronenenergie. Bei höheren mittleren Elektronenenergien erhält man eine andere Zusammensetzung der aus den Elementarprozessen hervorgegangenen reaktiven Spezies, die wiederum durch eine gesteigerte Reaktivität höhere Ausbeuten an  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sowie eine energetisch effizientere Oxidation ermöglichen könnten.
- Die Erhöhung der Anzahl der Mikroentladungen (aktive Zonen) zwischen den ferroelektrischen Körnern bei gleichzeitiger Verringerung des Anteils an passiven Zonen im Vergleich zum homogenen Gasphasenplasma führt zu einer effektiveren Ausnutzung reaktiver Spezies.

Trotz vielfältiger Untersuchungen auf diesem Gebiet (Kap. 2.5 und 2.6) ist es bisher nicht gelungen, die Ursachen für die in einigen Fällen beobachtete Effizienzsteigerung der Oxidation von VOCs in Plasmareaktoren mit ferroelektrischen Schüttungen vollständig aufzuklären.

#### 4.1.1 Energetische Betrachtungen

Im Mittelpunkt von Voruntersuchungen stand der Einfluss der ferroelektrischen Schüttung auf die Leistungsaufnahme der Plasmareaktoren. Deutlich nachweisbar ist eine bessere Energieeinkopplung in den Reaktor mit  $\text{BaTiO}_3$ -Schüttung (repräsentiert durch die höhere Wirkleistung) bei gleicher angelegter Spannung (Abb. 4.1).

Durch das Einbringen von  $\text{BaTiO}_3$  (Porosität ca. 0,47) erhöht sich die Wirkleistung um einen Faktor von ca. 8. Gleichzeitig halbiert sich das von der Luft durchströmte Volumen im Entladungsraum.

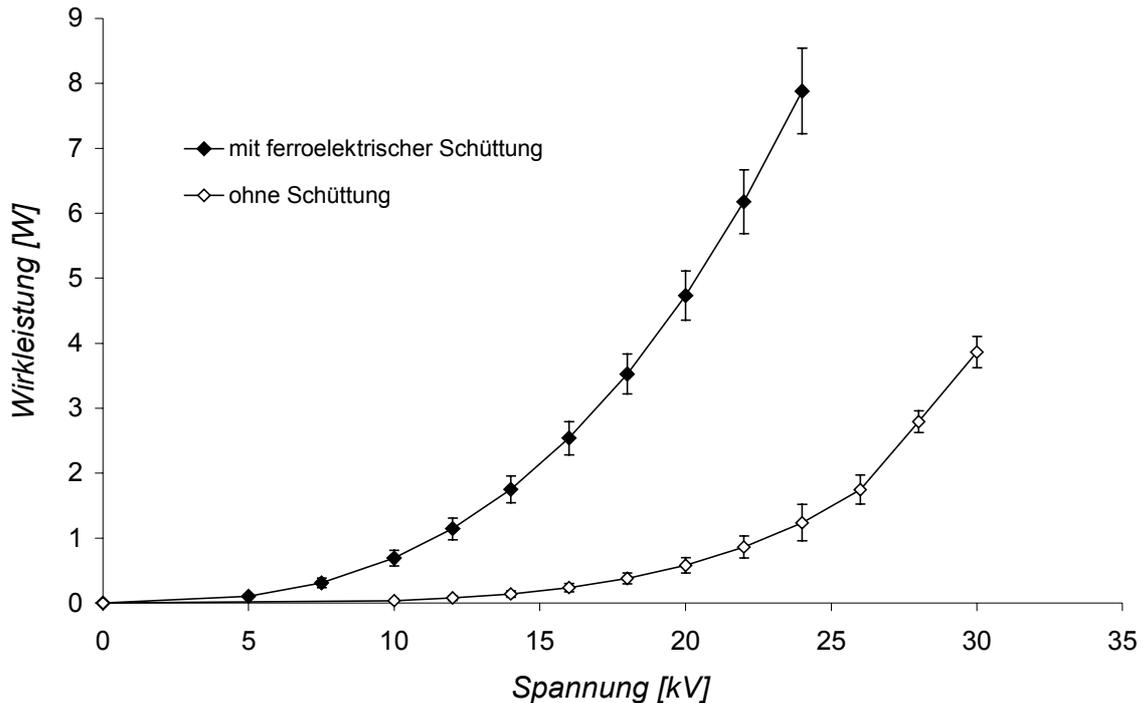


Abb. 4.1: Wirkleistung in Abhängigkeit von der Spannung an einem Barrierenreaktor mit und ohne BaTiO<sub>3</sub>-Schüttung in Luft (R1, 600 Hz, gepulst, BaTiO<sub>3</sub>, Verweilzeit: 3,5 s,  $m_{\text{BaTiO}_3} = 30$  g, Korngrößenfraktion: 1 – 1,6 mm)

Da dielektrische Verluste von der Wirkleistungsmessung erfasst werden und zu einer Erwärmung der Bulk-Phase der BaTiO<sub>3</sub>-Schüttung führen, ist es notwendig, diese bei der Interpretation der in Abbildung 4.1 dargestellten Ergebnisse zu berücksichtigen. Die dielektrische Verlustleistung ist nach Gleichung 2.51 abhängig von dem Imaginärteil  $\varepsilon''_D$  der komplexen Dielektrizitätskonstante des Bariumtitanats und dem Quadrat der elektrischen Feldstärke. Eine Abschätzung derartiger Verluste gestaltet sich sehr schwierig. Es ist nicht möglich, Aussagen über die elektrischen Felder innerhalb der ferroelektrischen Körner der Schüttung zu treffen. Ebenso mit großen Unsicherheiten behaftet ist die Abschätzung der Pulsbreiten der Mikroentladungen (laut YAMAMOTO [55] im Nanosekundenbereich), der Anzahl der Pulse pro Periode und des Verlustwinkels  $\tan\delta$  bei der jeweiligen Pulsfrequenz und elektrischen Feldstärke in den Körnern, so dass eine sinnvolle überschlägige Berechnung der dielektrischen Verlustleistung nicht möglich ist.

Eine andere Erklärung für die Erhöhung der Wirkleistung wäre ein verstärkter Stromfluss, der durch eine größere Anzahl von Mikroentladungen und/oder durch intensivere Mikroentladungen (energiereichere Elektronen) verursacht wird. Durch das Herabsetzen der Initialspannung, die für die charakteristische Spaltweite von ca. 0,8  $\mu\text{m}$  (bei 101,3 kPa) dem Minimum der PASCHEN-Kurve (Abb. 2.4) entspricht, und durch die Feldverstärkungseigenschaften und Form der Körner (Kap. 2.6.1) könnten sich im

Vergleich zum homogenen Gasphasenplasma bei gleicher angelegter Spannung bedeutend mehr Mikroentladungen pro Entladungsvolumen bilden. Folglich ergibt sich eine höhere Elektronendichte im gesamten Entladungsvolumen und damit ein höherer Stromfluss bei gleichbleibender mittlerer Elektronenenergie.

Weitaus interessanter wäre es jedoch, wenn eine Möglichkeit der Steuerung der mittleren Elektronenenergie durch den Einsatz von Schüttungen mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten bestünde. Wie im Kapitel 2.4.2 schon dargelegt wurde, ist es möglich, durch extrem kurze Pulse ( $< 10$  ns) eine Steigerung der mittleren Elektronenenergie (bis zu 9 eV) zu erreichen. Die Barrierenentladung stellt ein von sich aus pulsendes System dar (Pulsbreiten der Mikroentladungen laut YAMAMOTO [55] im Nanosekundenbereich). Auf Grund dieser Überlegung scheint es möglich, dass im Vergleich zum Gasphasenplasma ohne Schüttung pro Entladungsvolumen mehr hochenergetische Elektronen gebildet werden. Folglich könnte der verstärkte Stromfluss durch die Bildung höherenergetischer Elektronen verursacht werden.

Die Erhöhung der Wirkleistung durch den Einsatz einer ferroelektrischen BaTiO<sub>3</sub>-Schüttung (Abb. 4.1) führt in beiden Fällen (dielektrisch oder erhöhter Stromfluss über die Gasphase) zu einer stärkeren Erwärmung des Reaktors. Die entstehende Wärme wird dabei sehr schnell von der Schüttung an den Glasmantel und die Wasserelektrode abgegeben, so dass eine Temperaturerhöhung des Gasstroms im Reaktor kaum messbar war (nur 1 - 2 K). Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, die Ursache für die erhöhte Energieeinkopplung in den Reaktor mit ferroelektrischer Schüttung und deren Konsequenzen für die Oxidation von VOCs zu ermitteln.

#### *4.1.2 Ozonbildungscharakteristik*

Untersuchungen zum Einfluss ferroelektrischer Schüttungen auf die Ozonbildung ergaben im Vergleich zur Ozonbildungscharakteristik im homogenen Gasphasenplasma z. T. ungewöhnliche Ergebnisse (Abb. 4.2 - 4.4).

Aus Abbildung 4.2 ist ersichtlich, dass neben der deutlich unterschiedlichen Ozonbildungscharakteristik (als Funktion der Spannung), auf die noch eingegangen wird, durch den Einsatz von BaTiO<sub>3</sub> eine geringere Spannung für den erstmaligen Nachweis von O<sub>3</sub> (ca. 6 kV) im Vergleich zum homogenen Gasphasenplasma (ca. 10 kV) benötigt wird. Dies lässt darauf schließen, dass die Initialspannung zum Einsetzen der ersten Mikroentladungen durch die ferroelektrische Schüttung im NTP verringert wird. Hervorgerufen wird dies offensichtlich durch die Feldverstärkungseffekte der Ferroelektrika in Kombination mit Entladungen am Minimum der PASCHEN-Kurve zwischen den Schüttungskörnern.

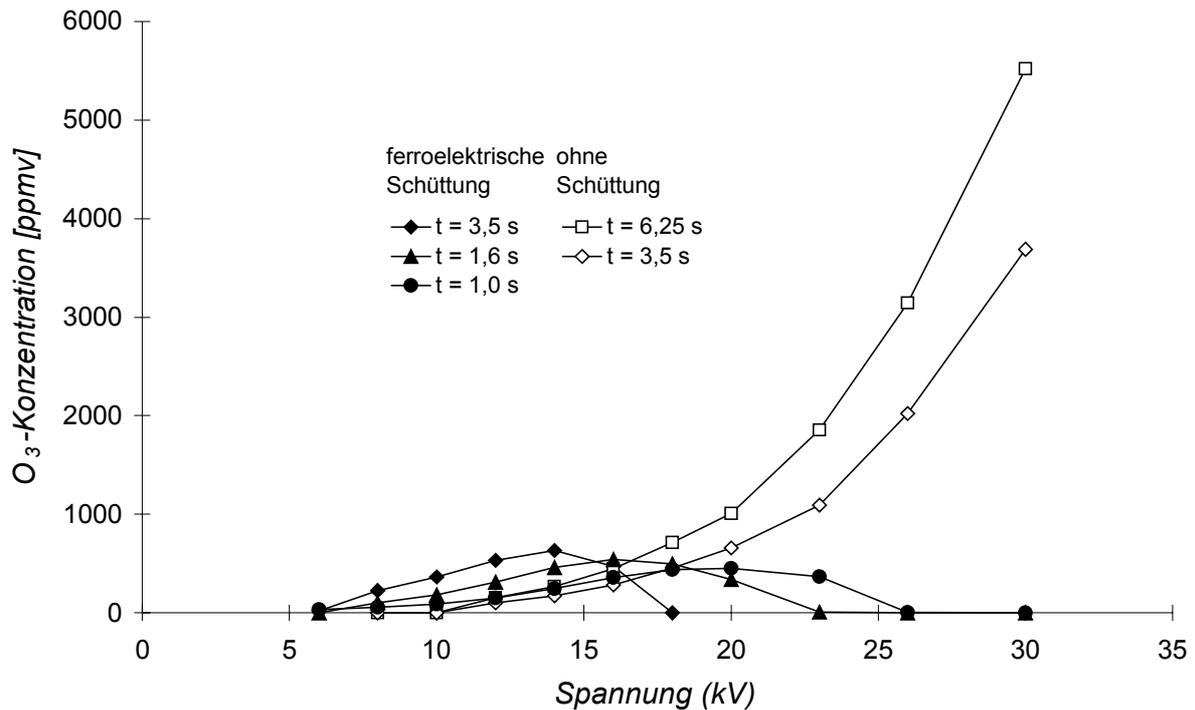


Abb. 4.2: Ozonbildung im NTP in Abhängigkeit von der Spannung an einem Barrierenreaktor mit und ohne BaTiO<sub>3</sub>-Schüttung für verschiedene Verweilzeiten (exp. Bed. siehe Abb. 4.1)

Abbildung 4.3 verdeutlicht für das Gasphasenplasma die schon erläuterte Proportionalität der O<sub>3</sub>-Konzentration zur Wirkleistung für Konzentrationen weit unterhalb der Sättigung. Die Ozonkonzentrationsverläufe für den Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung verlaufen dagegen durch ein Maximum und gehen wieder auf Null zurück. Fast identische Konzentrationsverläufe für O<sub>3</sub> hat Yamamoto mit seinem

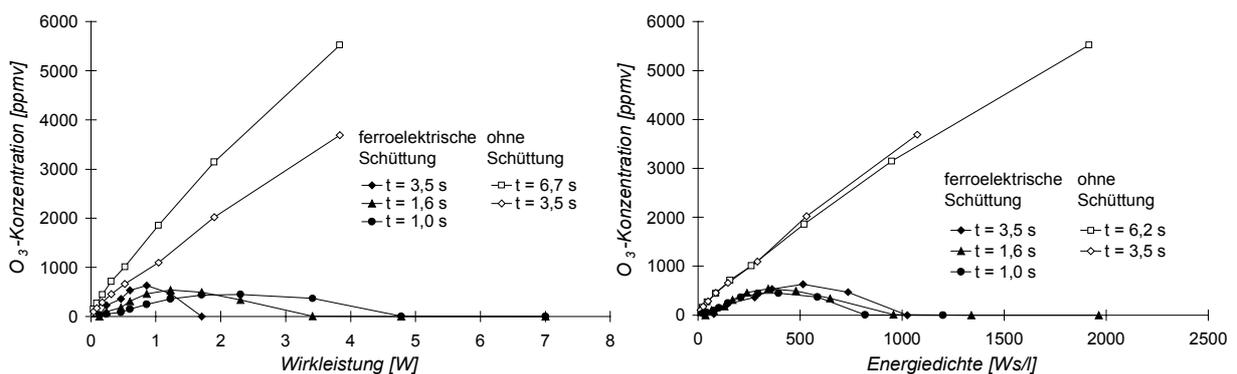


Abb. 4.3 und 4.4: Ozonbildung im NTP in Abhängigkeit von der Wirkleistung und der Energiedichte eines Barrierenreaktors mit und ohne BaTiO<sub>3</sub>-Schüttung für verschiedene Verweilzeiten (exp. Bed. siehe Abb. 4.1)

‘Packed Bed Reactor’ [22, 52] gemessen, ohne diese zu interpretieren. Insgesamt bleibt die O<sub>3</sub>-Konzentration während der Versuche mit ferroelektrischer Schüttung

im NTP über den gesamten Wirkleistungs- und Energiedichtebereich erheblich unter den Konzentrationen im homogenen Gasphasenplasma.

Auch nach externer Dosierung von  $O_3$  in das NTP ergibt sich ein ähnlicher Kurvenverlauf (Abb. 4.5) wie in Abbildung 4.3.  $O_3$  muss demnach im NTP effektiv zerstört werden. Eine naheliegende Erklärung für den Verlauf der  $O_3$ -Konzentration durch ein Maximum wäre eine zunehmende heterogen katalysierte Ozonzersetzung an dem sich mit steigender Wirkleistung bzw. Energiedichte stärker erhitzenden  $BaTiO_3$ . Diese Erwärmung kann durch intensivere Entladungen, aber auch durch dielektrische Verluste hervorgerufen werden. Die Ozonbildung im homogenen Gas-

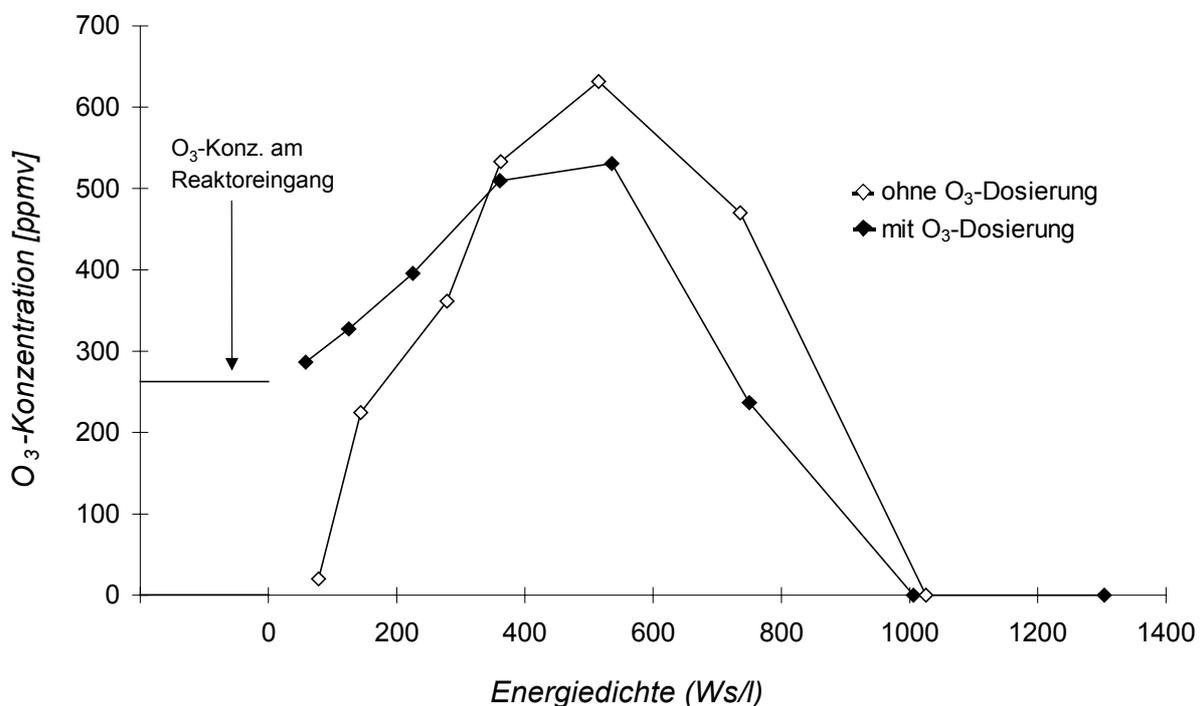


Abb. 4.5: Ozonkonzentration am Reaktorausgang in Abhängigkeit von der Wirkleistung eines Barrierenreaktors mit ferroelektrischer Schüttung mit und ohne externer Ozonzudosierung (exp. Bed. siehe Abb. 4.1)

phasenplasma ist ein reiner Gasphasenprozess. Da die Energiedichte proportional zur Verweilzeit ist, erhält man für unterschiedliche Verweilzeiten als Funktion der Energiedichte eine fast identische Ozonbildung (Abb. 4.4). Dieser Sachverhalt trifft aber auch für die Varianten mit ferroelektrischer Schüttung zu. Das legt die Schlussfolgerung nahe, dass die Prozesse, die zu den gemessenen Ozonkurven im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung führen, ebenfalls nur von der Energiedichte abhängen und damit wahrscheinlich Gasphasenprozesse sind. Nur bei höheren Energiedichten weichen die Kurven sowohl für den Schüttungsreaktor als auch für das homogene Gasphasenplasma etwas voneinander ab.

Um den Einfluss von „klassischen“ Temperatureffekten aufzuklären, wurde ein Gasstrom mit konstanter O<sub>3</sub>-Konzentration bei verschiedenen Schüttungstemperaturen durch eine BaTiO<sub>3</sub>-Schüttung geleitet (Abb. 4.6).

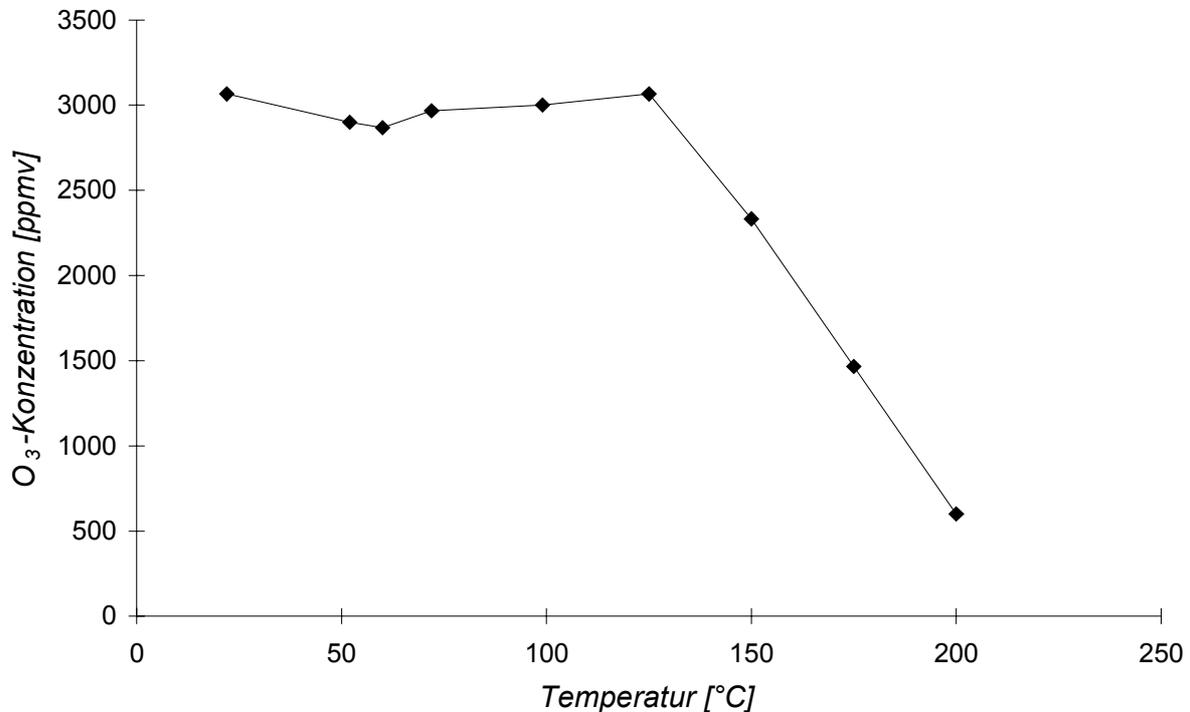


Abb. 4.6: Ozonzersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur einer BaTiO<sub>3</sub>-Schüttung (Ozoneingangskonzentration bei 25°C ca. 3100 ppmv, Verweilzeit 1,8 s,  $m_{\text{BaTiO}_3} = 15$  g)

Bis zu einer Temperatur von 125°C tritt keine nennenswerte Ozonzersetzung auf (Abb. 4.6). Bei höheren Temperaturen nimmt die O<sub>3</sub>-Konzentration nahezu linear mit der Temperatur ab. Aber selbst bei 200°C kann noch eine Restkonzentration an O<sub>3</sub> von über 500 ppmv gemessen werden. Im Vergleich dazu werden in dem Barrierenreaktor mit BaTiO<sub>3</sub> als Schüttung bei einer Wirkleistung des NTP von ca. 8 W (24 kV) nur 55°C Schüttungstemperatur erreicht. Der Reaktor (Wasserelektrode) erwärmt sich auf eine ähnliche Temperatur. Mit hoher Sicherheit lässt sich daher eine zunehmende Ozonzersetzung an der Oberfläche der ferroelektrischen Schüttung und im Gasvolumen auf Grund von erhöhten Temperaturen als Ursache für die Abwesenheit von O<sub>3</sub> bei Verwendung des Barrierenreaktors mit ferroelektrischer Schüttung (> 1000 Ws/l) ausschließen.

Die Tatsache, dass mit zunehmender Wirkleistung O<sub>3</sub> (auch extern produziertes O<sub>3</sub>) in seiner Konzentration abnimmt, bis es nicht mehr detektierbar ist, deutet darauf hin, dass das Gleichgewicht sich stark zugunsten der Ozonzersetzung verschiebt. Zusätzlich ist es möglich, dass die Ozonvorläuferspezies (O(<sup>3</sup>P)) durch bestimmte Prozesse verbraucht werden.

KOGELSCHATZ beschreibt im Rahmen der Optimierung von Ozonisatoren ein ähnliches Phänomen [73], welches er „discharge poisoning“ nennt. Bei einer spezifischen Energie von mehr als 0,5 eV/Molekül und einer reduzierten elektrischen Feldstärke von 110 Td (ca. 4 eV mittlere Elektronenenergie) wird die Ozonbildung weitestgehend unterdrückt. Er begründet dieses Phänomen ausschließlich mit der Reaktion von  $O_3$  mit  $NO_2$  zu  $NO_3$  (vgl. Gl. 2.38). Berechnungen für den Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung für eine Energiedichte von 1000 Ws/l ergaben einen Wert von 0,26 eV/Molekül, welcher relativ gut mit der Angabe von KOGELSCHATZ übereinstimmt. Obwohl die Spaltweite des Ozonisators (1 mm) um den Faktor 5 kleiner ist als die des in unseren Untersuchungen verwendeten Reaktors, so erscheint doch die Annahme einer mittleren Elektronenenergie von ca. 4 eV im homogenen Gasphasenplasma als vernünftig. Aber ungeachtet des ähnlichen Wertes von 0,26 eV/Molekül für das homogene Gasphasenplasma (1000 Ws/l, Verweilzeit 3,5 s) wird jedoch im Widerspruch zu KOGELSCHATZ eine  $O_3$ -Konzentration von ca. 3600 ppmv detektiert. Selbst nach Verdoppelung der Wirkleistung (2000 Ws/l, Verweilzeit 6,2 s; 0,46 eV/Molekül) scheint die  $O_3$ -Konzentration (ca. 5500 ppmv) immer noch nahezu proportional zur Energiedichte zu steigen (Abb. 4.4). Diese Prozesse scheinen demzufolge nicht verantwortlich für die mit zunehmender Energiedichte abnehmenden  $O_3$ -Konzentrationen im ferroelektrisch gepackten Plasmareaktor (Abb. 4.4) zu sein. Es ist zudem unwahrscheinlich, dass  $O_3$  allein durch Reaktionen mit den in ihren Konzentrationen zunehmenden Stickoxiden verschwindet (Gl. 2.37 und 2.38), und nicht schon die Vorläuferspezies des  $O_3$ , die O-Atome ( $O(^3P)$ ), durch Reaktionen mit atomarem Stickstoff (Gl. 2.30) bzw. Stickoxiden (Gl. 2.33 und 2.34) verbraucht werden.

Da weder „discharge poisoning“ noch dielektrische Prozesse die beobachtete Ozonbildungscharakteristik erklären können, müssen andere Gasphasenprozesse für dieses Phänomen verantwortlich sein. Es ist plausibel, dass zumindest ein Teil der in den ferroelektrischen Schüttgutbarrierenreaktor zusätzlich eingebrachten Energie (Abb. 4.1) durch derartige, im homogenen Gasphasenplasma nicht stattfindende, Gasphasenprozesse verbraucht wird.

Im homogenen Gasphasenplasma ist die mittlere Elektronenenergie mit zunehmender Energiedichte in einem weiten Bereich konstant. Nur die Anzahl der Mikroentladungen erhöht sich proportional zur Energiedichte, was sich auch in einer nahezu linearen Erhöhung der  $O_3$ -Konzentration über weite Energiedichtenbereiche widerspiegelt (Abb. 4.4). Da eine solche Ozonbildung im Fall des Barrierenreaktors mit ferroelektrischer Schüttung nicht beobachtet werden kann, können rein quantitative Effekte (Erhöhung der Anzahl der Mikroentladungen) als Ursache für die Steigerung

der Energiedichte (Abb. 4.1) ausgeschlossen werden. Als wahrscheinlichste Erklärung bliebe demzufolge eine andere Zusammensetzung der reaktiven Spezies.

Eine mögliche Ursache für die verringerte Ozonbildung könnte eine verstärkte Bildung von  $O(^1D)$  (Gl. 2.28; 4,8 eV) im Vergleich zu  $O(^3P)$  sein (Gl. 2.27; 6 eV).

Es ist sehr schwierig, die mittlere Elektronenenergie im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung abzuschätzen oder gar zu messen. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass noch andere reaktive Spezies (z. B. Stickstoff- und Sauerstoffionen) durch energiereiche Elektronen gebildet werden, die in irgendeiner Weise zu dieser Ozonbildungscharakteristik beitragen.

#### 4.1.3 Oxidation von VOCs im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung

Eine Erhöhung der mittleren Elektronenenergie muss nicht *a priori* eine Steigerung der energetischen Effizienz der Oxidation von VOCs zu  $CO_2$  und  $H_2O$  nach sich ziehen. Höherenergetische Elektronen produzieren bei unelastischen Stößen mit den neutralen Gasmolekülen in aller Regel ‚reaktivere‘ Spezies. Reaktiver bedeutet in diesem Fall, dass die Lebenszeit dieser Spezies wegen höherer Geschwindigkeitskonstanten bezüglich der Reaktionen mit den Abgasinhaltsstoffen kürzer ist als die der im homogenen Gasphasenplasma gebildeten Spezies. Es ist deshalb z.B. kritisch zu überprüfen, inwieweit durch eine Erhöhung der mittleren Elektronenenergie eine verstärkte Luftstickstoffaktivierung einen effektiveren Abbau der VOCs durch die Bildung von stickstofforganischen Produkten verhindert bzw. zu einer erhöhten  $NO_x$ -Bildung führt.

Entscheidende Kriterien für die Beurteilung der Oxidation von VOCs sind der Umsatzgrad der VOCs zu  $CO_x$ ,  $X_{CO_x}$ , und die Selektivität der Oxidation zu  $CO_2$ ,  $S^*_{CO_2}$  (Gl. 3.7 und 3.8).

Die Abbildungen 4.7 bis 4.14 zeigen die Umsätze von verschiedenen VOCs zu  $CO_x$  und Polymerbelägen sowie die Selektivität der Oxidation zu  $CO_2$  im homogenen Gasphasenplasma im Vergleich zum Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung.

Für alle Modellsubstanzen ist durch den Einsatz ferroelektrischer Schüttungen, im Vergleich zum homogenen Gasphasenplasma, eine Steigerung des Umsatzes zu  $CO_x$  zu verzeichnen. Besonders deutlich tritt das für MTBE (Abb. 4.9) und für Toluol (Abb. 4.13) ein. Im Fall von Phenol (Abb. 4.7) und der Knoblauchessenz (Abb. 4.11) ist diese Steigerung bedeutend geringer ausgeprägt bzw. nur in einem bestimmten Energiedichtebereich vorhanden.

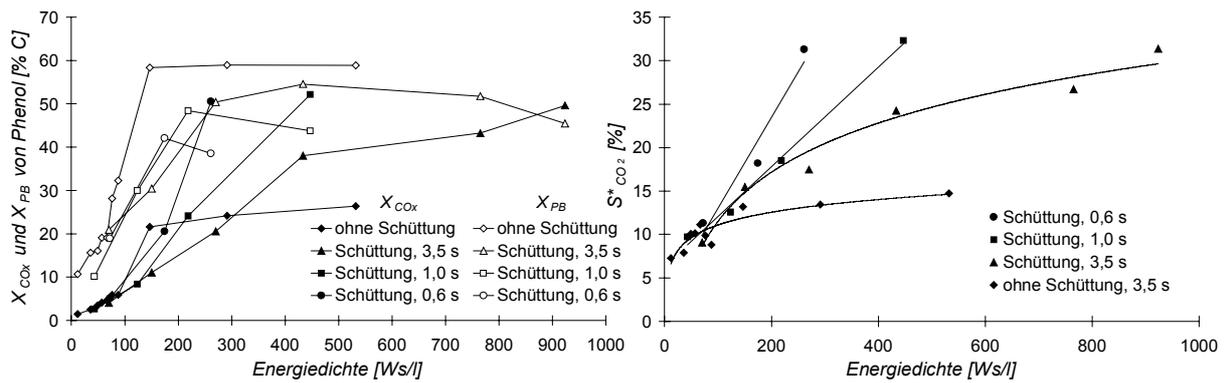


Abb. 4.7 u. 4.8:  $X_{COx}$  und  $X_{PB}$  sowie  $S^*_{CO_2}$  für die Oxidation von **Phenol** im NTP in Abhängigkeit von der Energiedichte für verschiedene Verweilzeiten (R1, 600 Hz, gepulst, Schüttung:  $BaTiO_3$ , Phenolkonzentration: ca. 185 ppmv, Verweilzeit: 3,5 s)

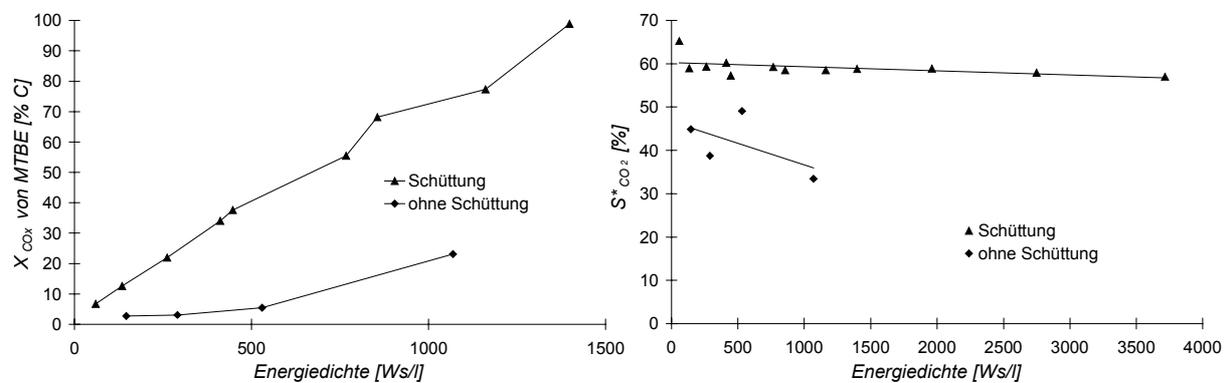


Abb. 4.9 u. 4.10:  $X_{COx}$  sowie  $S^*_{CO_2}$  für die Oxidation von **MTBE** im NTP in Abhängigkeit von der Energiedichte (R1, 600 Hz, gepulst, Schüttung:  $BaTiO_3$ , MTBE-Konzentration: ca. 185 - 200 ppmv, Verweilzeit: 3,5 s)

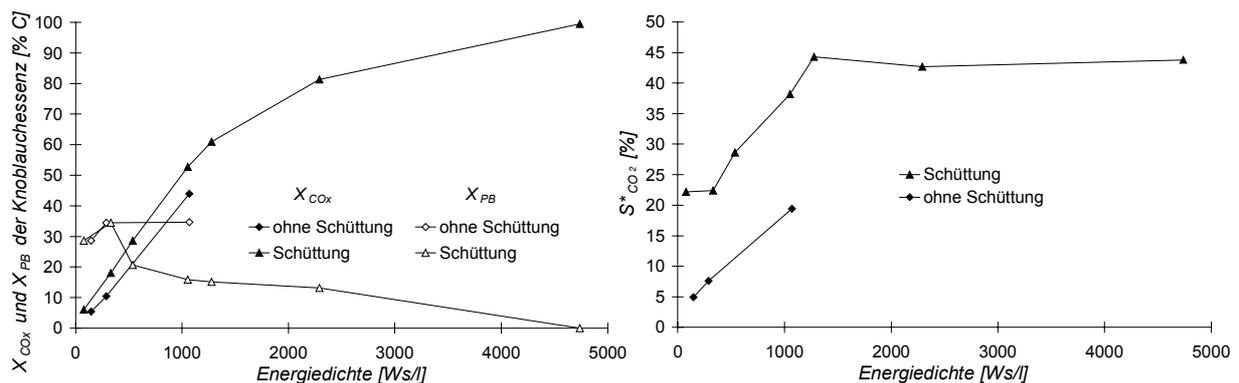


Abb. 4.11 u. 4.12:  $X_{COx}$  und  $X_{PB}$  sowie  $S^*_{CO_2}$  für die Oxidation einer **Knoblauchessenz** im NTP in Abhängigkeit von der Energiedichte (R1, 600 Hz, gepulst,  $BaTiO_3$ , Konzentration des OC im Abgas: 0,5 mg/l, Verweilzeit: ca. 3,5 s)

Durch den Einsatz von ferroelektrischen Schüttungen gelingt es, die Selektivität der Oxidation von Phenol, MTBE und der Knoblauchessenz zu  $CO_2$  deutlich zu verbessern. Für Toluol beträgt die Erhöhung der Selektivität nur ca. 5%.

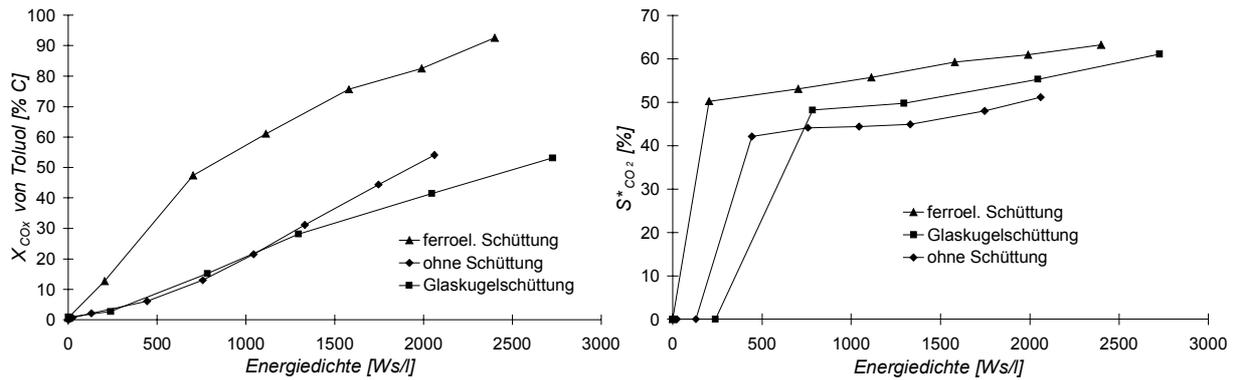


Abb. 4.13 u. 4.14:  $X_{CO_x}$  und  $X_{PB}$  sowie  $S^*_{CO_2}$  für die Oxidation von **Toluol** im NTP in Abhängigkeit von der Energiedichte (R3, 50 Hz, sinusförmig,  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ -Schüttung, Toluolkonzentration: ca. 450 ppmv, Verweilzeit: 30 s)

Interessanterweise scheint es möglich zu sein, durch eine Verringerung der Verweilzeit den Umsatz von Phenol zu  $CO_x$  und die Selektivität der Oxidation zu  $CO_2$  beträchtlich zu erhöhen (Abb. 4.7 u. 4.8). Der Hauptgrund dafür liegt in der Zurückdrängung der Belagbildung, die im homogenen Gasphasenplasma besonders am ersten oberen Drittel der Reaktorinnenwand beobachtet wird. Eine Erklärung dafür wäre die mit der Verringerung der Verweilzeit verbundene Erhöhung der axialen Durchmischung in der Schüttung. Belagvorläufersubstanzen wie Aerosole und Cluster-Ionen (Kap. 2.42) legen somit vermutlich längere Strecken in der Entladungszone zurück, bevor sie sich absetzen oder auskondensieren können. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, diese Substanzen durch plasmachemische Reaktionen zu oxidieren. Um den Einfluss von „rein geometrischen“ Oberflächeneffekten abschätzen zu können, wurde für die Oxidation von Toluol im NTP zusätzlich eine in ihrer Oberfläche der ferroelektrischen Schüttung ähnliche Glaskugelschüttung verwendet. Beide Schüttungen sind unporös. Die ferroelektrische  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ -Schüttung besitzt jedoch eine um den Faktor 200 höhere relative Dielektrizitätskonstante. Die Körner dieser Schüttung verfügen zudem noch über scharfe Ecken und Kanten. Im Gegensatz zu ferroelektrischen Schüttungen erreicht man mit der Glaskugelschüttung gegenüber dem homogenen Gasphasenplasma keine Steigerung des Umsatzes an Toluol zu  $CO_x$  (Abb. 4.13). Der Vergleich beider Umsatzkurven veranschaulicht, dass die Erhöhung des Umsatzes an Toluol zu  $CO_x$  im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung nicht auf unspezifische Oberflächenreaktionen bzw. auf eine höhere Turbulenz der Strömung zurückzuführen ist. Die leichte Selektivitätserhöhung für die Oxidation von Toluol zu  $CO_2$  wird nicht als signifikant angesehen.

Aus den in den Abbildungen 4.7 bis 4.14 dargestellten Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass auf Grund der elektrischen Eigenschaften der in der Entladungszone platzierten Ferroelektrika (Feldverstärkung zwischen den Körnern)

prinzipiell ein effektiverer Umsatz von VOCs zu  $\text{CO}_x$  und eine höhere Selektivität der Oxidation erreichbar sind. Im Gegensatz zur Literatur [48] wird auch für die Oxidation von Toluol in einem Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung eine Erhöhung des Umsatzes zu  $\text{CO}_x$  gefunden. Augenscheinlich hat eine mögliche verstärkte Stickstoffaktivierung keine drastisch negativen Auswirkungen auf Umsatz und Selektivität der Oxidation der VOCs.

Ob überhaupt und inwieweit die ‚reaktiveren Spezies‘, die auf Grund der höheren mittleren Elektronenenergie in der Entladungszone mit ferroelektrischer Schüttung gebildet werden, einen Anteil an den höheren Umsätzen der VOCs und der gesteigerten  $\text{CO}_2$ -Selektivität der Oxidation haben, lässt sich nicht genau feststellen.

Offensichtlich verringert sich aber die  $\text{O}_3$ -Konzentration im Abgasstrom des Barrierenreaktors mit ferroelektrischer Schüttung beträchtlich in Anwesenheit von VOCs (Phenol und MTBE) im Abgasstrom (Abb. 4.15). Der markante Unterschied in der  $\text{O}_3$ -Konzentration mit und ohne VOC-Dosierung könnte darauf hinweisen, dass ozonbildende O-Radikale ( $\text{O}(^3\text{P})$ ) oder  $\text{O}_3$  selbst durch Reaktionen mit VOCs verbraucht werden. Dadurch wird im Reaktorabgas nur noch sehr wenig  $\text{O}_3$  detektiert.

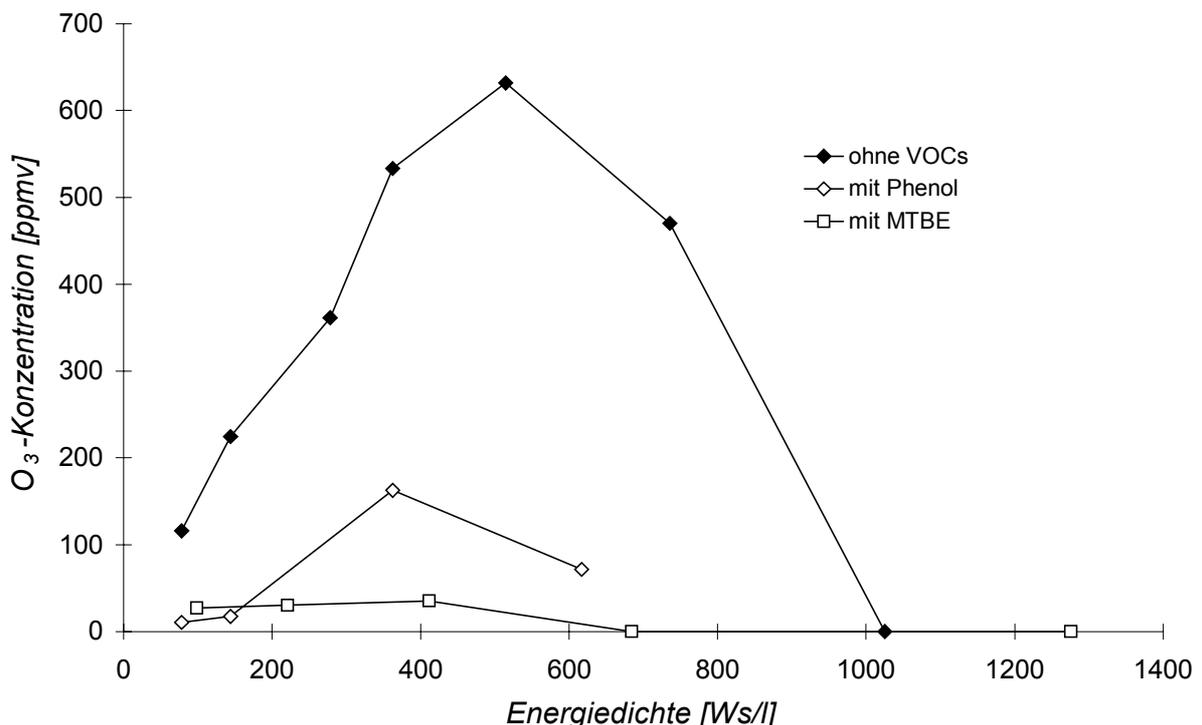


Abb. 4.15: Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Energiedichte für einen Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung bei unterschiedlicher Gaszusammensetzung (R1, 600 Hz, gepulst, Phenolkonzentration: 185 ppmv, MTBE-Konzentration: 200 ppmv, Verweilzeit: 3,5 s)

Die Spezies  $\text{O}(^3\text{P})$  wird neben den OH-Radikalen als einer der wichtigsten Reaktionspartner für die Oxidation von VOCs im NTP betrachtet (Kap. 2.4.2). Auf Grund

der vorgeschalteten Trocknungsreagenzien (Restfeuchte: ca. 200 ppmv) dürften OH-Radikale wegen ihrer im Vergleich zu  $O(^3P)$  viel kleineren Konzentration im homogenen Gasphasenplasma nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Mit einiger Sicherheit kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentration von  $O(^3P)$  im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung auf Grund der Ozoncharakteristik (Kap. 4.1.2) weit unter der im homogenen Gasphasenplasma liegt. Bei höheren Energiedichten ( $> 1000 \text{ Ws/l}$ ) muss die  $O_3$ - bzw.  $O(^3P)$ -Konzentration sehr gering sein, denn sonst müsste auf Grund des  $O_2$ -Überschusses  $O_3$  detektierbar sein (Abb. 4.4). Aber gerade auch bei diesen Energiedichten werden Umsätze und Selektivitäten ermittelt, die in ihrer Tendenz gut mit den Werten bei niedrigeren Energiedichten übereinstimmen (Abb. 4.7 - 4.14). Es gibt somit keine Anzeichen für einen Mechanismenwechsel der Oxidation in Abhängigkeit von der Energiedichte.

Da aber sowohl die Umsätze der VOCs zu  $CO_x$  als auch die Selektivität der Oxidation zu  $CO_2$  höher sind als im homogenen Gasphasenplasma, scheint es unwahrscheinlich, dass  $O(^3P)$  einer der Hauptreaktionspartner der VOCs im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung ist.

Über einen Reaktionsmechanismus, der diese Ergebnisse erklären würde, kann man nur spekulieren. Möglich wäre, dass andere reaktivere Sauerstoffspezies (Singulett-sauerstoff  $O(^1D)$  und Sauerstoffionen) bzw. Stickstoffspezies oder sogar höherenergetische Elektronen die Ausgangssubstanzen angreifen, und dass die dabei entstehenden Zwischenprodukte einfacher und vollständiger mit molekularem Sauerstoff oder mit den noch vorhandenen reaktiven Sauerstoffspezies umgesetzt werden.

#### 4.1.4 Selektivitätsuntersuchungen

Das veränderte Spektrum reaktiver Spezies in der Entladungszone mit ferroelektrischer Schüttung sollte sich auch auf die relativen Selektivitäten auswirken, mit der verschiedene sich im Gasstrom befindliche VOCs im NTP abgebaut werden.

Zum Vergleich wurden mit Toluol und Aceton zwei im homogenen Gasphasenplasma leicht bzw. schwer zu oxidierende Substanzen für entsprechende Untersuchungen ausgewählt. Der Umsatz wurde gaschromatographisch bestimmt und errechnet sich daher aus den ermittelten Peakflächen nach folgender Formel:

$$X_i = \frac{\bar{A}_0 - \bar{A}}{\bar{A}_0} \quad (4.1)$$

Die Variablen  $\bar{A}_0$  und  $\bar{A}$  entsprechen den Mittelwerten (aus 3 bis 6 Messungen) der Peakflächen, die sich im Fall von  $\bar{A}_0$  aus den Analysen, die vor dem NTP-Reaktor und im Fall von  $\bar{A}$  aus den Analysen, die nach dem NTP-Reaktor durchgeführt wur-

den, ergeben. Als Selektivitätsmaß dient der Quotient  $K$  der beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_{Ac}$  und  $k_{Tol}$ . Unter Annahme einer Kinetik 1. Ordnung für den Abbau dieser Substanzen im NTP ergibt sich:

$$K = \frac{k_{Tol}}{k_{Ac}} = \frac{\ln(1 - X_{Tol})}{\ln(1 - X_{Ac})}. \quad (4.2)$$

Aus den GAUßschen Fehlerfortpflanzungsgesetzen erhält man aus den Gleichungen 4.1 und 4.2 die Fehler

$$\bar{St}_{X_i} = \frac{\sqrt{\bar{A}^2 \cdot \bar{St}_{A_0}^2 + \bar{A}_0^2 \cdot \bar{St}_A^2}}{\bar{A}_0^2} \quad (4.3)$$

und

$$\bar{St}_K = \frac{\sqrt{\bar{St}_{X_{Tol}}^2 \cdot (1 - X_{Ac}) \cdot \ln^2(1 - X_{Ac}) + \bar{St}_{X_{Ac}}^2 \cdot (1 - X_{Tol}) \cdot \ln^2(1 - X_{Tol})}}{\ln^2(1 - X_{Ac}) \cdot (1 - X_{Tol}) \cdot (1 - X_{Ac})}. \quad (4.4)$$

Die Variablen  $\bar{St}_{A_0}$  und  $\bar{St}_A$  entsprechen den mittleren Fehlern des Mittelwertes der Peakflächen und berechnen sich aus den Standardabweichungen der Peakflächen  $\bar{St}_{A_0}$  und  $St_A$  (Anlage 4.1.4) sowie der Anzahl der Messungen  $n$  für die jeweilige Substanz nach folgender Gleichung:

$$\bar{St} = \frac{St}{\sqrt{n}}. \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.16 sind die Selektivitätsmaße  $K$  für verschiedene Reaktoren über der Energiedichte aufgetragen.

Die  $K$ -Werte für den Glasbarrierenreaktor ohne Schüttung liegen um den Faktor 1,5 bis 2 über den Werten der Reaktoren mit ferroelektrischer Schüttung. Die Barrierematerialien scheinen keinen maßgeblichen Einfluss auf die unterschiedliche Selektivität der Abbaureaktionen von Aceton und Toluol zu haben. Unterschiedliche relative Dielektrizitätskonstanten der Barrierematerialien ( $\epsilon_{Al_2O_3} = 9$  und  $\epsilon_{TiO_2} = 40 - 100$ ; siehe auch Tab. 3.1) führen nicht zu signifikanten Unterschieden in der Selektivität der Abbaureaktionen. Demgegenüber ist für die in ihren relativen Dielektrizitätskonstanten fast identischen Materialien ( $\epsilon_{Glas} = 5$  und  $\epsilon_{Al_2O_3} = 9$ ) eine annähernde Verdopplung der  $K$ -Werte festzustellen. Die Erhöhung der relativen Geschwindigkeitskonstante für den Abbau von Aceton um den Faktor 1,5 bis 2 im Fall des  $Al_2O_3$ - und des  $TiO_2$ -Barrierenreaktors ist demzufolge ausschließlich auf den Einsatz ferroelektrischer Schüttung in der Entladungszone dieser Reaktoren zurückzuführen.

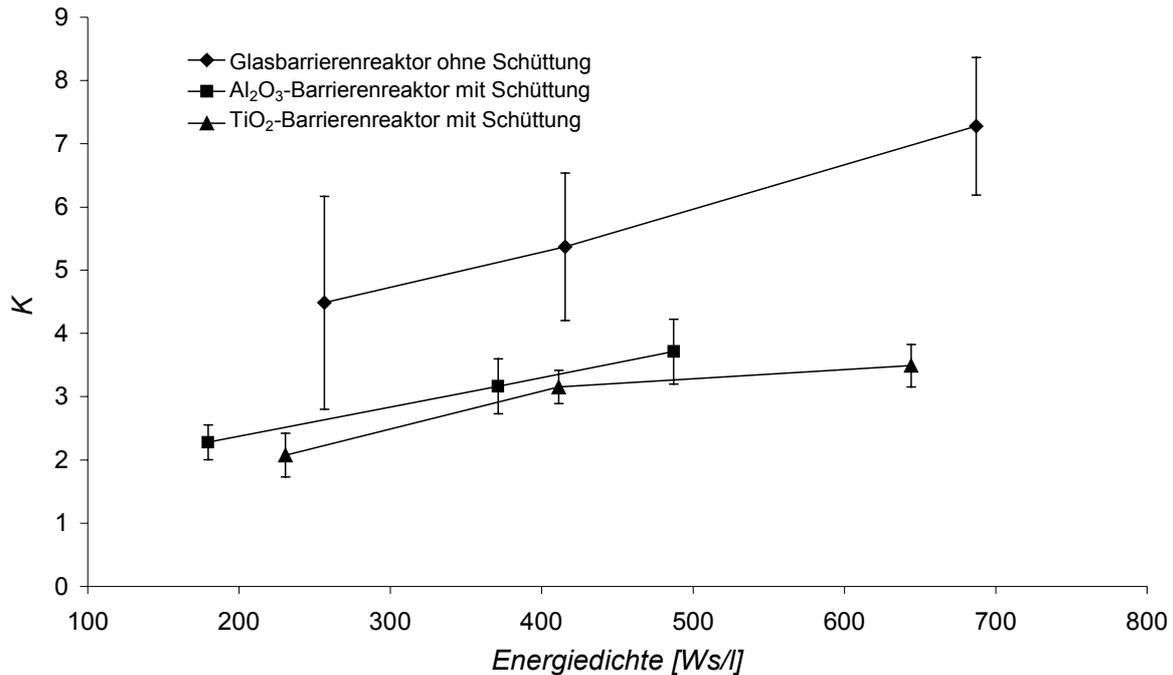


Abb. 4.16: Selektivität für die Oxidation eines Toluol-Aceton-Luft-Gemisches in Abhängigkeit von der Energiedichte für verschiedene Reaktorkonfigurationen (R4, R5, R6, 50 Hz, sinusförmig, Toluol- bzw. Acetonkonzentration: 75 ppmv bzw. 160 ppmv, PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Schüttung, Volumenstrom: 585 ml/min)

Die unterschiedliche Selektivität, mit der Aceton und Toluol abgebaut werden, kann nicht mit einer rein quantitativen Verbesserung der Entladung (z. B. Erhöhung der Anzahl der Mikroentladungen pro Volumen) begründet werden. Die Umsätze beider Substanzen müssten sich z. B. durch die Erhöhung der Anzahl der Mikroentladungen pro Gasvolumen annähernd gleich verändern. Es ist zudem nicht sehr wahrscheinlich, dass dieses Ergebnis durch Temperatur- oder Oberflächeneffekte verursacht wird. Plausibel wäre dagegen, dass die höhere mittlere Elektronenenergie im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung eine im Vergleich zum homogenen Gasphasenplasma andere Zusammensetzung der reaktiven Spezies entstehen lässt. Vermutlich werden im Schüttungsreaktor verstärkt höherenergetische Spezies gebildet, die auf Grund ihrer Reaktivität verstärkt die Acetonmoleküle angreifen.

Die durchschnittliche relative Standardabweichung der *K*-Werte für den Glasbarrierenreaktor liegt mit 25% weit über den Werten der anderen beiden Reaktorvarianten (13% und 12%). Die geringe Schwankungsbreite der letzteren Messwerte ist möglicherweise auf ein stabileres Betriebsregime (günstigere Strömungsverhältnisse auf Grund besserer Durchmischung) der Reaktoren mit ferroelektrischer Schüttung zurückzuführen.



Poröses und unporöses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  als Trägermaterialien wurden mit schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffen (Poly[ethylen glycol] (Carbowax 400), n-Eicosan und p-Terphenyl) beladen. Diese Verbindungen haben bei Umgebungstemperatur einen vernachlässigbaren Dampfdruck und sind Vertreter verschiedener Stoffgruppen (aromatisch, aliphatisch; Kap. 3.3). Das n-Eicosan wurde speziell ausgewählt, da es als Paraffin nur sehr schwer von  $\text{O}_3$  direkt angegriffen werden kann. Als Vertreter der VOCs wurde Toluol dem mit den unbeladenen Schüttungen gefüllten Reaktor über den Gasstrom zudosiert. Die durch Sorption der Verbindungen an der Oberfläche der Trägermaterialien präparierten Modellsysteme wurden hinsichtlich des Umsatzes zu flüchtigen Verbindungen ( $\text{CO}_x$  und VOCs) und der Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  im NTP (ESR) und im Nachschaltmodus (ZSR) untersucht. Im NTP ist eine Trennung zwischen den Effekten der kurz- und längerlebigen Spezies nicht möglich (Abb. 4.17). Die Versuche im ZSR erlaubten hingegen die selektive Untersuchung der Reaktionen von längerlebigen, relativ stabilen Spezies mit den Modellsubstanzen. Der Versuch im differenziellen Reaktor (DR) hatte das Ziel, den Einfluss von extern erzeugtem  $\text{O}_3$  auf den Abbaugrad des OC (Eic/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und auf die Selektivität der Oxidation des Eicosans zu  $\text{CO}_2$  im ESR zu untersuchen.

Typische Katalysatoren verfügen über große aktive Oberflächen, an denen Reaktionspartner sorbieren können. Für die Ausnutzung der Synergieeffekte, die eine Kombination von NTP und heterogener Katalyse mit sich bringen könnte, ist es essenziell, dass kurzlebige reaktive Spezies nahe der aktiven Oberfläche bzw. im Porensystem der Katalysatoren existieren (Kap. 2.6.2). Ziel der Untersuchungen war es daher, eindeutig zu klären, ob und in welchem Umfang die in der Abbildung 4.17 rot dargestellte Reaktion stattfindet.

Sollten nur längerlebige Spezies (Lebensdauer  $> 1$  s) in der Lage sein, zur inneren Katalysatoroberfläche zu diffundieren, würde der Großteil, der im NTP gebildeten reaktiven Spezies, für heterogene Oxidationsreaktionen ungenutzt bleiben. Obwohl noch nicht genau bekannt ist, welche längerlebigen reaktiven Spezies im NTP entstehen können [22, 74], so spielt doch mit Sicherheit  $\text{O}_3$  eine erhebliche Rolle als Oxidationsmittel. Für eine Oxidation von VOCs durch eine heterogen katalysierte Ozonzersetzung bedarf es allerdings keiner Plasmakatalyse. Ein Ozongenerator und eine nachgeschaltete Katalysatorschüttung würden ausreichen.

Prinzipiell ergeben sich zwei Möglichkeiten, die eine Existenz von reaktiven kurzlebigen Spezies im Porenraum erklären könnten (Abb. 2.16):

Die kurzlebigen Spezies werden in der Gasphase des Zwischenkornvolumens gebildet und diffundieren anschließend in den Porenraum und/oder die kurzlebigen reaktiven Spezies werden in den Poren selbst gebildet.

#### 4.2.1 Thermodesorptionsuntersuchungen der KW-beladenen Schüttungen

Das Ziel der TPD-Untersuchungen war es, Aussagen über die Sorptionsplätze der Modellsubstanzen machen zu können. Besonders wichtig war dabei die Beantwortung der Frage, ob es gelungen ist, durch die angewandten Präparierungsschritte (Kap. 3.5) die Modellsubstanzen an der inneren Oberfläche der porösen Trägermedien (Silicagel und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) zu sorbieren.

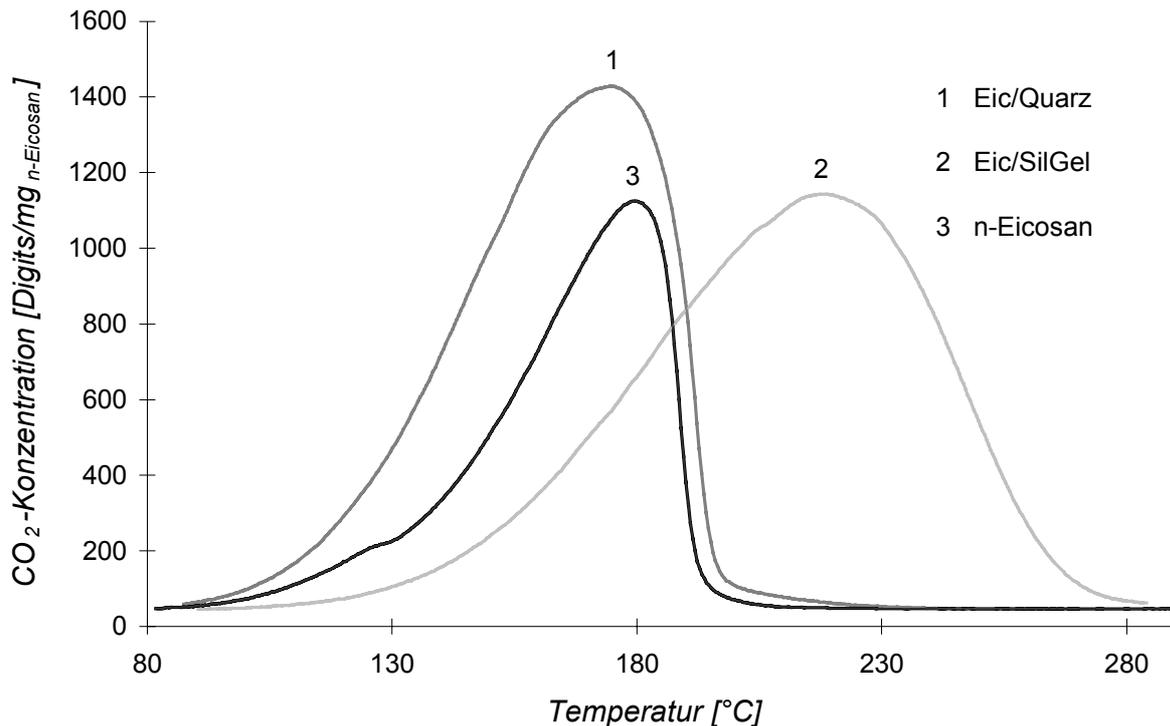


Abb. 4.18: Verdampfung von n-Eicosan auf Quarz und Silicagel sowie von purem n-Eicosan, dargestellt in Form der CO<sub>2</sub>-Konzentration nach Totaloxidation im Luftstrom bei einer Aufheizrate von 800 K/h

Die Abbildungen 4.18 und 4.19 stellen die TPD-Kurven für n-Eicosan auf Silicagel und Quarz sowie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dar. Aus Vergleichsgründen wurde zusätzlich die Verdampfungscharakteristik von purem n-Eicosan angegeben. Als Maß für die Desorption diente die CO<sub>2</sub>-Konzentration nach einer katalytischen Totaloxidation aller desorbierten organischen Substanzen.

Die Desorptionsmaxima liegen für n-Eicosan auf Quarz und pures n-Eicosan zwischen 170°C und 180°C und für n-Eicosan auf Silicagel bei ca. 220°C. Im Fall von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Trägermaterial erhält man eine ähnliche Desorptionskinetik mit Maxima bei ca. 200°C für n-Eicosan auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und pures n-Eicosan sowie bei 330°C für n-Eicosan auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

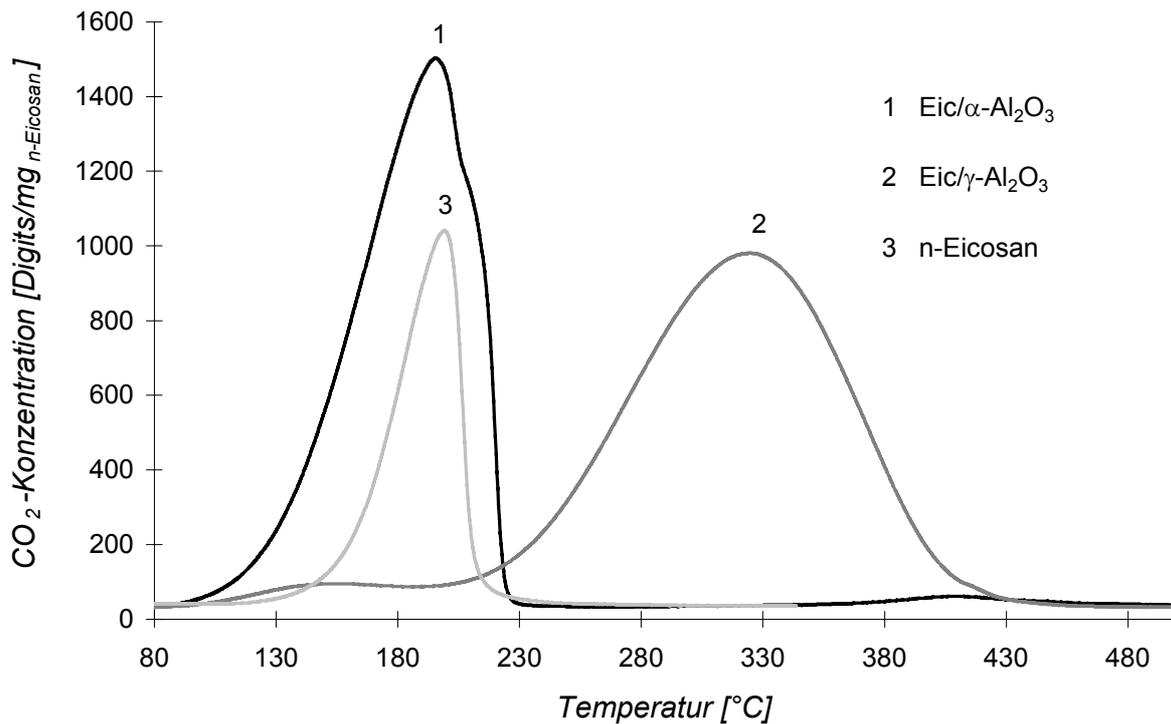


Abb. 4.19: Verdampfung von n-Eicosan auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie von purem n-Eicosan, dargestellt in Form der CO<sub>2</sub>-Konzentration nach Totaloxidation im Luftstrom bei einer Aufheizrate von 1300 K/h

Auffällig ist die Übereinstimmung im Verlauf der TPD-Kurven der unporösen KW-be-ladenen Schüttungen und des reinen n-Eicosans. Der starke Abfall der CO<sub>2</sub>-Konzentration unmittelbar nach dem Erreichen des Maximums deutet auf die Desorption der letzten Eicosanschichten hin. Im Unterschied dazu kann man aus der GAUß-Form der Desorptionskurven für die porösen Modellsysteme auf einen diffusionskontrollierten Transportmechanismus schließen, der die TPD-Kurven bestimmt.

Erwartungsgemäß benötigt man im Vergleich zu den unporösen Trägern (Quarz und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eine höhere Temperatur (Differenz ca. 50 K bzw. 130 K) um das n-Eicosan von Silicagel und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vollständig zu desorbieren. Der diffusionskontrollierte Massetransport des n-Eicosan in den Poren des Silicagels und des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist erheblich langsamer als der konvektive Massetransport, der an den unporösen Trägern geschwindigkeitsbestimmend ist. Die größere Differenz zwischen den beiden Maxima für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zu den SiO<sub>2</sub>-Systemen ist möglicherweise auf die im Durchschnitt kleineren Porenradien im  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückzuführen, welche zu einer stärkeren Verlangsamung der Diffusion des n-Eicosans aus dem Porenraum führen. Denkbar wäre aber auch, dass die adsorptiven Bindungskräfte des n-Eicosans am  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> größer sind als am Silicagel.

Die Abbildungen 4.20 bis 4.23 zeigen thermogravimetrische (TG) Analysen. Sie verdeutlichen die Desorptionscharakteristik von unbeladenem Silicagel, von n-Eicosan auf Silicagel und Quarz sowie von einer Mischung aus nahezu gleichen Mengen an mit n-Eicosan beladenem Quarz und unbeladenem Silicagel.

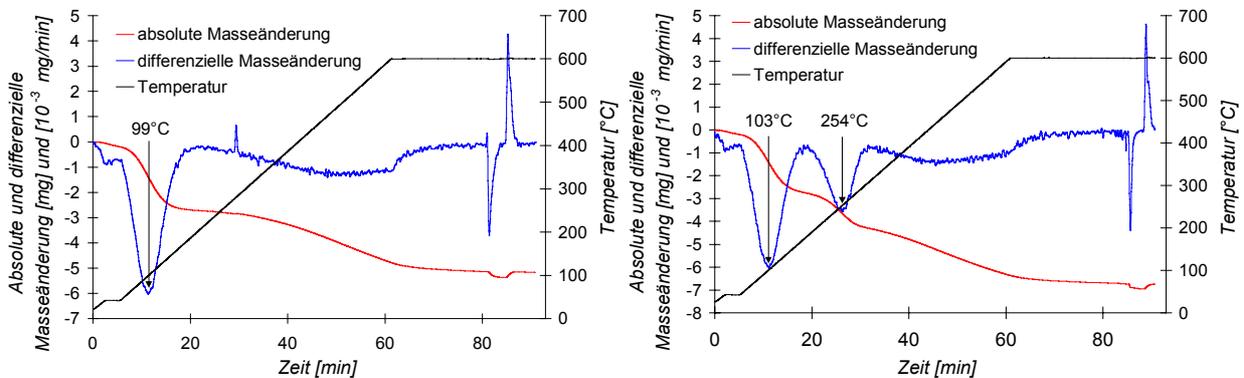


Abb. 4.20 und 4.21: Thermogramme von purem Silicagel (Abb. 4.20) und Eicosan auf Silicagel (Abb. 4.21) (Probenmasse ca. 130 mg)

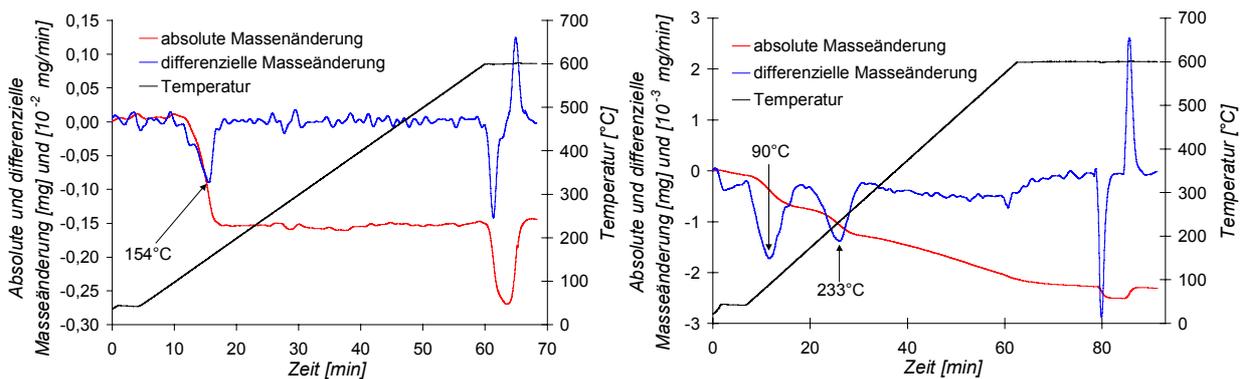


Abb. 4.22 und 4.23: Thermogramme von Eicosan auf Quarz (Abb. 4.22) und Eicosan auf Quarz im Gemisch (1:1) mit unbeladenem Silicagel (Abb. 4.23) (Probenmassen ca. 19 und 100 mg)

Das Maximum der Desorption liegt für n-Eicosan auf Quarz bei ca. 154°C (Abb. 4.22) und für n-Eicosan auf Silicagel zwischen 230°C und 260°C (Abb. 4.21 und 4.23). Der Peak zwischen 90°C und 105°C für die Silicagelproben (Abb. 4.20, 4.21 und 4.23) entspricht dem Gewichtsverlust durch verdampfendes Wasser, welches aus den Poren in die Gasphase diffundiert. Wenn 600°C erreicht sind, wird von der Helium- auf eine Sauerstoffatmosphäre gewechselt, um eventuell nicht mehr desorbierbare Kohlenstoffverbindungen zu oxidieren (Abbrand). In allen Thermogrammen ist der Anteil an nicht desorbierbaren, aber oxidierbaren Verbindungen annähernd Null, da trotz des Umschaltens auf eine Sauerstoffatmosphäre keine weitere Gewichtsabnahme festzustellen ist.

Erwartungsgemäß kann man wie bei der Messung der Thermodesorption über die CO<sub>2</sub>-Konzentration (Abb. 4.18 und 4.19) auch mittels der Thermogravimetrie eine

Verschiebung der Desorptionsmaxima des Eicosans hin zu höheren Temperaturen für die porösen Trägersystemen beobachten.

Das Thermogramm für die Mischung aus n-Eicosan auf Quarz und unbeladenem Silicagel (Abb. 4.23) ist nahezu identisch mit dem Thermogramm von n-Eicosan auf Silicagel (Abb. 4.21). Für n-Eicosan auf Quarz wäre ein Desorptionspeak zwischen 150 und 160°C zu erwarten (Abb. 4.22). In diesem Temperaturbereich konnte kein Peak detektiert werden. Dafür wird ein Peak bei ca. 230°C gefunden, der charakteristisch für das Modellsystem n-Eicosan auf Silicagel ist (Abb. 4.21). Es muss daher davon ausgegangen werden, dass das von der Quarzoberfläche desorbierte n-Eicosan vollständig an der porösen Oberfläche des Silicagels readsorbiert. Demzufolge kann eine Readsorption des n-Eicosans, welches sich eventuell an der äußeren Oberfläche des Silicagels befindet, an der inneren Oberfläche nicht ausgeschlossen werden.

Die TPD- und TG-Ergebnisse belegen deshalb nicht zwingend eine Adsorption der Modellsubstanzen auf der inneren Oberfläche der porösen Träger.

#### *4.2.2 Differenzielle Scanning-Kalorimetrie der KW-beladenen Schüttungen*

Das Ziel der DSC-Untersuchungen war nicht vorrangig die Bestimmung der Schmelztemperatur bzw. -enthalpie von Eicosan, sondern vor allem eine Aussage über die Existenz eines Eic-Schmelzpeaks für die porösen und unporösen Proben, wodurch die Präsenz des Eicosans im inneren Porenraum verifiziert werden könnte. Da jeder Phasenübergang einer Substanz durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle ...) dieser Substanz bestimmt wird, kann ein Phasenübergang nur nachgewiesen werden, wenn auch eine genügend große Anzahl dieser Teilchen miteinander wechselwirken. Für Eic/Quarz, wo von einer Bulk-Phase des Eicosans mit ca. 70 Schichten (Tab. 3.3) ausgegangen werden kann, muss ein Schmelzpeak nachweisbar sein. Geht man von einer nahezu vollständig dispersen Verteilung des Eicosans auf der Oberfläche des Silicagels aus, dürfte kein Schmelzpeak zu beobachten sein.

Im Fall von Eic/Quarz (Abb. 4.24) ist, wie erwartet, ein Schmelzpeak (mit einem Maximum bei ca. 35°C) vorhanden. Sowohl die Schmelztemperatur als auch die spezifische Schmelzenthalpie stimmen gut mit tabellierten Werten überein [75]. Im Gegensatz dazu kann für Eic/SilGel (Abb. 4.25) kein Schmelzpeak beobachtet werden. Der breite Peak mit einem Maximum bei ca. 93°C entspricht dem Verdampfungspeak des im Porenraum des Silicagels sorbierten Wassers. Das Fehlen eines

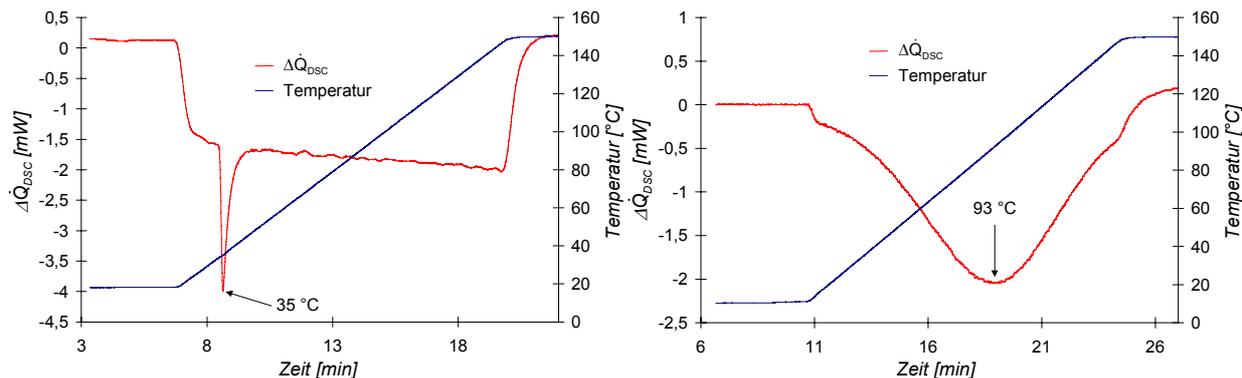


Abb. 4.24 und 4.25: Thermogramme von Eic/Quarz (Abb. 4.24) und Eic/SilGel (Abb. 4.25) (Probenmassen: 22,68 mg für Eic/Quarz und 9,07 mg für Eic/SilGel)

Schmelzpeaks für Eic/SilGel ist der eindeutige Nachweis für eine nahezu ideal disperse Verteilung des Eicosans auf der inneren Oberfläche des Silicagels.

Auf Grund einer ähnlichen Beladungsmethodik (Kap. 3.3) wird von einer annähernd gleichen dispersen Verteilung aller schwerflüchtigen Verbindungen (CW, Eic und TPh) auch auf dem porösen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgegangen.

#### 4.2.3 Messung des Ozonzersetzungspotenzials der unbeladenen Schüttungen im Zweistufenreaktor (ZSR)

Ein wichtiger Reaktionsweg bei einer katalytisch unterstützten Oxidation im NTP ist die Erzeugung von O<sub>3</sub> im Zwischenkornvolumen und die Zerstörung von O<sub>3</sub> an den aktiven Zentren des Katalysators. Bei der Zersetzung von O<sub>3</sub> entsteht nach der Gleichung



ein reaktives Sauerstoffatom. Dieser Prozess wurde für eine Reihe von Katalysatoren beschrieben [76 - 79], unter anderem auch für Silicagel und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80]. Die O-Atome werden an der Oberfläche stabilisiert und reagieren sukzessive nach dem Rideal-Eley-Mechanismus mit O<sub>3</sub> bzw. mit einem zweiten Sauerstoffatom nach den folgenden Gleichungen [80, 81]:



und



OYAMA nimmt für den Fall der Ozonzersetzung an MnO<sub>2</sub> an, dass die Reaktion 4.7 zur Bildung eines an der Oberfläche stabilisierten Peroxyradikals führt, welches sich sehr langsam zu molekularem Sauerstoff zersetzt [82]. Allerdings sind auch Reaktionen der O-Radikale mit organischen Verbindungen möglich.

Die Zersetzung von  $O_3$  an  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  findet vermutlich an dessen Lewis- [79] und im Fall von Silicagel an dessen Lewis- und Brønstedzentren statt [83].

Plasmakatalytische Effekte beruhen zusätzlich auf der Ausnutzung des Oxidationspotenzials der kurzlebigen Spezies für die Oxidation der an der inneren Oberfläche des Katalysators sorbierten organischen Substanzen. Um die plasmakatalytischen Effekte von der konventionellen Ozonzersetzungskatalyse zu unterscheiden, wurden die Experimente mit verschiedenen Reaktortypen (ESR/ZSR) durchgeführt. Der Grad der Ozonzersetzung im ZSR kann analog der Umsatzgleichung 4.1 wie folgt definiert werden:

$$X_{O_3} = \frac{c_{O_3,0} - c_{O_3}}{c_{O_3,0}} \quad (4.9)$$

Die Variablen  $c_{O_3,0}$  und  $c_{O_3}$  stehen für die  $O_3$ -Konzentration am Reaktorein- und Reaktorausgang. Alle Schüttungsmaterialien wurden auf ihre Ozonzersetzungsfähigkeit im ZSR getestet, indem sie von einem kontinuierlichen Luftstrom mit ca. 3000 ppmv  $O_3$  und einer Verweilzeit von ca. 0,8 s durchströmt wurden.

Der Grad der Ozonzersetzung an  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  war sehr stark abhängig von der Vorbehandlung der Proben. Ohne jegliche Vorbehandlung betrug der Grad der Ozonzersetzung am  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  nur ca. 16% (Abb. 4.49). Nach einer Ausheizperiode von ca. 12 h bei  $450^\circ\text{C}$  in Luft lag der Grad der Ozonzersetzung dagegen bei 100% (Abb. 4.49). Die anderen verwendeten Schüttungen (Quarz, Silicagel und  $\alpha\text{-Al}_2O_3$ ) verfügten nach gleicher Vorbehandlung über keine Ozonzersetzungsaktivität.

#### 4.2.4 Oxidation der immobilisierten Modellsubstanzen im Einstufenreaktor (ESR)

Die Abbildungen 4.26 bis 4.29 zeigen die Kurven der  $CO_X$ - und der  $O_3$ -Konzentration des katalytisch unterstützten Abbaus von n-Eicosan auf  $\alpha$ - und  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  sowie n-Eicosan auf Quarz und Silicagel im ESR. Zum Vergleich sind in den Abbildungen die für die unbeladenen Schüttungen gemessenen  $O_3$ -Konzentrationen am Reaktorausgang dargestellt. Für Carbowax (CW/ $\gamma\text{-Al}_2O_3$  und CW/ $\alpha\text{-Al}_2O_3$ ) erfolgte keine kontinuierliche Messung der  $O_3$ -Konzentration.

Die schwarze Kurve, die exemplarisch nur in Abbildung 4.26 eingezeichnet wurde, symbolisiert die Konzentration ( $c_{C,ges}$ ) des gesamten den ESR verlassenden Kohlenstoffs. Diese Konzentration entspricht der  $CO_2$ -Konzentration nach dem Totaloxidationsofen (Kap. 3.1). Durch das Umschalten zwischen Totaloxidation ( $c_{CO} = 0$  ppmv) und  $CO_X$ -Messung ( $c_{CO} > 0$  ppmv) ergeben sich auch die Sprünge in den  $CO_X$ -Konzentrationen. Die grauen Kurven (Abb. 4.26 und 4.28) erhält man aus der Summe

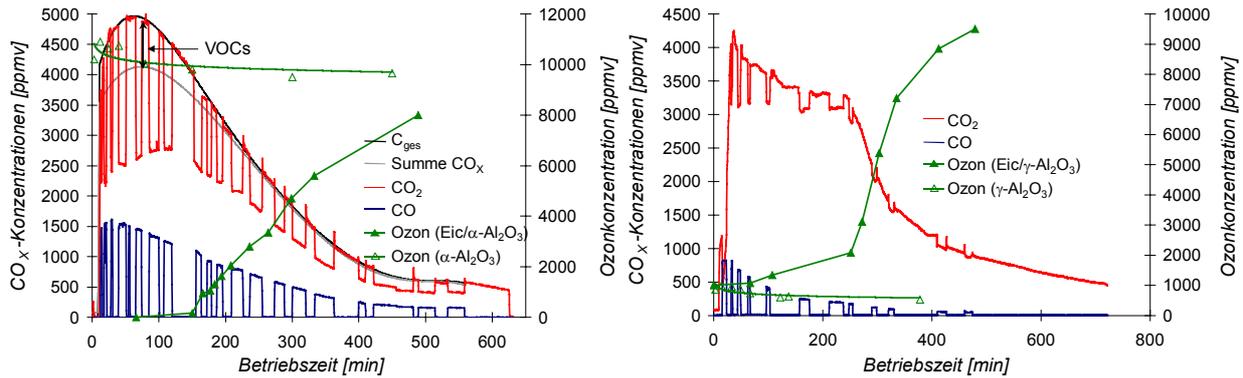


Abb. 4.26 und 4.27: CO<sub>x</sub>- und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von Eic/α- (links) und Eic/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rechts) sowie die Ozonkonzentration für die unbelasteten Schüttungen im ESR

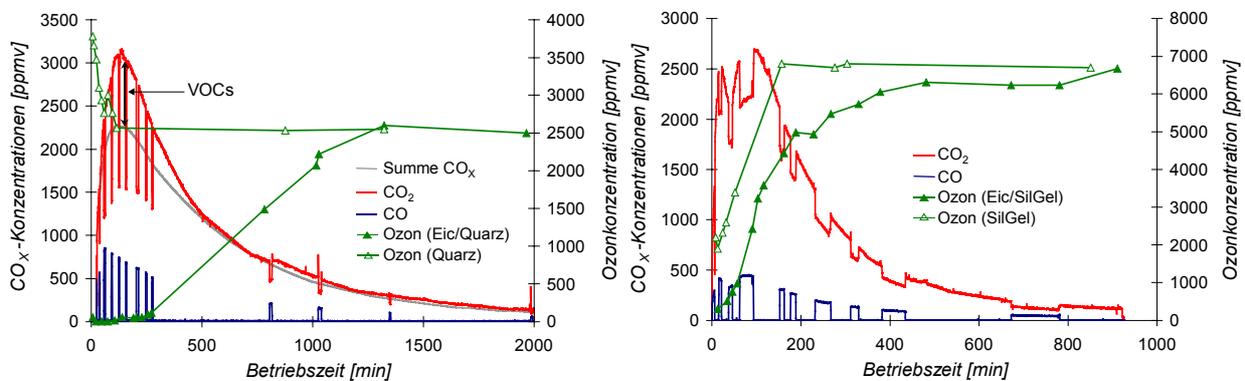


Abb. 4.28 und 4.29: CO<sub>x</sub>- und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von Eic/Quarz (links) und Eic/SilGel (rechts) im ESR sowie die Ozonkonzentration für die unbelasteten Schüttungen

von  $c_{CO_2}$  und  $c_{CO}$  (auch  $c_{CO_x}$ ). Entspricht diese Konzentration nicht  $c_{C,ges}$  im Abgas, so verlassen zudem organische Zwischenprodukte mit einer Kohlenstoffkonzentration  $c_{C,VOCs}$  den Plasmareaktor (Abb. 4.26 und 4.28). Für diese Konzentration gilt:

$$c_{C,VOCs} = c_{C,ges} - c_{CO_x} = c_{C,ges} - (c_{CO_2} + c_{CO}). \quad (4.10)$$

Die Versuche wurden abgebrochen, wenn die CO<sub>x</sub>-Konzentrationen auf einem niedrigen Niveau (< 500 ppmv) nahezu konstant blieben.

Für die Oxidation aller Modellsubstanzen durchläuft die CO<sub>x</sub>-Konzentration ein Maximum und die O<sub>3</sub>-Konzentration steigt mit zunehmender Betriebszeit. Das Maximum der CO<sub>x</sub>-Konzentration könnte auf eine der CO<sub>x</sub>-Bildung vorausgehende Anoxidationsphase der KW hinweisen. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration liegt dabei stets erheblich über der von CO. Das Konzentrationsverhältnis CO<sub>2</sub>/CO ist größer für die porösen (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Silicagel) im Vergleich zu den unporösen Schüttungen (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Quarz). Die abfallenden CO<sub>x</sub>- bei gleichzeitig steigenden O<sub>3</sub>-Konzentrationen lassen einen Zusammenhang zwischen beiden Größen vermuten.

### *Eic/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Eic/Quarz*

Für die unporösen Materialien (Abb. 4.26 und 4.28) werden nach unterschiedlichen Betriebszeiten im Plasma die für die unbeladenen Schüttungen charakteristischen O<sub>3</sub>-Konzentrationen erreicht. Dagegen wird während der Hauptphase der Oxidation (bis 200 min) nahezu kein O<sub>3</sub> detektiert. Die Ursache kann sowohl in dem Verbrauch von Ozonvorläuferspezies (kurzlebige O-Atome) als auch in einer möglichen Reaktion von O<sub>3</sub> mit den Zwischenprodukten der plasmagestützten Oxidation liegen. Erst mit nachlassender Oxidation (CO<sub>x</sub>-Bildung) steigt die O<sub>3</sub>-Konzentration kontinuierlich an, da der Kohlenstoffgehalt stetig abnimmt und demzufolge immer weniger Ozonvorläuferspezies und O<sub>3</sub> selbst für die Oxidation verbraucht werden. Die trotz gleicher eingebrachter Wirkleistung und nahezu identischer Porosität unterschiedlichen O<sub>3</sub>-Konzentrationen für die beiden unbeladenen unporösen Schüttungen (10000 ppmv bzw. 6000 ppmv für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Quarz) könnten durch die voneinander abweichenden relativen Dielektrizitätskonstanten verursacht werden. Sie betragen ca. 5 für SiO<sub>2</sub> und 13 für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kap. 3.4).

### *Eic/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Für Eic/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abb. 4.27) wird zu Beginn des Versuches (ca. 50 min) eine O<sub>3</sub>-Konzentration (ca. 750 ppmv) detektiert, die annähernd mit der mit unbeladenem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemessenen übereinstimmt. Schon nach relativ kurzer Betriebsdauer (> 100 min) erhöht sich die O<sub>3</sub>-Konzentration stark und übersteigt am Ende des Versuches den für die unbeladene Schüttung charakteristischen Wert um ein Vielfaches. Erstaunlicherweise wird dabei für alle Modellsubstanzen auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR der für unbeladenes  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> typische Wert von ca. 9000 - 10000 ppmv O<sub>3</sub> erreicht. Die Ozonzersetzungsfähigkeit nimmt daher mit zunehmender Oxidationsdauer stark ab, bis sie völlig zum Erliegen kommt. Zusätzliche Untersuchungen mit der am Ende des Versuches entnommenen Schüttung im ZSR haben gezeigt, dass kein O<sub>3</sub> mehr zersetzt wird. Der Verlust der Ozonzersetzungsfähigkeit wird aber scheinbar nicht durch die NTP-Aktivität (Entladungsvorgänge, elektrische Felder) bzw. durch unvermeidbare NTP-Produkte (NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub>) verursacht, denn sonst würde auch beim unbeladenen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die O<sub>3</sub>-Konzentration nach einer gewissen Betriebszeit ansteigen. Dies wurde jedoch nicht nachgewiesen.

Eine eindeutige Aussage, ob das Nachlassen der Oxidationsaktivität mit dem Verlust der Ozonzersetzungsfähigkeit korreliert oder ob letztere durch die Oxidation des Eicosans verursacht wurde, kann an dieser Stelle noch nicht getroffen werden.

### *Eic/SiGel*

Die Ozonkonzentrationskurve von Eic/SiGel (Abb. 4.29) unterscheidet sich nur durch eine Differenz von ca. 1000 ppmv von der von purem Silicagel. Gegen Ende des Versuches (ab 400 min) verringert sich der Unterschied und wird nahezu Null. Diese Differenz wäre am plausibelsten durch einen Verbrauch an Ozon oder Ozonvorläuferspezies (O-Atome) durch direkte Reaktion mit den organischen Substanzen erklärbar. Durch die Experimente im ZSR ist auszuschließen, dass die Präparierung von Silicagel mit Eicosan zu einem Anstieg der Ozonzersetzungsfähigkeit führt.

Welche Ursache der Anstieg der O<sub>3</sub>-Konzentration bis ca. 200 min für das unbeladene Silicagel hat (das sich demzufolge nicht wie Quarz verhält) ist unklar, insbesondere, da das hier verwendete Silicagel im ZSR keine Ozonzersetzungsaktivität gezeigt hat (Kap. 4.2.3). Mögliche Ursachen wären ein „Verbrauch“ von Ozonvorläuferspezies (O-Atomen) durch Reaktionen mit Oberflächenspezies des Silicagels bzw. eine durch die Plasmaaktivität (Wirkung der elektrischen Felder bzw. mögliche Entladungsvorgänge in den Poren) erst geschaffene, zeitlich begrenzte Ozonzersetzungsfähigkeit des Silicagels.

#### *4.2.5 Oxidation der immobilisierten Modellsubstanzen im ZSR*

Die Versuche im ZSR mit den vorhandenen Modellsystemen ermöglichen eine Unterscheidung zwischen plasmainduzierten und heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen. Dies dient auch der Separation des Einflusses kurz- und langlebiger reaktiver Spezies.

Analog zu den Versuchen im NTP (ESR) erfolgte eine kontinuierliche Bestimmung der CO<sub>x</sub>- und O<sub>3</sub>-Konzentrationen in der Abluft während der Versuche (Abb. 4.30). Die O<sub>3</sub>-Konzentration am Eingang der zweiten Reaktorstufe betrug für alle getesteten Modellsysteme 2800 - 3500 ppmv. Für Eic und TPh auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie Eic auf Silicagel und Quarz war der Abbaugrad des OC im ZSR gleich bzw. nahezu Null. Ein signifikanter Abbau des OC im ZSR konnte nur für alle KW-beladenen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schüttungen und für CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet werden.

Ähnlich wie bei den Modellsystemen im ESR verlaufen die CO<sub>x</sub>-Konzentrationskurven mit den KW-beladenen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schüttungen durch ein Maximum, und die O<sub>3</sub>-Konzentrationen steigen mit zunehmender Betriebszeit an (Abb. 4.30), um sich (wie z. B. für das System TPh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nach ca. 100 min konstant auf den Wert der O<sub>3</sub>-Konzentration am Reaktoreingang einzustellen. Die Deaktivierung der Ozonzersetzung des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ZSR beweist, dass die Ursache der Deaktivierung nicht allein in der Plasmaaktivität zu suchen ist.

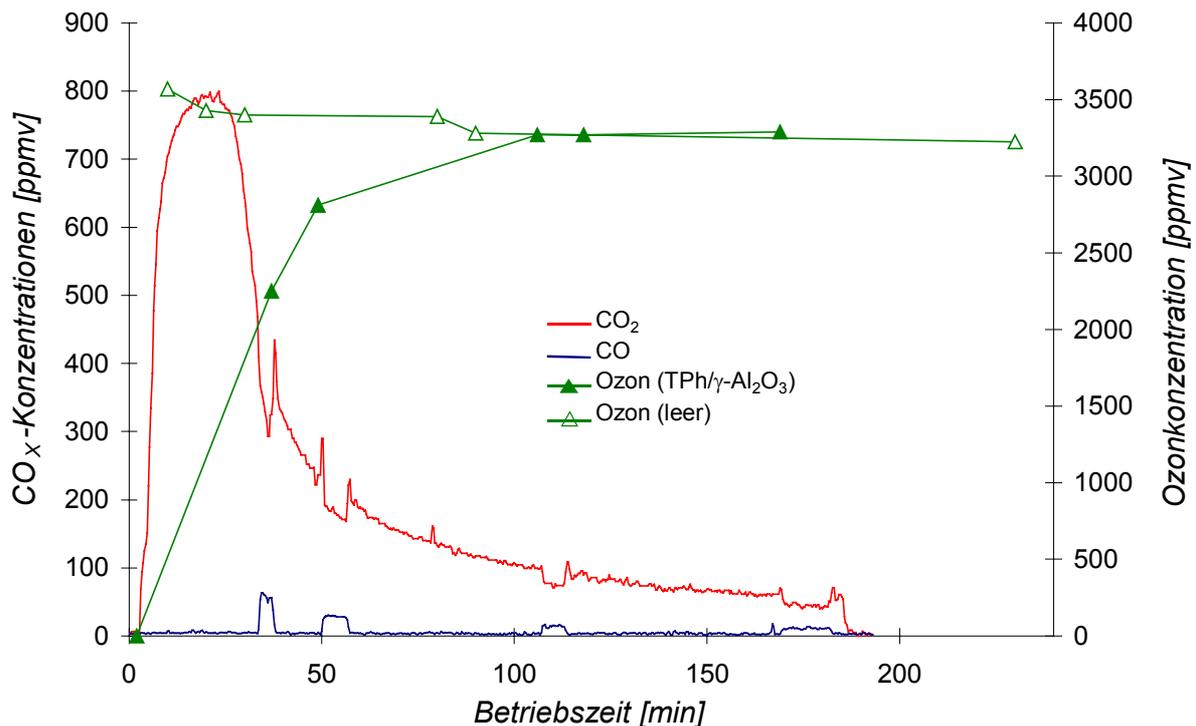


Abb. 4.30: CO<sub>x</sub>- und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von TPh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ZSR sowie die Ozonkonzentration am Ausgang des leeren ESR ohne zweite Reaktorstufe (entspricht der Ozoneingangskonzentration der zweiten Reaktorstufe)

#### 4.2.6 Oxidation von Eicosan auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im differentiellen Reaktor (DR)

Das Ziel der Untersuchung des Abbaus des OC im DR war eine Abschätzung des Einflusses der Ozonzersetzung auf die Oxidation des Eicosans im NTP durch die Zudosierung von extern produziertem O<sub>3</sub> (ca. 3000 ppmv).

Es wurde nur eine geringe Menge von Eic/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Realisierung einer differentiellen Betriebsweise (schmale Schicht des Trägermaterials) am Anfang der Entladungszone des ESR positioniert, um eine Ozonbildung im Gasstrom vor dieser Schicht zu unterbinden. Das Einbringen der schmalen Schicht von Eic/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sollte folglich die Oxidationseffekte durch Elementarprozesse im NTP gegenüber denen, die durch O<sub>3</sub> hervorgerufen werden, hervorheben und ähnlich dem ESR/ZSR-Konzept eine Trennung dieser beiden Prozesse ermöglichen.

Abbildung 4.31 zeigt die CO<sub>x</sub>- und O<sub>3</sub>-Konzentrationen während des Abbaus von Eicosan im NTP, wobei die Phasen der Zudosierung von O<sub>3</sub> zum NTP hellgrau und die Phase der Zudosierung von O<sub>3</sub> bei ausgeschalteter Plasmaspannung dunkelgrau dargestellt sind.

Man kann den Verlauf der Oxidation in Abbildung 4.31 grob in zwei Phasen unterteilen. Während der ersten Phase von 30 - 100 min führt die Zudosierung von extern er-

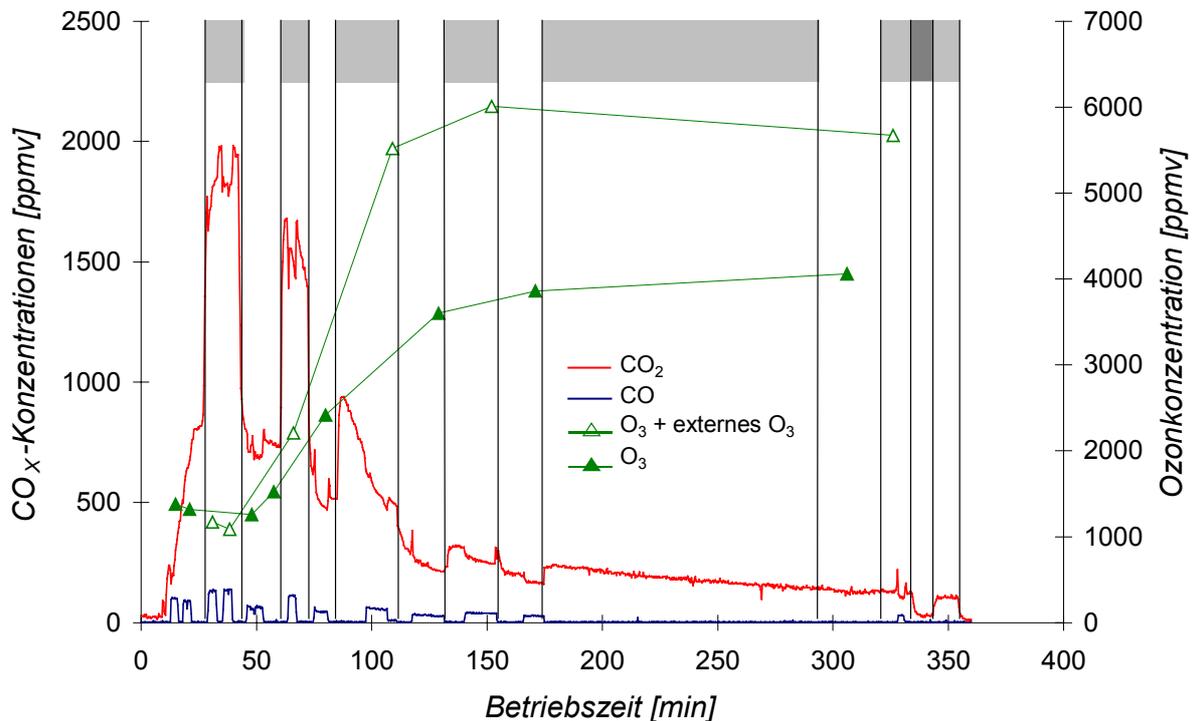


Abb. 4.31:  $\text{CO}_x$ - und Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von  $\text{Eic}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR bei phasenweiser Zudosierung von extern erzeugtem Ozon (externe Ozonkonzentration: 2000 - 3000 ppmv)

zeugtem  $\text{O}_3$  zu einer beträchtlichen Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration. Die  $\text{O}_3$ -Konzentrationen am Ausgang des DR sind, unabhängig davon, ob gerade ozonhaltige Luft zudosiert wird oder nicht, nahezu gleich und relativ gering. Ab ca. 60 min ist ein Anstieg der  $\text{O}_3$ -Konzentration zu verzeichnen, der, wie schon im Kapitel 4.2.4 erläutert, vermutlich auf eine Deaktivierung der Ozonzersetzungsfähigkeit des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist. Obwohl sich die  $\text{O}_3$ -Konzentrationen je nach Betriebsweise merklich unterscheiden, ist die Differenz von ca. 700 ppmv in der 2. Phase weit geringer als die der extern produzierten  $\text{O}_3$ -Konzentration entsprechenden von ca. 3000 ppmv. Es wird folglich immer noch  $\text{O}_3$  im DR verbraucht. Insgesamt wirkt sich die Zudosierung von  $\text{O}_3$  aber kaum noch auf die  $\text{CO}_2$ -Konzentration aus. Wird die Plasmaspannung bei anhaltender Zudosierung von  $\text{O}_3$  gänzlich abgeschaltet (dunkelgrauer Abschnitt bei ca. 335 min), ist praktisch keine Oxidation zu  $\text{CO}_2$  mehr detektierbar.

Die Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration um ca. 800 - 1000 ppmv in der ersten Phase stimmt relativ gut mit der zudosierten Konzentration an  $\text{O}_3$  überein, wenn man davon ausgeht, dass drei O-Atome, die durch die Zersetzung von drei  $\text{O}_3$ -Molekülen an der

Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  entstehen, für die Oxidation von einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbraucht werden. Demzufolge würden die aus der Ozonzersetzung entstehenden O-Atome mit nahezu 100%-iger Effektivität für die Totaloxidation der sorbierten Kohlenwasserstoffe genutzt.

Eine direkte Oxidation von Eicosan durch  $\text{O}_3$  ist im Vergleich zu der Reaktion mit O-Atomen bedeutend langsamer, hätte aber bei Nutzung aller O-Atome hinsichtlich der  $\text{CO}_2$ -Bildung ein günstigeres stöchiometrisches Verhältnis zur Folge. Der Einfluss einer direkten Reaktion von  $\text{O}_3$  mit n-Eicosan lässt sich nur schwer abschätzen, da unter anderem die Bildung von Ozoniden auch zur Bildung von höhermolekularen, schwerer abbaubaren Verbindungen führen kann. Auf Grund des beobachteten Verhältnisses von zusätzlicher  $\text{O}_3$ -Konzentration und zusätzlicher  $\text{CO}_2$ -Bildung scheint es aber eher unwahrscheinlich, dass die deutliche Verbesserung der Oxidation während der Zudosierung von  $\text{O}_3$  durch direkte Reaktionen von  $\text{O}_3$  mit den organischen Substanzen verursacht wird.

Dass  $\text{O}_3$  offensichtlich sehr effektiv durch Zersetzung und damit Erzeugung von O-Atomen zur Oxidation von organischen Verbindungen zu  $\text{CO}_2$  beitragen kann, bedeutet allerdings nicht, dass dies auch der maßgebliche Oxidationsmechanismus im NTP sein muss. Die niedrige Anfangskonzentration von  $\text{O}_3$  (Abb. 4.31) könnte auch mit dem oxidativen Verbrauch von im NTP gebildeten O-Atomen (der Ozonvorläuferspezies) begründet werden.

#### 4.2.7 Katalytisch unterstützte Oxidation von Toluol an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im ESR

Als Vertreter der VOCs wurde Toluol mittels der Sättigungsmethode (Kap. 3.1) dem Gasstrom (100 ml/min) zugemischt und durch den ESR geleitet, welcher entweder leer oder mit unbehandeltem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gefüllt war. Der ESR wurde analog zu den Versuchen mit den KW-beladenen Schüttungen mit einer Spannung von 12,5 kV betrieben, was einer Wirkleistung von ca. 4 W entsprach.

Die Versuchsreihe mit Toluol enthält verschiedene Experimente (Kap. 4.2.10). In einem ersten Teilversuch wurde das Toluol in einem Gasphasenplasma (ohne Schüttung) oxidiert. Als zweiter Teilschritt erfolgte eine Wiederholung dieses Versuches mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Reaktorschüttung. Nach dem Ausschalten der Plasmaspannung blieb die Toluoldosierung in Betrieb und die im Reaktor belassene Schüttung wurde einer Sorptionsphase ausgesetzt. Während der gesamten Sorptionsdauer (470 min) konnten keine VOCs am Ausgang des ESR detektiert werden. Nach dieser Sorptionsphase wurde im Rahmen des dritten Teilschrittes der den ESR durchströmende Gasstrom auf Luft (ohne Toluol) umgestellt und die Plasmaspannung

eingeschaltet (Abb. 4.32). Die Oxidation des am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sorbierten Toluols wurde analog den bisherigen Studien abgebrochen, wenn die  $\text{CO}_x$ -Konzentration auf niedrigem Niveau nahezu konstant blieb (Kap. 4.2.4). Dieser Versuch ist vergleichbar mit den Untersuchungen an den KW-beladenen Schüttungen im ESR. Für die Oxidation des an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sorbierten Toluols im ESR ergeben sich  $\text{CO}_x$ - und  $\text{O}_3$ -Konzentrations-

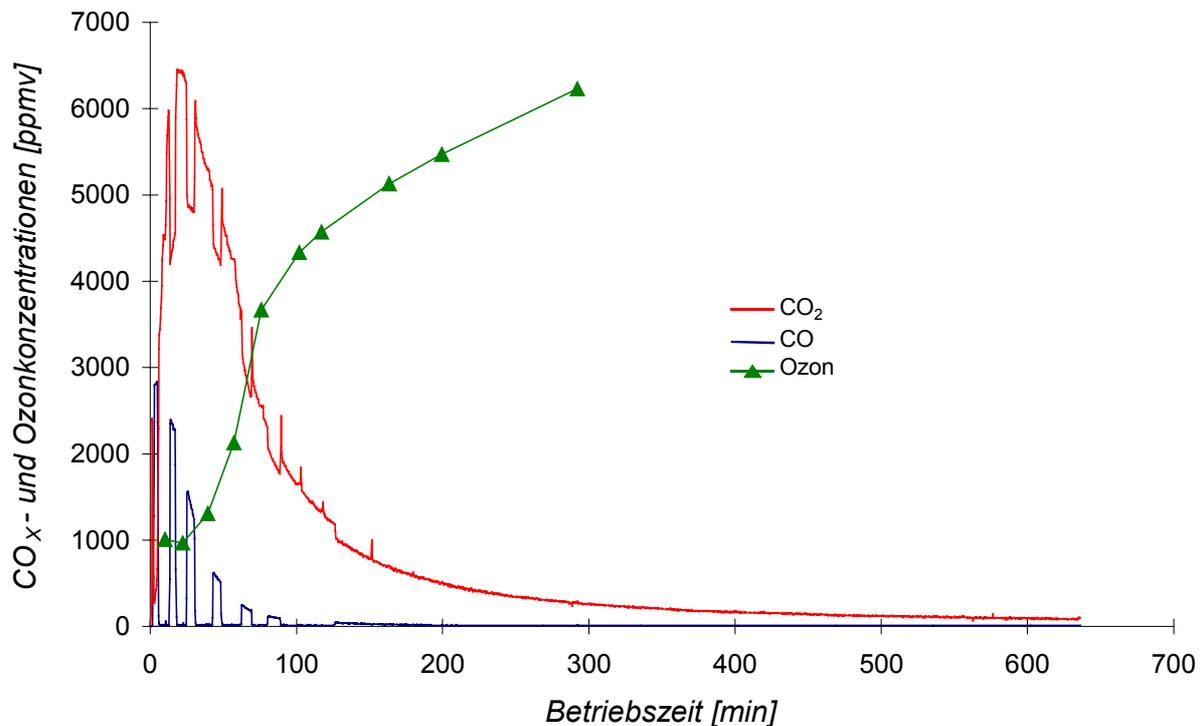


Abb. 4.32:  $\text{CO}_x$ - und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sorbiertem Toluol im ESR (Oxidationsschritt des Versuchs III)

verläufe, die denen während der Oxidation der auf den porösen Schüttungen sorbierten Kohlenwasserstoffe (Kap. 4.2.4) ähneln. Im Gegensatz zu diesen wird hier jedoch schon ein nahezu konstanter Abbaugrad erreicht, wenn die Ozonzersetzung an der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schüttung zumindest teilweise noch stattfindet ( $\text{O}_3$ -Konzentration bei totaler Deaktivierung ca. 10000 ppmv, siehe Abb. 4.27). Demzufolge wäre die rapide nachlassende Oxidation des Toluols nicht allein der zunehmenden Deaktivierung der Ozonzersetzungsfähigkeit des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  geschuldet.

#### 4.2.8 Abbaugrad des OC und $\text{CO}_2$ -Selektivität der Oxidation der Modellsubstanzen im ESR, ZSR und DR

Die Anfangs- ( $C_{C,0}$ ) und Restkohlenstoffgehalte ( $C_{C,Exp}$ ,  $C_{C,Int}$  und  $C_{C,\infty}$ ) sowie die sich daraus ergebenden Abbaugrade und die Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  sind für den ESR in der Tabelle 4.1 und für den ZSR in Tabelle 4.2 aufgelistet.

### Ergebnisse für den ESR

Aus Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass die voneinander unabhängig bestimmten Restkohlenstoffgehalte  $C_{C,Exp}$  und  $C_{C,Int}$  relativ gut miteinander übereinstimmen. Eine mögliche Ursache für Abweichungen liegt darin, dass sich die mit dem Kohlenstoffanalysator bestimmten C-Gehalte nicht auf die Trockenmasse der jeweiligen Schüttung beziehen und somit die Restfeuchten der Schüttungen unberücksichtigt bleiben. Die Restfeuchte ist abhängig von der Schüttung selbst, aber auch von der Menge an Wasser, die während der Oxidation der Modellschüttung auf der Schüttungsoberfläche gebildet und vom Luftstrom nicht abgeführt wird. Die Feuchte beträgt für die Modellsysteme vor dem Versuch zwischen 3% und 5% und nach der Oxidation der Modellschüttungen zwischen 5% und 10%.

Tabelle 4.1: Abbau von immobilisierten Kohlenwasserstoffen im ESR

Modell-systeme	$C_{C,0}$ in Ma-%	$C_{C,Exp}$ in Ma-%	$C_{C,Int}$ in Ma-%	$C_{C,\infty}$ in Ma-%	$S_{CO_2}$	$X_{C,Exp.}$ in %	$X_{C,\infty}$ in %
<b>CW/<math>\gamma</math>-<math>Al_2O_3</math></b>	0,39	0,07	0,1	0,09	0,96	82,0	76,9
<b>Eic/<math>\gamma</math>-<math>Al_2O_3</math></b>	0,9	0,22	0,31	0,256	0,9	75,6	71,5
<b>TPh/<math>\gamma</math>-<math>Al_2O_3</math></b>	0,65	0,195	0,19	0,16	0,82	70,0	75,4
<b>CW/<math>\gamma</math>-<math>Al_2O_3</math> (80% He / 20% <math>O_2</math>)</b>	0,39	0,08	0,125	0,12	0,91	79,5	69,2
<b>Eic/<math>\gamma</math>-<math>Al_2O_3</math> gemischt mit BaTiO<sub>3</sub></b>	0,9	0,27	0,23	0,18	0,9	70,0	80,0
<b>CW/<math>\alpha</math>-<math>Al_2O_3</math><sup>a</sup></b>	0,34	0,02	-0,002	-0,007	0,61	94,1	100,0
<b>Eic/<math>\alpha</math>-<math>Al_2O_3</math><sup>a</sup></b>	0,81	0,24	0,25	0,226	0,62	70,4	72,1
<b>TPh/<math>\alpha</math>-<math>Al_2O_3</math></b>	0,77	0,48	0,46	0,39	0,61	37,6	49,3
<b>Eic/SilGel</b>	0,795	0,165	0,16	0,15	0,82	79,2	81,1
<b>Eic/Quarz<sup>a</sup></b>	0,81	0,11	0,16	0,14	0,65	86,4	82,7

<sup>a</sup> erheblicher Anteil von VOCs im Abgasstrom

Der Abbaugrad des OC wird dadurch nur geringfügig beeinflusst (rel. Fehler < 3%). Eine weitere Fehlerquelle liegt in der heterogenen Verteilung der organischen Verbindungen auf der Schüttungsoberfläche vor und nach der Oxidation. Die sich aus der Streuung der  $C_{C,Exp}$ -Werte ergebenden Fehler für den Abbaugrad des OC sind kleiner als 2%. Für die weitere Diskussion werden die  $X_{C,\infty}$ -Werte verwendet.

Bei allen KW-beladenen Schüttungen im ESR kommt es zu einer Oxidation der Modellschüttungen (Abbaugrad zwischen 70% und 80%). Für TPh/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  und CW/ $\alpha$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind ein signifikant geringerer bzw. ein vollständiger Abbau (49,3% bzw. 100%) zu verzeichnen.

Während der Oxidation entstehen zum Teil organische Zwischenprodukte (VOCs), die von den unporösen, mit Carbowax und Eicosan beladenen Schüttungen desorbieren (Tab. 4.1 Index a sowie Abb. 4.26 und 4.28). Eine Ausnahme bildet Terphenyl auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Während dessen Oxidation konnten keine VOCs detektiert werden. Die Selektivitäten der Oxidation zu CO<sub>2</sub> liegen für die unporösen Schüttungen ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Quarz) 20 - 35% unter denen für die porösen Schüttungen ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Silicagel).

Substituiert man den Luftstickstoff durch Helium, erreicht man ähnliche Werte für den Abbaugrad des OC und die Selektivität der Oxidation. Das deutet darauf hin, dass Sauerstoffspezies (inklusive O<sub>3</sub>) und nicht Stickoxide die wichtigsten Oxidationsmittel sind.

### Ergebnisse für den ZSR

Im Vergleich zu dem ESR werden im ZSR für die Modellsubstanzen auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedeutend geringere X<sub>C,∞</sub>-Werte erreicht (Tab. 4.2).

Tabelle 4.2: Abbau von immobilisierten Kohlenwasserstoffen im ZSR

Modell-systeme	C <sub>C,0</sub> in Ma-%	C <sub>C,Exp</sub> in Ma-%	C <sub>C,Int</sub> in Ma-%	C <sub>C,∞</sub> in Ma-%	S <sub>CO<sub>2</sub></sub>	X <sub>C,Exp</sub> in %	X <sub>C,∞</sub> in %
CW/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39	0,11	0,13	0,12	0,98	71,8	69,2
Eic/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	0,39	0,44	0,415	0,95	56,7	53,9
TPh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	0,47	0,45	0,43	0,87	27,7	33,8
TPh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80% He / 20% O <sub>2</sub> )	0,65	0,37	0,37	0,36	0,92	43,1	44,6
CW/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gemischt mit $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,16	0,15	0,145	0,88	11,1	19,4
CW/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34	0,29	0,29	0,28	0,79	14,7	16,8
Eic/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	0,81	n.b. <sup>a</sup>	n.b. <sup>a</sup>	n.b. <sup>a</sup>	0,0	n.b. <sup>a</sup>
TPh/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77	0,77	n.b. <sup>a</sup>	n.b. <sup>a</sup>	n.b. <sup>a</sup>	0,0	n.b. <sup>a</sup>
Eic/SilGel	0,795	0,76	0,78	n.b. <sup>a</sup>	n.b. <sup>a</sup>	4,4	n.b. <sup>a</sup>
Eic/Quarz	0,81	0,81	n.b. <sup>a</sup>	n.b. <sup>a</sup>	n.b. <sup>a</sup>	0,0	n.b. <sup>a</sup>

a nicht bestimmt

Im Fall von Silicagel und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Träger sind die Abbaugrade mit Ausnahme von CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Null bzw. nahezu Null. Nur für CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann ein geringer Abbau des

OC ermittelt werden. Das Zumischen von unbeladenem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{CW}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  verursacht keine signifikante Veränderung des Abbaugrades.

Diese Resultate lassen einige klare Aussagen zu:

Ozon ist in der Lage, bestimmte organische Moleküle direkt zu flüchtigen Produkten zu oxidieren. Berücksichtigt man, dass die organischen Verbindungen die Oberfläche der unporösen Schüttungen in mehreren Schichten (70–110 Monolayer) völlig bedecken, so dürfte eine direkte Reaktion des  $\text{O}_3$  der einzige mögliche Reaktionsweg zu sein. Dieser direkte Ozonangriff ist die Ursache, dass  $\text{CW}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zum Teil oxidiert ( $X_{\text{C},\infty} = 17\%$ ) wird. Terphenyl und Eicosan auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  werden dagegen nicht von  $\text{O}_3$  zu flüchtigen Produkten oxidiert.

Alle Modellsubstanzen (CW, Eic und TPh) auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  werden zumindest teilweise abgebaut. Es muss demnach dem Abbau ein anderer oder zusätzlicher Mechanismus zugrunde liegen, als nur die direkte Reaktion mit  $\text{O}_3$ . Wie in Kapitel 4.2.3 dargelegt, verfügt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  über eine gewisse Ozonzersetzungskapazität. Die Oxidation der organischen Substanzen auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erfolgt demzufolge vor allem durch die Reaktion mit atomarem Sauerstoff, der bei der Ozonzersetzung an der inneren Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  entsteht. Der atomare Sauerstoff ist reaktiver als  $\text{O}_3$  und kann demzufolge auch n-Eicosan und Terphenyl oxidieren.

Eic/SilGel wird wie Eic/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ZSR nicht oxidiert, obwohl Silicagel porös ist und Eicosan nicht die gesamte Oberfläche bedeckt. Dieses Ergebnis unterstützt die Interpretation, dass eine Oxidation von Eicosan im ZSR nur möglich ist, wenn das poröse Trägermaterial  $\text{O}_3$  zersetzen kann.

Die Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  liegt mit 0,8 – 0,98 sehr hoch und ist ähnlich der Selektivität, die mit den porösen Systemen im ESR erreicht wird.

### *Ergebnisse für den DR*

Auf Grund der phasenweisen Dosierung von ozonhaltiger Luft und der damit verbundenen stark schwankenden  $\text{CO}_2$ -Konzentration (Abb. 4.32) ergab sich für den DR eine nur schwer anzupassende Abbaukinetik, so dass auf die Bestimmung von  $C_{\text{C},\infty}$  und  $X_{\text{C},\infty}$  verzichtet wurde (Tab. 4.3).

Tabelle 4.3: Abbau von Eic/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im DR

<b>Modell-systeme</b>	<b><math>C_{\text{C},0}</math></b> in Ma-%	<b><math>C_{\text{C},Exp}</math></b> in Ma-%	<b><math>C_{\text{C},Int}</math></b> in Ma-%	<b><math>C_{\text{C},\infty}</math></b> in Ma-%	<b><math>S_{\text{CO}_2}</math></b> (ohne $\text{O}_3$ )	<b><math>S_{\text{CO}_2}</math></b> (mit $\text{O}_3$ )	<b><math>X_{\text{C},Exp}</math></b> in %	<b><math>X_{\text{C},\infty}</math></b> in %
<b>Eic/<math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	0,9	0,26	0,29	n.b. <sup>a</sup>	0,855	0,87	71,1	n.b.

a nicht bestimmt

Das Hauptergebnis dieses Versuches ist, dass eine Zudosierung von extern erzeugtem  $O_3$  in einer Phase, in der die Ozonzersetzungsfähigkeit des  $\gamma-Al_2O_3$  noch vorhanden ist, zwar zu einer Erhöhung der Oxidationsgeschwindigkeit führt, aber die Selektivität der Oxidation nur marginal erhöht wird (Tab. 4.3). Ist das  $\gamma-Al_2O_3$  schon komplett deaktiviert, ist die Zudosierung von  $O_3$  nicht mehr relevant (Abb. 4.32).

#### 4.2.9 Vergleich der Abbaugrade von OC bei der Oxidation der immobilisierten Modellschubstanzen im ESR und ZSR

Abbildung 4.33 fasst die Werte für den Abbaugrad  $X_{C,\infty}$  (berechnet aus dem numerischen Fit) aller getesteten Modellschubstanzen auf  $Al_2O_3$  für beide Reaktortypen (ESR und ZSR) zusammen.

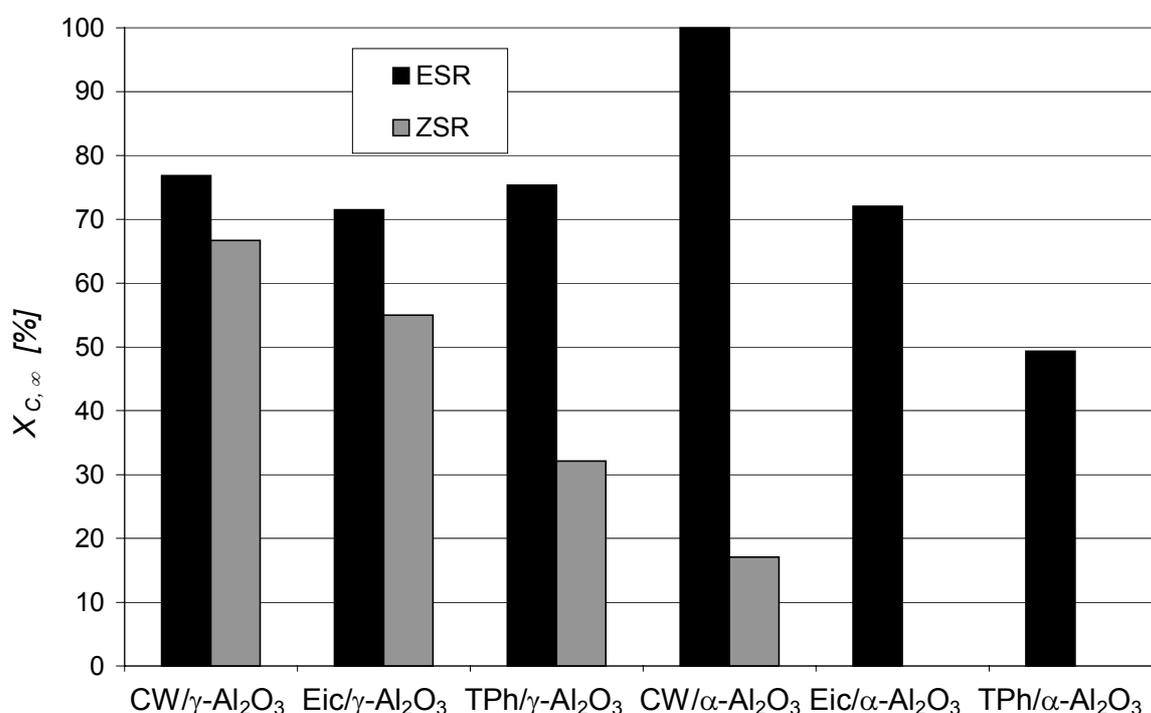


Abb. 4.33: Abbaugrad des OC in Abhängigkeit von dem Modellsystem und dem Reaktortyp

Die  $X_{C,\infty}$ -Werte für die Modellschubstanzen auf  $\gamma-Al_2O_3$  im ESR unterscheiden sich kaum voneinander. Auffällig sind dagegen die Unterschiede zwischen den Modellschubstanzen auf  $\gamma-Al_2O_3$  im ZSR und den Modellschubstanzen auf  $\alpha-Al_2O_3$  im ESR. In diesen beiden Fällen ist eine Abstufung in der Abbaubarkeit der KW deutlich zu erkennen. Carbowax lässt sich am leichtesten und Terphenyl am schwersten oxidieren. Diese Ergebnisse können nur mit der abweichenden Reaktivität der im NTP gebildeten kurzlebigen Spezies begründet werden. Auf Grund der unterschiedlichen Struktur der Modellverbindungen erhält man unterschiedliche Abbaugrade. Die aromatische

Struktur des Terphenyls zum Beispiel lässt nach einem radikalischen Angriff im NTP in aller Regel vergleichsweise langlebige, resonanzstabilisierte Radikalmoleküle entstehen (Kap. 2.4.2). Auf Grund ihrer geringen Reaktivität sind Rekombinationsvorgänge wahrscheinlicher als für die beim Abbau von Eicosan und Carbowax entstehenden reaktiveren Radikalmoleküle.

#### *Oxidation der auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ immobilisierten Modellsubstanzen im ZSR*

Die Abstufung in den  $X_{C,\infty}$ -Werte für die Modellsubstanzen auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ZSR kann bei ähnlicher  $\text{O}_3$ -Eingangskonzentration (ca. 2900 - 3200 ppmv) und Ozonzersetzungsrate der Schüttungen (ähnliche Oberflächenbedeckung) nur mit einer unterschiedlichen Reaktivität der Modellsubstanzen gegenüber  $\text{O}_3$  selbst und den durch Ozonzersetzung gebildeten O-Atomen begründet werden. Die Abbaugrade sind insgesamt niedriger als die für die selben Modellsysteme im ESR. Die Deaktivierung der Ozonzersetzungsfähigkeit kann als Ursache der unterschiedlichen  $X_{C,\infty}$ -Werte im ZSR ausgeschlossen werden, da  $\text{CO}_2$  als Hauptverursacher der Deaktivierung (siehe Kap. 4.2.14) für alle Modellsubstanzen nahezu im gleichen Ausmaß entsteht.

#### *Oxidation der auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ immobilisierten Modellsubstanzen im ESR*

Ähnlich den Ergebnissen mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ZSR kann man eine Abstufung der  $X_{C,\infty}$ -Werte für die Modellsubstanzen auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR beobachten. Im Unterschied zu allen anderen Fällen wird aber CW/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vollständig abgebaut. Als hauptsächliche reaktive Spezies kommen für die KW-beladenen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schüttungen Elektronen, kurzlebige und längerlebige Plasmaspezies in Frage (Abb. 4.17), wobei  $\text{O}_3$  als primärer Reaktionspartner nur für die Oxidation von CW relevant ist (vgl. Tab. 4.2). Das Vorhandensein von Elektronen und kurz- und langlebigen Plasmaspezies erhöht im Vergleich zu den Modellsystemen mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ZSR, wo nur  $\text{O}_3$  und O-Atome in Betracht kommen, die Möglichkeiten eines Primärangriffes auf die Moleküle der Modellsubstanzen sowie die Vielfalt der Reaktionsmechanismen. Dies führt zwar zu einer verstärkten Oxidation der organischen Verbindungen, aber nicht zu einer Nivellierung der relativen Unterschiede in den Abbaugraden der Modellsubstanzen.

#### *Oxidation der auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ immobilisierten Modellsubstanzen im ESR*

Die annähernd übereinstimmenden  $X_{C,\infty}$ -Werte für die Modellsubstanzen auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR können weder durch das Wirken von kurzlebigen plasmainduzierten Spezies an katalytisch nicht aktiven Oberflächen ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR) noch durch Ozonzersetzung an katalytisch aktiven Schüttungen ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ZSR) allein begründet werden. Dieser Befund kann nur damit erklärt werden, dass die in Kapitel 2.6.2 postulierten

plasmakatalytischen Mechanismen zumindest teilweise existieren. Es müssen kurzlebige reaktive Spezies oder durch das Plasma erzeugte aktive Oberflächenzentren in den Poren des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  existieren, die gleich gut mit den chemisch so verschiedenen Modellsubstanzen reagieren. Eine andere Interpretation wäre, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht mit der Reaktion von Plasmaspezies zusammenhängt.

#### *Oxidation des auf Silicagel und Quarz immobilisierten Eicosans im ESR und ZSR*

Die Interpretation der Ergebnisse der Oxidation der Modellsubstanzen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im ESR und ZSR konnte anhand der Ergebnisse analoger Versuche mit Silicagel und Quarz als Schüttungen überzeugend bestätigt werden (Abb. 4.34).

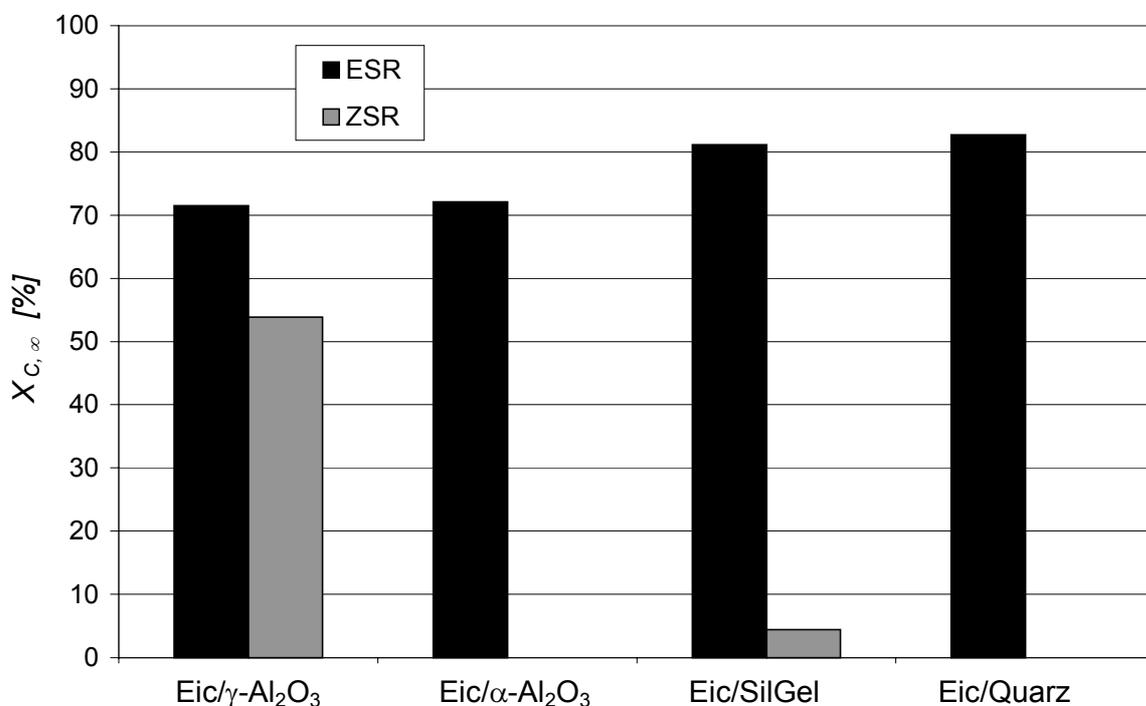


Abb. 4.34: Abbaugrad des organischen Kohlenstoffs in Abhängigkeit von dem Modellsystem und dem Reaktortyp

Im ZSR konnte kein signifikanter Abbau des Eicosans festgestellt werden (Abb. 4.34). Die Ursache dafür, dass sich die beiden KW-beladenen Schüttungen (poröses Silicagel und unporöses Quarz) im ZSR nahezu gleich verhalten, liegt u.a. darin, dass keine der Schüttungen  $\text{O}_3$  zersetzen kann (Kap. 4.2.3). Eine direkte Reaktion der Verbindungen mit  $\text{O}_3$  ist hier zwar nicht auszuschließen, sie führt aber offenbar nicht zur Bildung von VOCs und  $\text{CO}_x$ .

Im Gegensatz dazu wurden im Fall von Eic/SilGel im ESR 80% des OC abgebaut und damit sogar ein stärkerer Abbau als im Fall von Eic/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR erreicht

(Abb. 4.34). Damit konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass  $O_3$  kein Hauptreaktionspartner bei der Oxidation der auf den porösen Schüttungen adsorbierten organischen Verbindungen im NTP ist.

Die Ozonbildungscharakteristik für die unbeladene Silicagelschüttung (Abb. 4.29) ließe sich aber auch durch eine plasmainduzierte Ozonzersetzung im ESR interpretieren. Aber selbst unter Einbeziehung eines derartigen Mechanismus ist die maximal mögliche Konzentration der sich durch die Ozonzersetzung bildenden O-Atome viel geringer als im Fall von Eic/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  im ESR. Damit könnten die hohen Abbaugrade für Eic/SilGel nicht erklärt werden.

Vor dem Hintergrund, dass eine plasmainduzierte Ozonzersetzung an Silicagel nicht existiert bzw. deren Anteil an der Oxidation von Eic/SilGel vernachlässigbar ist und die Abbaugrade an OC von Eic/SilGel und Eic/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  sich in dem gleichen Größenbereich bewegen, kommt man zum Schluss, dass kurzlebige plasmainduzierte reaktive Spezies im Porenraum vorhanden sein müssen.

Diese Interpretation wird unterstützt durch die (wenn auch geringe) Oxidation von Eic/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  im DR, wenn die Ozonzersetzungsfähigkeit des  $\gamma$ - $Al_2O_3$  schon komplett verloren gegangen ist (Abb. 4.31).

#### *4.2.10 Bestimmung des Abbaugrades von OC und der Selektivität zu $CO_2$ für die Oxidation von Toluol an $\gamma$ - $Al_2O_3$ im ESR*

Ziel dieser Untersuchungen war die Übertragung der Reaktionsbedingungen der Versuche mit den KW-beladenen porösen Schüttungen auf die Oxidation von VOCs an porösen Schüttungen im NTP und ein Vergleich der Ergebnisse. Als Vertreter der VOCs wurde Toluol gewählt (Kap. 4.2.7).

In einem ersten Versuch (Versuch I) wurden der toluolhaltige Luftstrom (ca. 200 ppmv) bei eingeschalteter Plasmaspannung durch den leeren ESR geleitet und nach Erreichen einer zeitlich konstanten Oxidation die  $O_3$ - und  $CO_x$ -Konzentrationen gemessen. Analog zu dem ersten Versuch fand ein zweiter Versuch (II) mit  $\gamma$ - $Al_2O_3$  als Schüttung statt. Anschließend an den Versuch II wurde die  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Schüttung als Adsorbens für das im Gasstrom enthaltene Toluol genutzt und nach 470 min Sorptionsphase der Gasstrom auf reine Luft umgestellt und die Plasmaspannung eingeschaltet (Versuch III, Kap. 4.2.7). Um die u.U. stattfindenden Deaktivierungsprozesse zu untersuchen, wurde in einem nachfolgenden Experiment (IV) analog dem Versuch II die Toluoldosierung wieder eingeschaltet. Die Versuche I und II wurden so kurz wie möglich gestaltet, um die bei der Toluoloxidation auftretende Belagbildung in Grenzen zu halten. Zudem sollte die Deaktivierung der

Ozonersetzung am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  während des Experiments II minimal gehalten werden, da die Schüttung aus experimentellen Gründen während dieser Versuchsreihe nicht ausgewechselt wurde. Zwischen den einzelnen Versuchen wurde der Reaktor mit Luft gespült.

Der Abbaugrad des OC des Toluols zu  $\text{CO}_x$  berechnet sich mit Ausnahme von Versuch III nach:

$$X_{\text{CO}_x} = \frac{c_{\text{CO}} + c_{\text{CO}_2}}{7 \cdot c_{\text{Tol},0}} \quad (4.11)$$

Die Variable  $c_{\text{Tol},0}$  steht für die Toluolkonzentration am Reaktoreingang. Als Konzentrationen wurden die Mittelwerte der Momentankonzentrationen eingesetzt, wenn die Oxidation des Toluols über längere Zeit konstant verlief.

Die Selektivität zu  $\text{CO}_2$  ergibt sich aus

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_x} + c_{\text{C,VOCs}}} \quad (4.12)$$

Die Konzentrationen an Toluol und organischen Zwischenprodukten  $c_{\text{C,VOCs}}$  im Abluftstrom war auf Grund der starken Sorption am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vernachlässigbar.

Der Abbaugrad und die Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  für den Versuch III wurden durch Integration über die sich verändernden Konzentrationen an  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  (Abb. 4.32) mit Hilfe der Gleichungen 3.10 und 3.9 bestimmt. Der Anfangskohlenstoffgehalt  $C_{\text{C},0}$  in der Gleichung 4.11 ergibt sich aus der Beladung der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schüttung mit Toluol durch die Sorptionsphase von 470 min.

Der Abbaugrad zu  $\text{CO}_x$  für Versuch II unterscheidet sich mit 53% nur unwesentlich von dem Ergebnis für die Gasphasenoxidation von Toluol (Versuch I) und liegt zudem unter den Werten für Versuch III und aller anderen Versuche mit KW-beladenen porösen Schüttungen im ESR (Tab. 4.1). Demzufolge wird offensichtlich noch ein erheblicher Teil des gasförmig zudosierten Toluols durch Volumenreaktionen angegriffen, welche zu einem gewissen Anteil schwer oxidierbare Polymere als Produkte aufweisen. Dadurch verringert sich der Umsatz zu  $\text{CO}_x$ .

Tabelle 4.4: Oxidation von Toluol im ESR mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und ohne Schüttung (Toluolkonzentration: ca. 200 ppmv,  $m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 11,0 \text{ g}$ ,  $\dot{V} = 100 \text{ ml}$ ,  $P = 4 \text{ W}$ ,  $C_{\text{C},0}$  (Phase III) = 0,37 Ma-%)

Versuch	Schüttung	Gasfluss	$X_{\text{CO}_x}$ in %	$S_{\text{CO}_2}$
I	ohne Schüttung	Toluol in Luft	50	0,54
II	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Toluol in Luft	53	0,90
III	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Luft	66	0,83
IV	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Toluol in Luft	60	0,62

Durch den Einsatz von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR (II) konnte eine Erhöhung der Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  von 0,54 auf 0,9 erzielt werden. Auch im Versuch III mit vorhergehender Adsorption von Toluol ist noch eine sehr hohe Selektivität ( $S_{\text{CO}_2} = 0,83$ ) zu verzeichnen. Die Selektivitätswerte für die Versuche II und III (Tab. 4.4) decken sich relativ gut mit den Ergebnissen, die für die Modellsysteme mit KW-beladenen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR erreicht wurden (Tab. 4.1). Diese Übereinstimmung lässt vermuten, dass Sorptionszustand und Reaktionsmechanismen von an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sorbierten VOCs denen der nichtflüchtigen organischen Verbindungen auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR sehr ähneln. Es kann wie auch schon bei allen anderen Experimenten mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und organischen Verbindungen im ESR eine Deaktivierung der Ozonzersetzung festgestellt werden. Die  $\text{O}_3$ -Konzentration steigt während der Versuche II und III bis auf ca. 7000 ppmv (Abb. 4.32) und liegt während des Versuches IV nahezu konstant zwischen 8000 und 9000 ppmv. Die Ozonzersetzungsfähigkeit des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kann damit während des gesamten Versuches IV als nicht mehr vorhanden betrachtet werden. Der Abbaugrad ändert sich nur unwesentlich während der verschiedenen Versuche. Die  $S_{\text{CO}_2}$ -Werte nehmen dagegen von Versuch II bis zu Versuch IV drastisch ab. Im letzten Versuch liegt die Selektivität mit 0,62 nur geringfügig über der des leeren Reaktors ( $S_{\text{CO}_2} = 0,54$ ). Es scheint so, als ob die Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  sehr stark mit der Ozonzersetzungsfähigkeit korreliert. Damit würde sich der mit deaktiviertem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gefüllte ESR nur noch wenig von dem leeren Reaktor unterscheiden. Es ist aber auch bekannt, dass bei der Oxidation von Aromaten im NTP polymerartige Beläge entstehen [24, 55, 56], die durch Zusetzen der Poren zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche und damit zu einer geringeren Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  führen können. Die mit zunehmender Deaktivierung der Ozonzersetzung des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nahezu konstant bleibenden  $X_{\text{CO}_X}$ -Werte bestätigen die im Kapitel 4.2.7 aufgestellte Vermutung, dass die zunehmende Deaktivierung der Ozonzersetzung keine Ursache für die stark nachlassende Oxidation der auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  immobilisierten Substanzen sein kann.

#### *4.2.11 Vergleich der Kinetiken des Abbaus von OC der immobilisierten Modellsubstanzen im ESR und ZSR*

Obwohl die experimentelle Basis keine detaillierte Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Elementarreaktionen zulässt und dies auch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit war, sollen im Folgenden einige Aspekte der Kinetik näher beleuchtet werden. Die Kinetik des Abbaus des OC muss als eine Bruttokinetik betrachtet werden, da sie sich aus vielen einzelnen Kinetiken der Elementarreaktionen

zusammensetzt. Alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen (CO, CO<sub>2</sub> und VOCs), die den Bilanzraum verlassen, führen zu einer Verringerung des Restkohlenstoffgehalts und werden in dieser Kinetik berücksichtigt. In den Abbildungen 4.35 und 4.36 sind die Bruttokinetiken für die Versuche mit den porösen und unporösen KW-beladenen Schüttungen im ESR dargestellt.

Die Verläufe der normalisierten Kohlenstoffgehalte kann man grob in eine erste

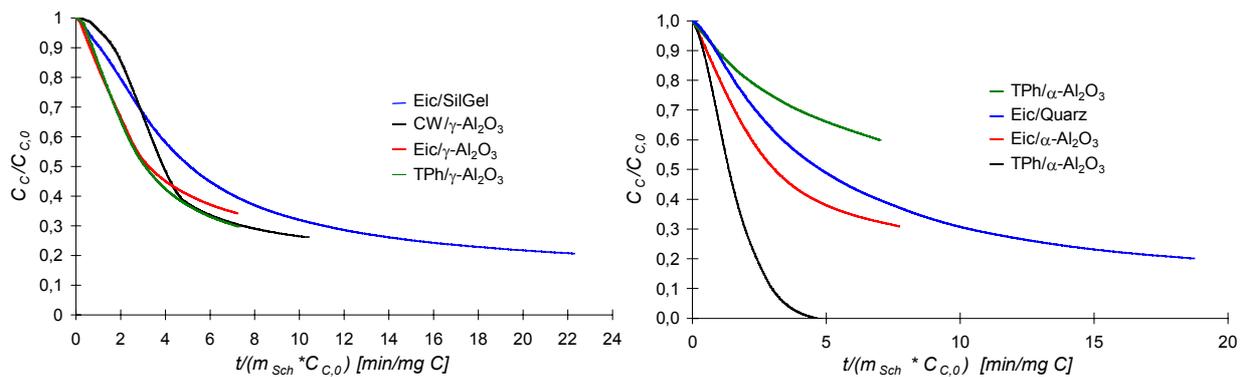


Abb. 4.35 und 4.36: Normalisierter Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit von der auf die Kohlenstoffmenge bezogenen Betriebszeit (KBZ) für die Oxidation der Modellsubstanzen auf den porösen (links) und unporösen (rechts) Schüttungen im ESR

Phase mit einer Kinetik 0. Ordnung (linearer Teil) und eine zweite Phase mit einer Kinetik 1. Ordnung (abknickender Teil) einteilen. Auffällig abweichend von dieser Einteilung ist die Reaktionskinetik von CW/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR (Abb. 4.35, schwarz). Hier beginnt der Abbau des Carbowaxes mit einer Art Aktivierungsphase, die in die lineare Phase übergeht.

Für die Modellsubstanzen Eicosan und Terphenyl auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR korrelieren nahezu gleiche  $X_{C,\infty}$ -Werte (Abb. 4.33) mit gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten während der ersten linearen Phase der Gesamtkinetik (Abb. 4.35).

Im wesentlichen widerspiegelt sich auch die Abstufung in den Abbaugraden in den Reaktionsgeschwindigkeiten für den Abbau der organischen Substanzen auf α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR (Abb. 4.36). Diese Übereinstimmung bestätigt die im Kapitel 4.2.9 für die auf α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> immobilisierten Verbindungen geäußerte Vermutung, dass die unterschiedlichen Abbaugrade auf die unterschiedliche Reaktivität der organischen Verbindungen mit den Plasmaspezies zurückzuführen sind.

Für Eic/SilGel und Eic/Quarz wird ein geringfügig höherer Abbaugrad ( $X_{C,\infty}$ ) als für Eic/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und für Eic/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erreicht (Abb. 4.34), obwohl die lineare Reaktionsgeschwindigkeit kleiner ist. Ein Vergleich ist aber auf Grund der Unterschiedlichkeit der beiden Modellsysteme nur bedingt möglich.

Weniger eindeutig zu interpretieren sind die Abbaukinetiken der Modellsubstanzen im ZSR (Abb. 4.37 und 4.38). Die Abbaukinetik von Eic/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb. 4.37, rot) weicht deutlich von den Kinetiken der anderen Verbindungen auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  im ZSR ab. Für CW/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb. 4.37, schwarz) wird wie bei der Abbaukinetik im ESR eine Aktivierungsphase gefunden. Eine Korrelation zwischen linearer Reaktionsgeschwindigkeit und Abbaugrad wie im Fall des ESR kann für die Verbindungen auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  im ZSR nicht festgestellt werden.

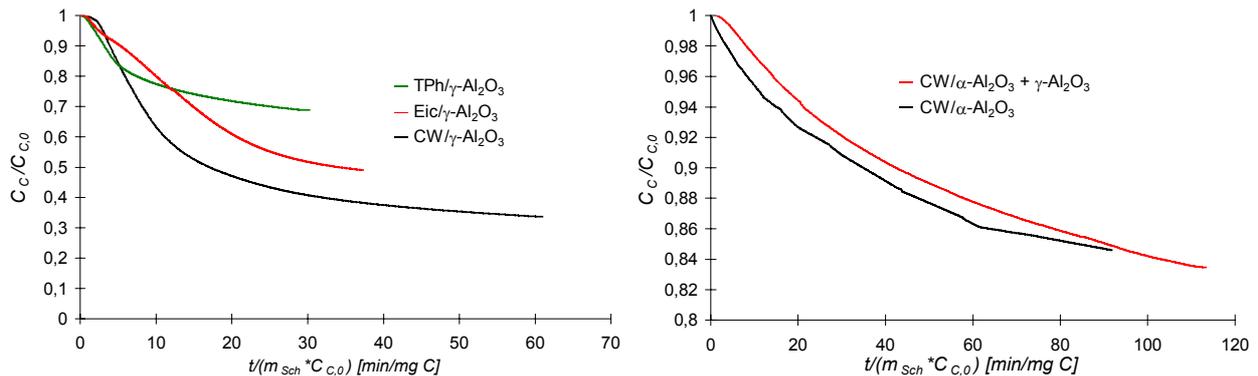


Abb. 4.37 und 4.38: Normalisierter Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit von der KBZ für die Oxidation der Modellsubstanzen auf den porösen (links) und unporösen (rechts) Schüttungen im ZSR

Den Abbaukinetiken von CW/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  im ZSR (Abb. 4.38) fehlt eine ausgeprägte lineare Phase, aber auf Grund der insgesamt geringeren Abbaugrade ist eine Interpretation dieser Ergebnisse nicht sinnvoll. Die Abbaukinetiken der Verbindungen im ZSR erstrecken sich über erheblich längere kohlenstoffmengenbezogene Betriebszeiten (KBZ) als im ESR. Ein direkter Vergleich der Kurven von ESR und ZSR ist deshalb problematisch. Die Darstellung des normalisierten Kohlenstoffgehalts über der KBZ berücksichtigt nicht die unterschiedlichen Verhältnisse von reaktiven Spezies in der Gasphase (z. B.  $\text{O}_3$ ) und der Menge an OC der Schüttungen. Unabhängig davon ist davon auszugehen, dass die Kinetik einer Oxidation, wo  $\text{O}_3$  kontinuierlich über der gesamten Schüttungshöhe gebildet und auch wieder zerstört wird (ESR), unterschiedlich von der im ZSR ist, während der  $\text{O}_3$  mit einer konstanten Eingangskonzentration auf die Schüttung trifft, um während des Durchgangs durch die Schüttung zersetzt zu werden.

Prinzipiell ist zu vermuten, dass am  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Grund des hohen Bedeckungsgrades (Tab. 3.3) nur ein schichtweiser Abbau der Testsubstanzen zu beobachten ist. Demnach wäre die Reaktionsgeschwindigkeit konstant und nicht dem Restkohlenstoffgehalt proportional, was zu einer Reaktion 0. Ordnung führen müsste. Voraussetzung für diese Annahme (wie auch für die folgenden Betrachtungen) ist, dass sich die Konzentration der Reaktionspartner (z. B. reaktive O-Spezies), d.h. die Effi-

zienz des Plasmas, über die Betriebszeit nicht ändert. Die vermutete Reaktionskinetik ist jedoch nur ansatzweise zu beobachten ( $CW/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR). Insbesondere ist der Bereich konstanter Abbaugeschwindigkeit kaum ausgeprägt. Begründet werden könnte diese Abbaukinetik mit der Anreicherung von schwerer abbaubaren Verbindungen auf der Oberfläche, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit nachlässt und der Abbau nahezu gänzlich zum Stillstand kommt.

Ein Vergleich der Abbaukinetiken der Eic-beladenen Schüttungen im ESR (Abb. 4.39) zeigt eine verblüffende Übereinstimmung zwischen den Abbaukinetiken mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ .

Die nahezu deckungsgleichen Kinetiken für Eic/SilGel und Eic/Quarz sowie für Eic/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Eic/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sprechen hingegen für gleiche Elementarreaktionen (Abb.

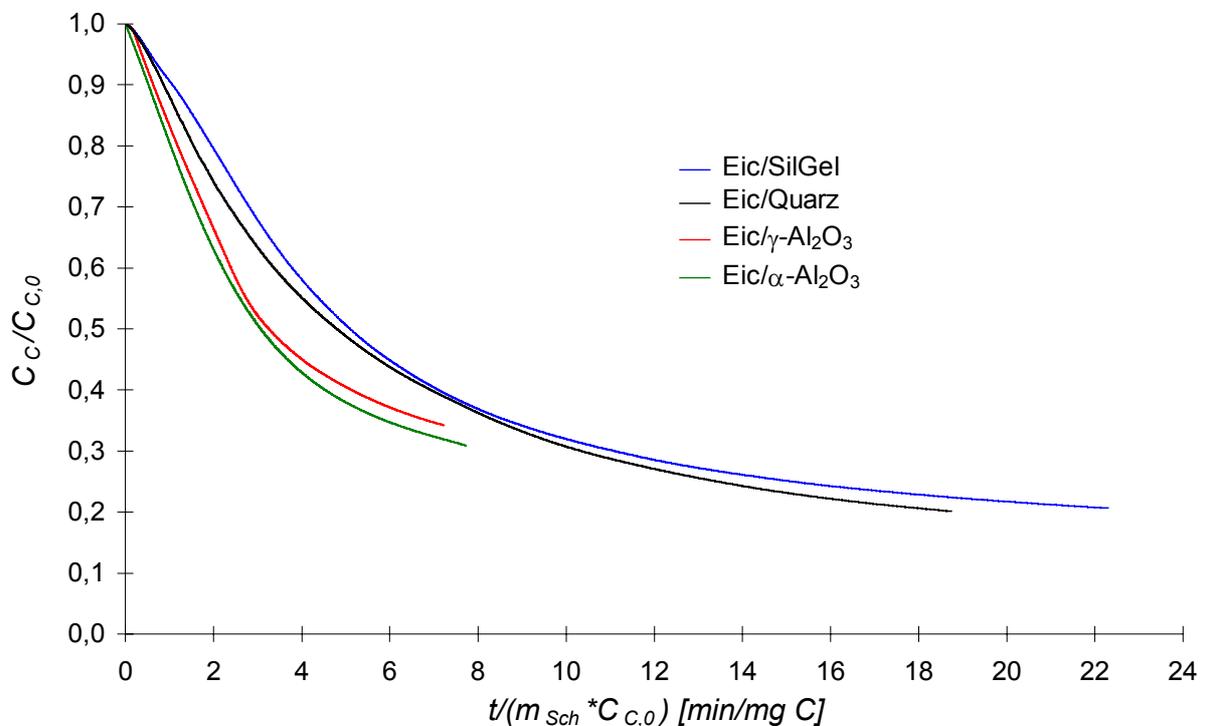


Abb. 4.39: Normalisierter Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit von der KBZ für die Oxidation von Eicosan auf den porösen und unporösen Schüttungen im ESR

4.39). Das die in Bezug auf poröse und unporöse Schüttungen theoretisch so verschiedenen Elementarreaktionen, die zur Oxidation der Modellschubstanzen beitragen, in ihrer Bruttokinetik zufällig identisch sind, ist unwahrscheinlich.

Hinsichtlich der Übereinstimmung zwischen porösen und unporösen Modellsystemen sind die Kinetiken für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Modellsysteme sehr ähnlich. Für die  $\text{SiO}_2$ -Modellsysteme ist die Ozonzersetzung vernachlässigbar. Daraus ließe sich schlussfolgern, dass die Ozonzersetzung und die dabei erzeugten O-Atome keinen Anteil an der Oxidation des auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sorbierten Eicosans haben oder nicht notwendiger-

weise zu einer Erhöhung des Abbaugrades und der Abbaukinetik führen. Eine mögliche Erklärung für diese Phänomene wäre, dass die aktuelle  $O_3$ -Konzentration in der  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Schüttung sehr klein ist, da ein Teil der plasmainduzierten O-Atome direkt mit den organischen Molekülen reagiert und somit nicht zur Ozonbildung beitragen kann bzw. das entstehende  $O_3$  sehr schnell wieder an der  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Oberfläche zersetzt wird. In solch einem System wäre  $O_3$  auch eine kurzlebige Spezies. Es würde folglich in der Abbaukinetik kaum einen Unterschied geben zwischen Reaktionen von plasmainduzierten und aus der Ozonzersetzung stammenden O-Atomen mit den organischen Molekülen.

Die Interpretation dieses Ergebnisses steht nur scheinbar im Widerspruch zu der Schlussfolgerung aus den Versuchen im DR (Kap. 4.2.6). Durch extern erzeugtes und dem Reaktor zudosiertes  $O_3$  konnte die Oxidation des Eicosans auf  $\gamma$ - $Al_2O_3$  erheblich gesteigert werden. Diese zusätzliche Zuführung von  $O_3$  entspricht einer absoluten Erhöhung der Anzahl der reaktiven Spezies im NTP, was für dieses System mit einer Erhöhung der Wirkleistung ohne Änderung des Reaktionsmechanismus gleichzusetzen wäre.

Für eine detailliertere Untersuchung des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten für den Primärangriff an der organischen Modellsubstanz und für die Oxidation der Modellsubstanz zu  $CO_x$  wurden die Abbauversuche mit Eic/SilGel und Eic/Quarz in einem kleineren Reaktor (R2) wiederholt. Dabei sollte zusätzlich die Eicosanbelastung der Schüttung erfasst werden

Hierfür wurde die Spannungsquelle nach bestimmten Zeiten abgeschaltet und der Reaktor mit Luft ausgespült, bis kein  $O_3$  mehr in dem Abluftstrom detektierbar war. Dem Reaktor wurde die gesamte Schüttung entnommen und durchmischt, bevor eine Probenahme erfolgte. Die entnommene Menge lag zwischen 3% und 7% der Gesamtmenge der Schüttung. Mittels Extraktion, Analyse der Extrakte am GC-MS und Quantifizierung über einen äußeren Standard (Kap. 3.6.9) konnte die Eicosanbelastung der Schüttung bestimmt werden. Die restliche Schüttung wurde wieder in den Entladungsraum des Reaktors gefüllt und mit synthetischer Luft gespült, so dass der Versuch fortgesetzt werden konnte.

Überraschenderweise ergibt sich nicht nur eine ähnliche Abbaukinetik des OC, sondern auch Eicosan wird scheinbar unabhängig von seiner Verteilung und Dispersität auf den Schüttungen mit einer nahezu identischen Geschwindigkeit abgebaut bzw. umgewandelt (Abb. 4.40). Der Versuch für Eic/Quarz musste aus technischen Gründen nach ca. 1,5 min/mgC beendet werden.

Legt man den Abbaukinetiken von Eicosan und von OC (Abb. 4.40) eine Reaktion 0. Ordnung zu Grunde, so erhält man ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten

des Eicosans zu der des OC von ca. 20. Dies entspricht der Anzahl der Kohlenstoffatome im Eicosanmolekül.

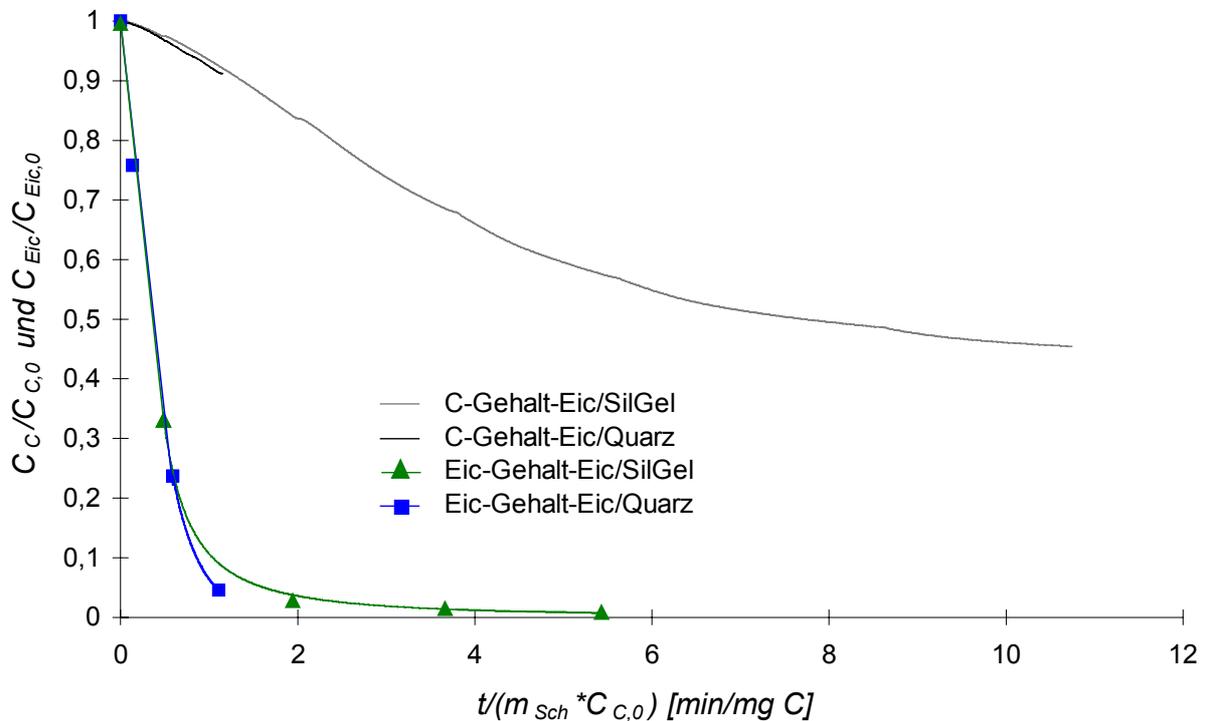


Abb. 4.40: Normalisierter Kohlenstoff- und Eicosangehalt in Abhängigkeit von der auf die Kohlenstoffmenge bezogenen Betriebszeit (KBZ) für die Oxidation von Eicosan auf Silicagel und Quarz im ESR (R2, 22 kV, 3,7 W, 100 ml/min,  $m_{SilGel} = 2,78$  g,  $m_{Quarz} = 9$  g)

Geht man davon aus, dass Eicosan auf Silicagel wesentlich disperser verteilt vorliegt als auf Quarz und dass bisherige Untersuchungen auf die Existenz von plasmainduzierten, kurzlebigen Spezies im Porenraum schließen lassen, so sollte der Abbau von Eicosan im Vergleich zum Abbau des OC auf Silicagel wesentlich schneller erfolgen als auf Quarz. An porösen Silicagel wären die reaktiven Spezies in der Lage, praktisch das gesamte Eicosan direkt anzugreifen. Der Faktor von 20 für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Abreaktion von Eicosan zu der Oxidation von Eicosan zu  $CO_x$  wäre für eine dispers im Porenraum verteilte Eicosanmenge plausibel. Im Fall von Eic/Quarz (Multilayer-Bedeckung) sollte zunächst nur die äußere Schicht des Eicosans angegriffen werden. Diese müsste zumindest zu einem gewissen Teil zu flüchtigen Produkten oxidiert werden, bevor die zweite Schicht angegriffen werden kann. Insofern ist die eigentliche Überraschung dieser Untersuchung das extrem schnelle Verschwinden des Eicosans im Fall von Eic/Quarz. Beispielsweise sind bei einem Umsatz des Kohlenstoffs zu  $CO_x$  von ca. 10% schon 95% des Eicosans eliminiert. Erklärbar ist dieses Phänomen nur durch ein Penetrieren von reaktiven Spezies durch flüssige Eicosanschichten bzw. eine

Durchmischung dieser Schichten. Es ist möglich, dass die Eicosankristalle auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes (35 - 36°C) im NTP schmelzen. Die reaktiven Spezies könnten in der Schmelze über eine relativ lange Lebensdauer verfügen, um auch in tiefer liegende Lagen einzudringen. Es muss aber auch eine Reaktionsaffinität der reaktiven Spezies zum Eicosan und weniger zu dessen Abbauprodukten vorhanden sein. Eine alternative Erklärung kann darin bestehen, dass durch die (thermisch stimulierte) Umwälzung der Multilayer-Eicosanschichten eine sukzessive Abreaktion der KW an der Oberfläche erfolgt.

Langlebige reaktive Spezies ( $O_3$  oder angeregter molekularer Sauerstoff) sind auf Grund ihrer Reaktionsträgheit gegenüber aliphatischen Verbindungen mit hoher Wahrscheinlichkeit keine Hauptreaktionspartner dieser Verbindungen. Die unterschiedlichen  $O_3$ -Konzentrationen für Quarz und Silicagel im ESR (Abb. 4.28 und 4.29) hätten sich in einer unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeit des OC des Eicosans (Abb. 4.39) widerspiegeln müssen, wenn  $O_3$  ein wichtiger Reaktionspartner während der Oxidation von Eicosan wäre.

Allerdings wird Eicosan auch im ZSR (wenn auch nur sehr langsam) angegriffen, wie in Abbildung 4.41 (rote Kurve) ersichtlich ist.

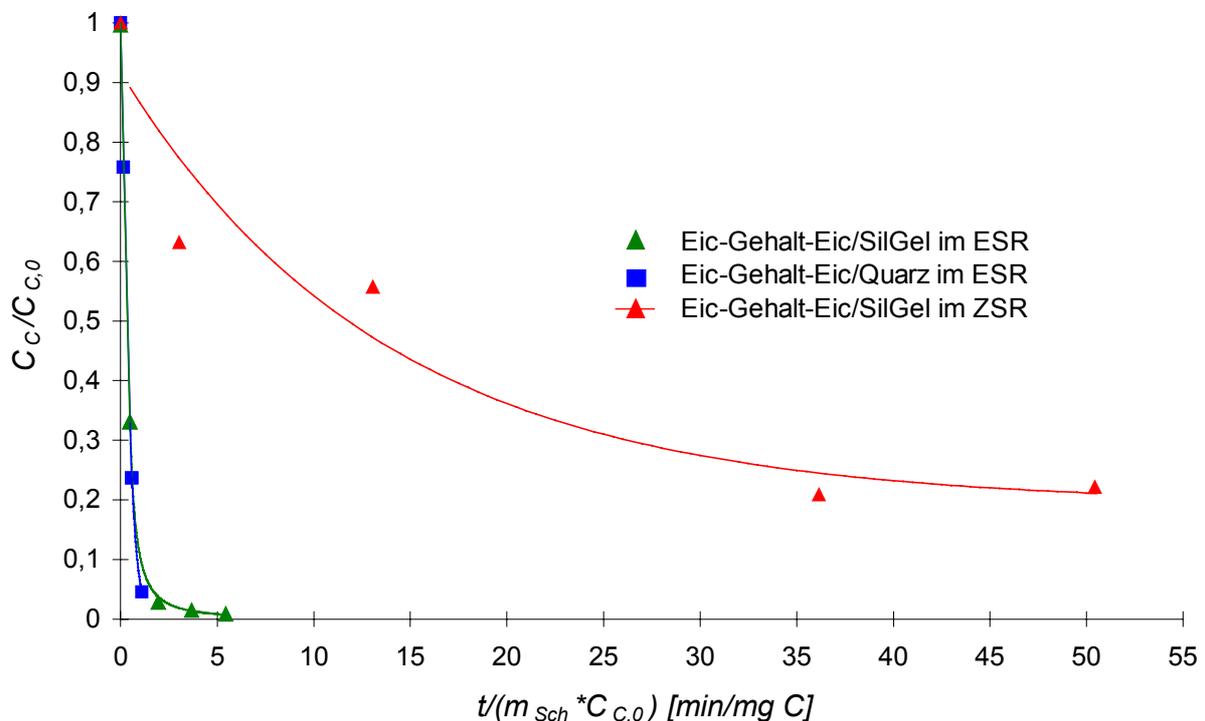


Abb. 4.41: Normalisierter Eicosangehalt in Abhängigkeit von der KBZ für die Oxidation von Eic/SilGel und Eic/Quarz im ESR und Eic/SilGel im ZSR (siehe Abb. 4.38,  $m_{SilGel,ZSR} = 0,41$  g)

Bei einer mittleren Ozoneingangskonzentration von ca. 3000 ppmv für Eic/SilGel im ZSR (Kap. 4.2.3) erhält man über die Schüttung gemittelt ca. 7000 ppmv  $O_3$  pro Gramm Schüttung. Die auf die Schüttung bezogene mittlere  $O_3$ -Konzentration für

Eic/SilGel im ESR (bei ca. 3250 ppmv O<sub>3</sub> im Mittel, Abb. 4.29) beträgt dagegen nur 1125 ppmv O<sub>3</sub>/g. Für Eic/Quarz im ESR ergibt sich sogar nur ein Wert von ca. 125 ppmv O<sub>3</sub>/g (bei ca. 1250 ppmv O<sub>3</sub>, Abb. 4.28).

Obwohl die massenspezifische O<sub>3</sub>-Konzentration im ZSR wesentlich höher als im ESR ist, ist die Halbwertszeit des Abbaus von Eic/SilGel im ZSR ca. um den Faktor 20 größer als im ESR. Ein Vergleich der beiden Reaktorkonfigurationen (ESR/ZSR) in Bezug auf die Ozonzersetzungscharakteristik zwar mit einigen Problemen behaftet, es kann damit jedoch die Vermutung klar bestätigt werden, dass O<sub>3</sub> für die Versuche im ESR kein wichtiger Reaktionspartner des Eicosan ist. Daraus kann auch hier wie schon im Kapitel 4.2.9 nur geschlussfolgert werden, dass kurzlebige reaktive Spezies in den Poren des Silicagels die Oxidation des Eicosans bewirken.

#### 4.2.12 Einfluss der Porosität auf die Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub>

Ein vorrangiges Ziel der Kombination von nichtthermischem Plasma und heterogener Oxidationskatalyse ist die Erhöhung der Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub>. Ein Hauptproblem der Oxidation von VOCs im homogenen Gasphasenplasma besteht meist in zu hohen CO-Emissionen (Kap. 2.5). Die Unterschiede in der Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> sind maßgeblich von der Porosität der Schüttung abhängig (Abb. 4.42).

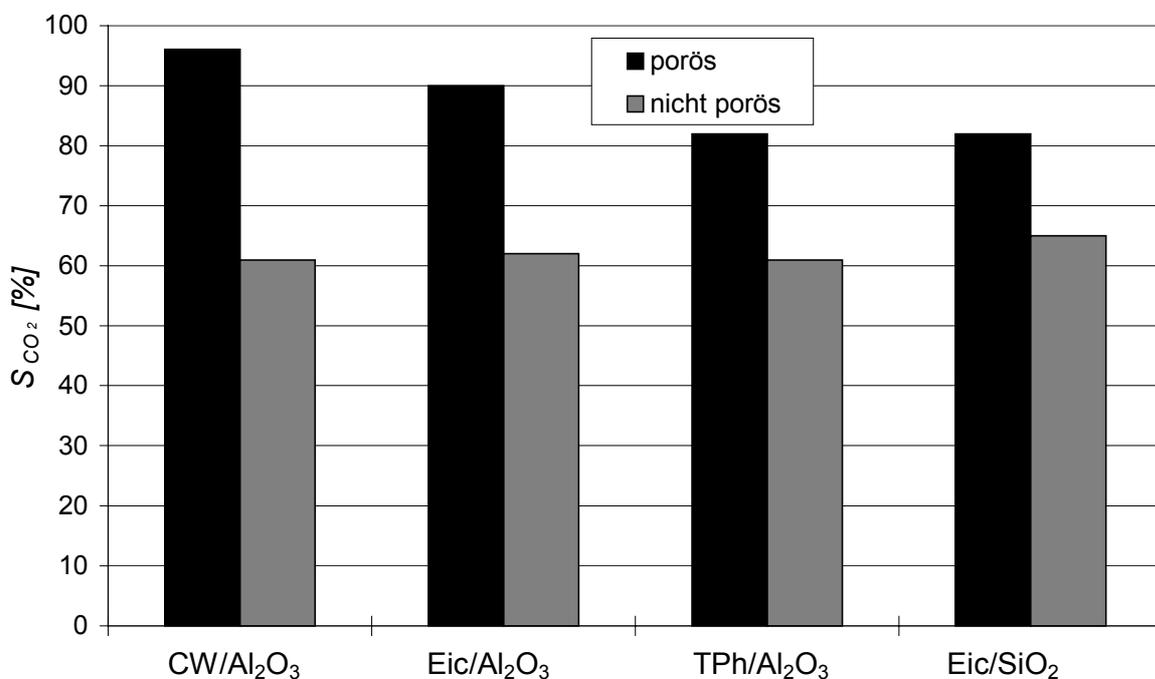


Abb. 4.42: Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von den organischen Substanzen und der Porosität der Schüttungen für den ESR

Die Steigerung der Selektivität durch die Verwendung von porösen Schüttungen für

die Modellsysteme ist erheblich. Selbst im Fall von Eic/SilGel, wo eine Ozonzersetzung vernachlässigt werden kann, ist im Vergleich zu Eic/Quarz eine beträchtliche Erhöhung der Selektivität zu beobachten.

Die längere Verweilzeit und eine höhere Wahrscheinlichkeit von adsorptiven Wechselwirkungen der organischen Zwischenprodukte (VOCs) und CO wegen der großen aktiven Oberfläche der porösen Schüttungen führt offenbar zu einer Erhöhung des Anteils an Totaloxidaionsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.2.13 Einfluss der Ozonzersetzung auf die Selektivität der Oxidation zu $\text{CO}_2$

Ein interessanter experimenteller Befund ist in diesem Zusammenhang die deutlich geringere Erhöhung der Selektivität für Eic/SilGel im Vergleich zu Eic/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Silicagel hat eine größere innere Oberfläche als  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Tab. 3.2) bei nahezu gleicher Oberfläche der beiden unporösen Vergleichssysteme, was zu einer stärkeren Verweilzeiterhöhung für das System Eic/ $\text{SiO}_2$  führt. Der Unterschied in den Differenzen der Selektivitäten mit den porösen und unporösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schüttungen deutet darauf hin, dass die adsorptiven Wechselwirkungen an der Oberfläche von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Silicagel qualitativ verschieden sind. Im Rahmen des Versuches der katalytisch unterstützten Oxidation von Toluol an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR (Kap. 4.2.7) konnte festgestellt werden, dass die Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  mit nachlassender Ozonzersetzungsaktivität des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  deutlich abfällt. Es ist daher anzunehmen, dass die Ozonzersetzung am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine im Vergleich zum Silicagel signifikant höhere Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  verursacht.

Neben der klaren Abhängigkeit der  $S_{\text{CO}_2}$ -Werte von der Porosität existieren, wenn auch in einem deutlich geringeren Ausmaß, Abhängigkeiten von der Art der organischen Substanz und von der Reaktorkonfiguration (ESR/ZSR) (Abb. 4.43).

Anders als bei den  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Modellsystemen im ESR (Abb. 4.42) ist im Fall der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systeme sowohl im ESR als auch im ZSR eine Abstufung in den  $S_{\text{CO}_2}$ -Werten zu sehen. Die Reihenfolge ist dabei identisch mit der Reihenfolge in den Abbaugraden des OC dieser Modellsysteme im ZSR (Abb. 4.33). Im ZSR führen offensichtlich die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des atomaren Sauerstoffs (aus der Ozonzersetzung) mit den organischen Verbindungen nicht nur zu dieser Abstufung in den  $X_{\text{C},\infty}$ -Werten (Abb. 4.33), sondern auch für das Auftreten dieses Phänomens bei  $S_{\text{CO}_2}$ -Werten.

Im ESR aber haben ozonzersetzungsgesteuerte Prozesse am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  keinen oder einen wesentlich geringeren Einfluss auf den Primärangriff an den Molekülen der Modellsystemen sowie auf die Abbaugrade (Abb. 4.33) und die Abbaukinetiken

(Abb. 4.35 und 4.39) der Modellsubstanzen. Insofern ist es überraschend, dass analog zu den Systemen im ZSR eine Abstufung in den  $S_{CO_2}$ -Werten gefunden wird. Das deutet darauf hin, dass ozonzersetzungsgesteuerte Oxidationsprozesse einen Einfluss auf die Selektivität der Oxidation zu  $CO_2$  besitzen.

Erwartungsgemäß ist demzufolge auch eine solche Reihenfolge in den  $S_{CO_2}$ -Werten

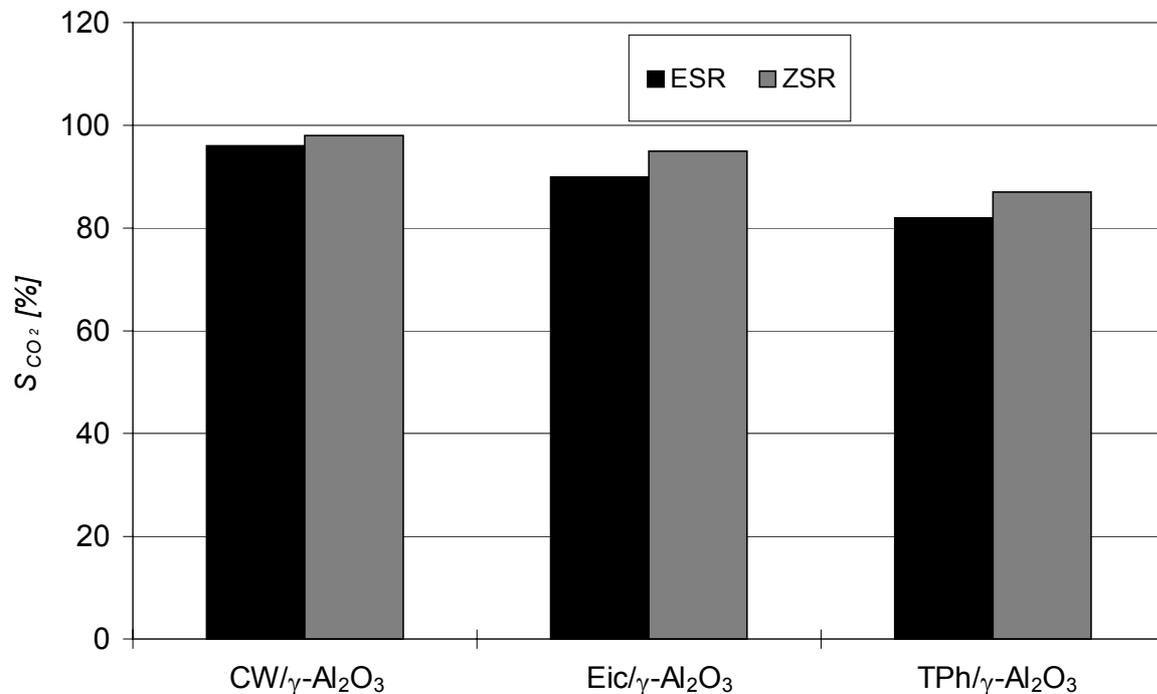


Abb. 4.43: Selektivität der Oxidation zu  $CO_2$  in Abhängigkeit von den organischen Substanzen und der Reaktorkonfiguration

für die Modellsubstanzen auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR nicht zu beobachten ist, da hier Ozonzersetzung keine Rolle spielt.

Ein Vergleich der Versuche mit CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und mit CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemischt mit purem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ZSR offenbart fast identische  $X_{C,\infty}$ -Werte bei einem signifikant höheren  $S_{CO_2}$ -Wert, wenn CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit unbeladenem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemischt wurde (Abb. 4.44).

Zusätzlich zu den schon in beiden Systemen vorhandenen, reaktiven Plasmaspezies werden im Fall des gemischten Systems durch Ozonzersetzung an der Oberfläche des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> O-Atome gebildet. Diese sind aber nicht in der Lage, die Entfernung zwischen den Partikeln zu überwinden und somit zu einem Abbau des auf der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche in Bulk-Phase vorliegende Eicosans beizutragen.

Aus der Erhöhung der Selektivität lässt sich hingegen schließen, dass in entgegengesetzter Richtung flüchtige Zwischenverbindungen der Oxidation (VOCs und CO) von der Oberfläche des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in das Porenvolumen des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffundieren, um dort durch die nur in unmittelbarer Nähe zu den Ozonzersetzungscentren vorhandenen Oxidationsmittel oxidiert zu werden. Folglich könnte der Prozess der

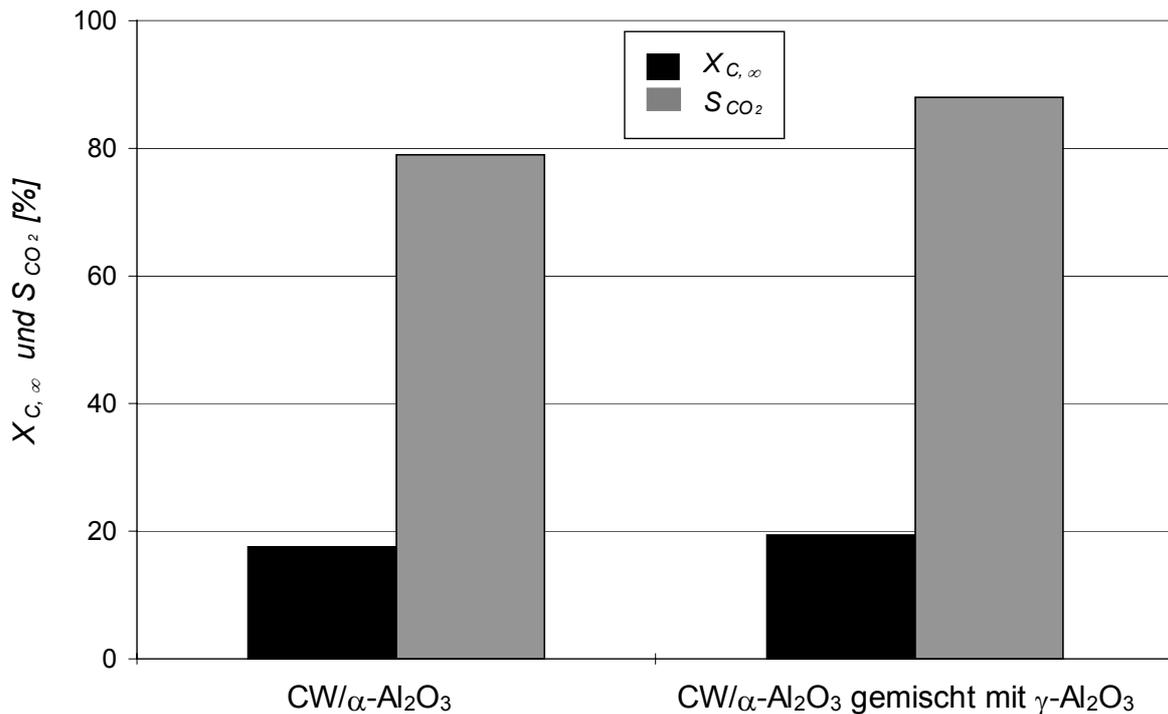


Abb. 4.44: Abbaugrad des organischen Kohlenstoffs und Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Schüttung im ZSR

Desorption von flüchtigen Oxidationsprodukten und deren Readsorption an oder in der Nähe von Ozonzersetzungscentren des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellsysteme ein die Selektivität der Oxidation mitbestimmender Mechanismus sein.

Eine möglicherweise die Selektivität bestimmende Reaktion ist die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>. CO kann für alle Modellsysteme nachgewiesen werden und ist neben CO<sub>2</sub> das Hauptoxidationsprodukt. Um den Einfluss der Ozonzersetzung auf die Selektivität der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> besser zu verstehen, wurde ein Eichgas mit ca. 400 ppmv CO (in N<sub>2</sub>) mit O<sub>2</sub> gemischt und dem ESR zudosiert bzw. zwischen den zwei Stufen des ZSR dem dann ozonhaltigen Sauerstoffstrom zugemischt. Das Mischungsverhältnis beider Ströme wurde so gewählt, dass ca. 100 ml/min mit dem N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnis von Luft das entweder im ESR oder in der zweite Stufe des ZSR befindliche  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchströmten.

Es ist deutlich zu sehen, dass die CO-Konzentrationen für beide Reaktorkonfigurationen mit Einsetzen der O<sub>3</sub>-Entstehung bzw. Zudosierung abrupt abfallen (Abb. 4.45 und 4.46). Im fast gleichen Ausmaß steigt die CO<sub>2</sub>-Konzentration an. Der maximale Umsatz von CO zu CO<sub>2</sub> beträgt im ESR ca. 73% und im ZSR 48%. Der Umsatz nimmt mit zunehmender Betriebszeit stark ab und gleichzeitig steigt die O<sub>3</sub>-Konzentration am Reaktorausgang an. Es kann hier folglich auch eine Deaktivierung der Ozonzersetzung beobachtet werden. Eine direkte Reaktion von CO mit O<sub>3</sub> ist sehr langsam [84] und konnte ausgeschlossen werden, denn ohne eine Schüttung in der

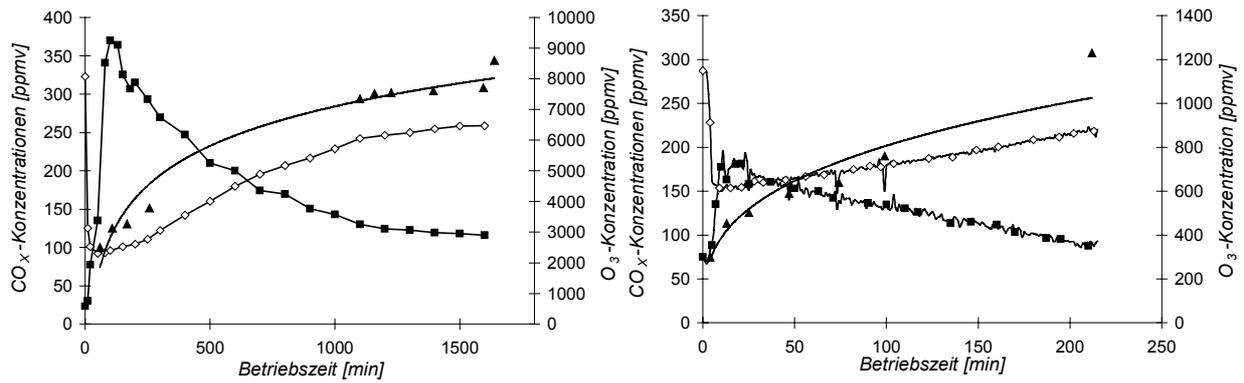


Abb. 4.45 und 4.46: CO<sub>x</sub>- und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysierte Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> im ESR (links) und ZSR (rechts) (ca. 300 - 340 ppmv CO in Luft,  $m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$  (ESR) = 11,25 g,  $m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$  (ZSR) = 0,9 g, P = 4 W, Ozoneingangskonzentration des ZSR = 3000)

2. Stufe des ZSR konnte kein Umsatz des CO festgestellt werden. Auch im Fall der anderen Schüttungen ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Quarz und SilGel) konnte im ZSR keine Veränderung der O<sub>3</sub>- und CO-Konzentrationen gegenüber dem leeren System (2. Stufe) beobachtet werden. Die Tatsache, dass mit Ausnahme von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die anderen Schüttungen im ZSR kein O<sub>3</sub> zersetzen können (Kap. 4.2.3) und die Ergebnisse der Versuche in He/O<sub>2</sub>-Atmosphäre (Tab. 4.1 und 4.2) zeigen eindeutig, dass die Oxidation des CO zumindest im ZSR nur durch die Ozonzersetzung verursacht werden kann.

Um den Einfluss der Ozonzersetzung auf die Oxidation des CO zu CO<sub>2</sub> quantitativ abzuschätzen, betrachtet man das Verhältnis  $R$  von verbrauchtem CO bzw. entstandenem CO<sub>2</sub> zum Zeitpunkt  $t$  zu der „maximal möglichen“ Momentankonzentration an O-Atomen  $\chi_{\text{O}}(t)$ :

$$R_{\text{Ox}}(t) = \frac{c_{\text{CO},0} - c_{\text{CO}}(t)}{\chi_{\text{O}}(t)}. \quad (4.13)$$

Das Äquivalent an O-Atomen ergibt sich aus

$$\chi_{\text{O}}(t) = c_{\text{O}_3, \text{Max}} - c_{\text{O}_3}(t). \quad (4.14)$$

Es entspricht der Differenz der O<sub>3</sub>-Konzentration mit einer deaktivierten  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schüttung im ESR (ca. 9000 ppmv) bzw. der O<sub>3</sub>-Konzentration am Eingang der 2. Stufe des ZSR (ca. 3000 ppmv)  $c_{\text{O}_3, \text{Max}}$  und der momentanen O<sub>3</sub>-Konzentration am Ausgang während des Versuches  $c_{\text{O}_3}(t)$ . Die maximal mögliche Momentankonzentration  $\chi_{\text{O}}(t)$  entspricht nicht einer Konzentration im klassischen Sinne, da die O-Atome nur eine sehr geringe Lebensdauer (im  $\mu\text{s}$ -Bereich) haben und damit die messbare Konzentration der O-Atome nahezu Null wäre. Die hier eingeführte Konzentration  $\chi_{\text{O}}(t)/dt$  entspricht der maximal möglichen Menge der durch Ozonzersetzung im Bilanzraum über eine bestimmte Zeitspanne  $dt$  entstehenden O-Atome.

Die Oxidationsreaktion von CO durch O-Atome erfolgt als Drei-Teilchen-Stoß:



Die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung (bei  $p = 1 \text{ bar}$ ) für die Reaktion von CO mit O in der Gasphase ist mit ca.  $1,0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}$  angegeben [85].

Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Mengen an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird die Betriebszeit auf die Masse der eingesetzten Schüttung bezogen ( $MBZ$ ). Wie aus Abbildung 4.47 hervorgeht, werden nach dem angegebenen Modell in beiden Fällen (ESR und ZSR) nur ca. 5% der O-Atome für die Oxidation von CO genutzt.

Das deutet darauf hin, dass die Effektivität der Oxidation des CO (Gl. 4.13) durch O-Atome über einen weiten Konzentrationsbereich (3000 - 9000 ppmv) konstant ist.

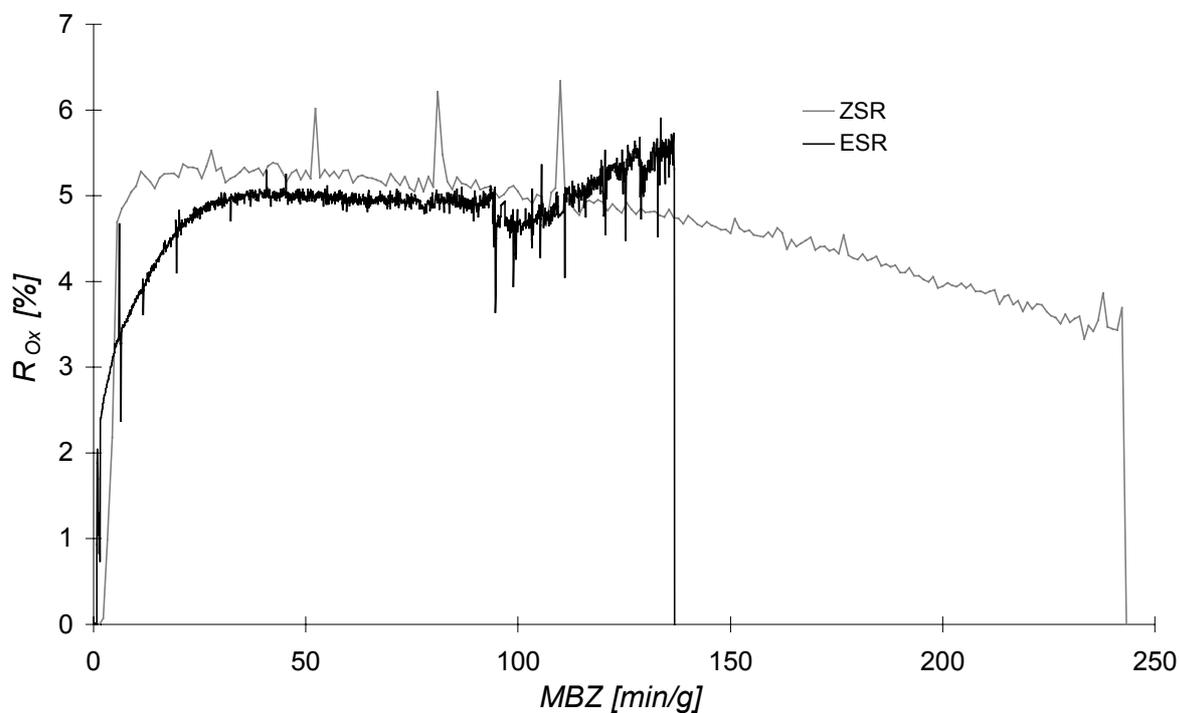


Abb. 4.47: Verhältnis von verbrauchtem CO zur Konzentration an Sauerstoffatomen in Abhängigkeit von der  $MBZ$  für die an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalysierte Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  im ESR und ZSR (siehe Abb. 4.45 und 4.46)

Die Konzentration der O-Atome der in den Abbildungen 4.45 und 4.46 dargestellten Versuche liegt sowohl im ESR als auch im ZSR vermutlich weit über der für die Oxidation des CO zu  $\text{CO}_2$  stöchiometrisch notwendigen Menge (Gl. 4.15). Das bedeutet, dass der überwiegende Teil der O-Atome in sauerstoffatomkonsumierenden Konkurrenzreaktionen (Gl. 2.33 und 2.34 sowie Gl. 4.7 und 4.8) verbraucht wird. Für eine wesentlich geringere  $\text{O}_3$ -Eingangskonzentration in der zweiten Stufe des ZSR von 300 – 400 ppmv konnte allerdings eine Nutzung der O-Atome von 30% festgestellt werden. Folglich ist ab  $\text{O}_3$ -Konzentrationen im Bereich der CO-Konzentration

(400 ppmv) die Effektivität der CO-Oxidation durch O-Atome nicht nur von der CO- sondern auch von der O<sub>3</sub>-Konzentration abhängig. Offensichtlich werden in diesem Konzentrationsbereich die Konkurrenzreaktionen zurückgedrängt, so dass sich die Effektivität der CO-Oxidation durch O-Atome erhöht.

Im Gegensatz dazu liegt die Effektivität der Oxidation von Eic/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu CO<sub>2</sub> im DR (Kap. 4.2.6) mit nahezu 100% weit über dem hier gefundenen Wert. Dazu ist aber anzumerken, dass bei der Berechnung der Effektivität für den Versuch im DR davon ausgegangen wurde, dass 3 O-Atome für die Oxidation von einer CH<sub>2</sub>-Gruppe zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O benötigt werden. Aber auch O<sub>3</sub> selbst und molekularer Sauerstoff können mit partiell oxidierten Verbindungen bzw. organischen Radikalverbindungen reagieren und somit zu dieser scheinbar hohen Effektivität beitragen.

Noch wesentlicher scheint aber der Fakt zu sein, dass die Konzentration an oxidierbaren Kohlenstoffverbindungen (OC und CO) im Vergleich zur maximal möglichen Konzentration an O-Atomen während des Versuches mit Eic/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> viel größer war als im Fall der CO-Oxidation (Abb. 4.45 und 4.46). Der Einfluss der Konkurrenzreaktionen nahm dadurch offenbar ab.

Dass neben einer großen inneren Oberfläche die Ozonzersetzung die Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> erhöhen kann, steht im Einklang mit den Ergebnissen aus den Versuchen zur Oxidation von Toluol an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR (Kap. 4.28) und den Versuchen mit den organisch beladenen Modellsystemen im ZSR (Kap. 4.27). Im Widerspruch dazu steht das Ergebnis des Versuches im DR, bei dem eine Zudosierung von extern erzeugtem O<sub>3</sub> zu dem mit Eic/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefüllten ESR bei eingeschalteter Plasmaspannung nur zu einer marginalen Erhöhung der Selektivität zu CO<sub>2</sub> führte (Tab. 4.3). Es ist aber beim Vergleich des Versuches im DR mit anderen Experimenten zu beachten, dass im Fall des DR bei eingeschalteter Plasmaspannung schon ein Oxidationsregime mit hoher Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> vorlag. Das ist der gravierende Unterschied zu den anderen Reaktorkonfigurationen, bei denen hohe Selektivitätswerte vorlagen. Folglich scheint es in Abhängigkeit von den organischen Substanzen eine Obergrenze für die Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> zu geben, welche unabhängig von der O<sub>3</sub>-Konzentration ist. Die Obergrenze könnte durch die begrenzte Anzahl von Ozonzersetzungscentren am  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt werden.

Völlig unbeachtet ist bei der Diskussion der Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> bislang der Einfluss von OH-Radikalen geblieben. Dass die OH-Radikale bei der Oxidation der Modellsubstanzen eine Rolle spielen und demzufolge auch einen Einfluss auf die S<sub>CO<sub>2</sub></sub>-Werte haben, steht außer Zweifel. Die Oxidation von CO durch OH-Radikale



ist zudem mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $2,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}$  wesentlich schneller [84] als die Oxidation des CO durch O-Atome in einem Drei-Teilchen-Stoß. Eine quantitative Abschätzung des Einflusses der OH-Radikalkonzentration auf den Abbaugrad und die CO<sub>2</sub>-Selektivität während der Oxidation der Modellsubstanzen (Kap. 4.2.4) war aber auf Grund der unbekanntenen, momentanen H<sub>2</sub>O-Konzentration und der vielfältigen Reaktionspfade der OH-Radikale in einem heterogenen System nicht möglich. Da bei der hier untersuchten Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> kein H<sub>2</sub>O entsteht, ist wesentlicher Einfluss der OH-Radikale auf die Oxidation bei vorheriger Trocknung des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und der Druckluft eher unwahrscheinlich.

#### 4.2.14 Deaktivierung der Ozonzersetzung am $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Wie in den Versuchen im ZSR (Tab. 4.2 und Abb. 4.33), im DR (Kap. 4.2.6) und zur ozonzersetzungsgesteuerten Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> (Kap. 4.2.13) eindeutig nachgewiesen werden konnte, hat O<sub>3</sub> über den Weg der Ozonzersetzung an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Einfluss auf die Oxidation der KW. Mit zunehmender Betriebszeit konnte während der Versuche mit den mit KW-beladenen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schüttungen sowohl im ESR als auch im ZSR eine nachlassende Ozonzersetzungsaktivität beobachtet werden (Kap. 4.2.4 und 4.2.5). Interessanterweise wurde qualitativ der gleiche Effekt auch während der Oxidationsversuche von CO zu CO<sub>2</sub> an unbeladenen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schüttungen festgestellt (Abb. 4.45 und 4.46).

In Abbildung 4.48 sind die für verschiedene Reaktionsbedingungen an  $\gamma$ - und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR erhaltenen zeitlichen Verläufe der O<sub>3</sub>-Konzentrationen dargestellt.

Nur im Fall von ausgeheiztem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in trockener Luft ist über mehrere Stunden keine Deaktivierung zu beobachten. Die Deaktivierung für die anderen Versuche mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schüttung ist dabei in ihrer Geschwindigkeit und in ihrem Verlauf sehr variabel. Eine Befeuchtung des Luftstromes (0,4 Vol-% H<sub>2</sub>O) mit ca. der doppelten Menge des bei der Totaloxidation des auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  immobilisierten n-Eicosans innerhalb von ca. 850 min entstehenden Wassers verursacht nur eine geringfügige Deaktivierung der Ozonzersetzungsfähigkeit.

Im Gegensatz dazu ist für Eic/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in trockener Luft mit ca. 330 ppmv CO ein erhebliches Nachlassen der heterogen katalysierten Ozonzersetzung zu konstatieren. Der Deaktivierungsprozess während der Oxidation von CO an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR ist aber wesentlich langsamer.

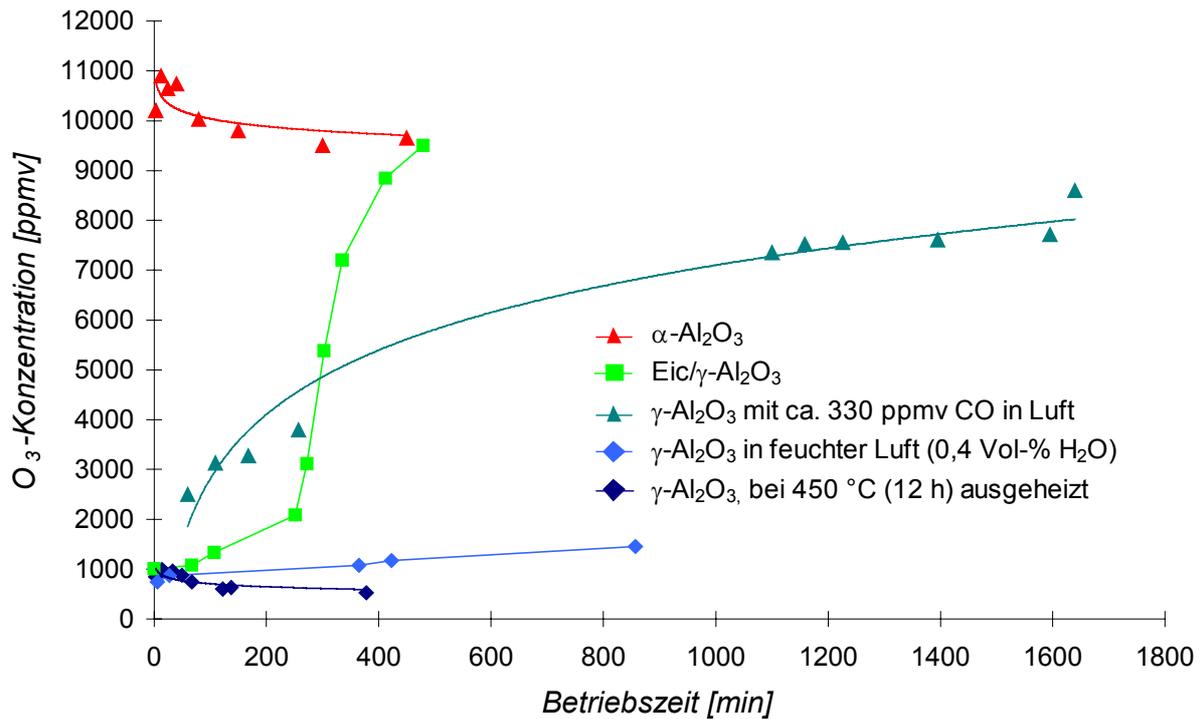


Abb. 4.48: Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Betriebszeit für verschiedene Reaktionsbedingungen und Schüttungen bei Versuchen im ESR ( $m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 11 \text{ g}$ , Restfeuchte für trockene Luft ca. 200 ppmv, keine Vorbehandlung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Für Eic/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kommt es sogar zu einem totalen Verlust der Ozonzersetzungsfähigkeit, da nach ca. 450 min eine  $\text{O}_3$ -Konzentration erreicht wird, die charakteristisch für das katalytisch nicht aktive  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist.

Auch für die Versuche mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ZSR konnten ähnliche Ergebnisse für die Deaktivierung der Ozonzersetzung gefunden werden wie im ESR (Abb. 4.49).

Ähnlich wie den bei Versuchen im ESR verläuft die Deaktivierung im ZSR für Eic/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bedeutend schneller ab als während der Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$ .

Bei einem Vergleich der Deaktivierung der Ozonzersetzungsfähigkeit des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist zu berücksichtigen, dass die mit n-Eicosan beladenen Schüttungen im Rahmen der Präparierung bereits einer anderen Vorbehandlung unterzogen wurden. Da die Deaktivierung prinzipiell auch im ZSR zu beobachten ist, kann man eine direkte Plasmaeinwirkung als wesentliche Ursache ausschließen.

Eine thermische Behandlung bei  $450^\circ\text{C}$  (über 12 h) konnte die Ozonzersetzungsfähigkeit sowohl im ESR als auch im ZSR völlig wiederherstellen. In der Literatur werden  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  als mögliche Katalysatorgifte für die heterogene Ozonzersetzung beschrieben [74, 86]. Der Einfluss der Luftfeuchte auf die Ozoncharakteristik ist jedoch in unseren Versuchen nur gering (blaue Kurve Abb. 4.48). Die  $\text{NO}_x$ -Konzentration sollte auf Grund fast gleicher Wirkleistungen für alle Versuche mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Schüttung im ESR und vor allem für die Versuche im ZSR nahezu identisch sein. Da

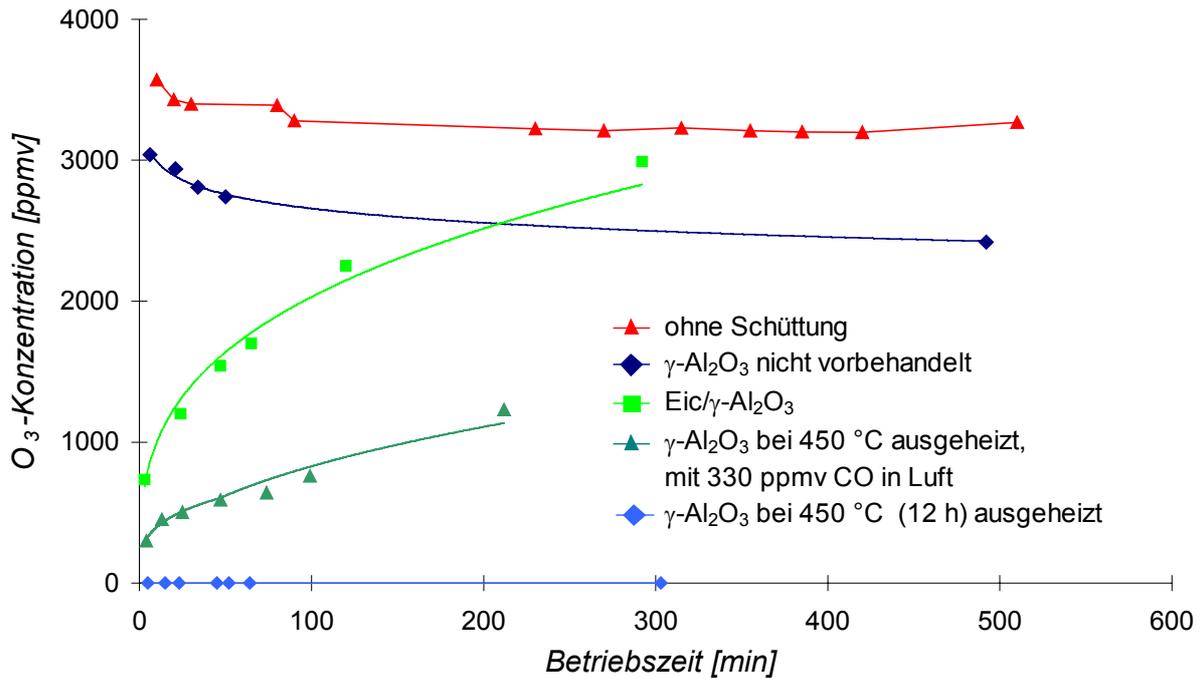


Abb. 4.49: Ozonkonzentration in Abhängigkeit der Betriebszeit für verschiedene Reaktionsbedingungen und Schüttungen für die Versuche im ZSR ( $m_{Al_2O_3} \approx 0,9 \text{ g}$ , Restfeuchte der Luft ca. 200 ppmv)

sich die Ozonzersetzung aber sehr unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen ändert und im Fall der ausgeheizten Systeme nicht beeinträchtigt wird, kommt  $NO_x$  als Katalysatorgift nicht in Betracht. Folglich kommen nur kohlenstoffhaltige Verbindungen als Verursacher dieses Phänomens in Frage.

Das Auftreten von Deaktivierungseffekten für das einfache System  $CO/CO_2/Luft$  lässt nach dem Ausschluss von  $NO_x$  nur die Schlussfolgerung zu, dass entweder  $CO$ ,  $CO_2$  oder diverse bei der Oxidation von  $CO$  zu  $CO_2$  entstehende Verbindungen zumindest mitverantwortlich sind für die Blockierung der Ozonzersetzungscentren am  $\gamma-Al_2O_3$ . Das Nachlassen der Ozonzersetzungs-fähigkeit im ZSR bedeutet, dass nur längerlebige Katalysatorgifte in Frage kommen. Somit beschränkt sich die Auswahl mit großer Wahrscheinlichkeit nur noch auf  $CO$  und  $CO_2$ . Die Möglichkeit der Reaktivierung der Ozonzersetzung durch Ausheizen der Schüttung, verbunden mit einer im Gegensatz zum  $CO$  stark ausgeprägten Sorptionsneigung des  $CO_2$  am  $\gamma-Al_2O_3$ , impliziert eine durch  $CO_2$  hervorgerufene Blockierung der Ozonzersetzungscentren. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde der  $CO_2$ -Gehalt im Luftstrom variiert und dieser Gasstrom durch den mit  $\gamma-Al_2O_3$  gefüllten ZSR geleitet (Abb. 4.50).

Während der ersten 6 Stunden Betrieb in  $CO_2$ -freier Luft (nicht im Diagramm dargestellt) konnte bei einer Eingangskonzentration von ca. 3000 ppmv kein  $O_3$  nach der zweiten Stufe detektiert werden. Nach dem Umschalten auf Luft mit ca. 370 ppmv

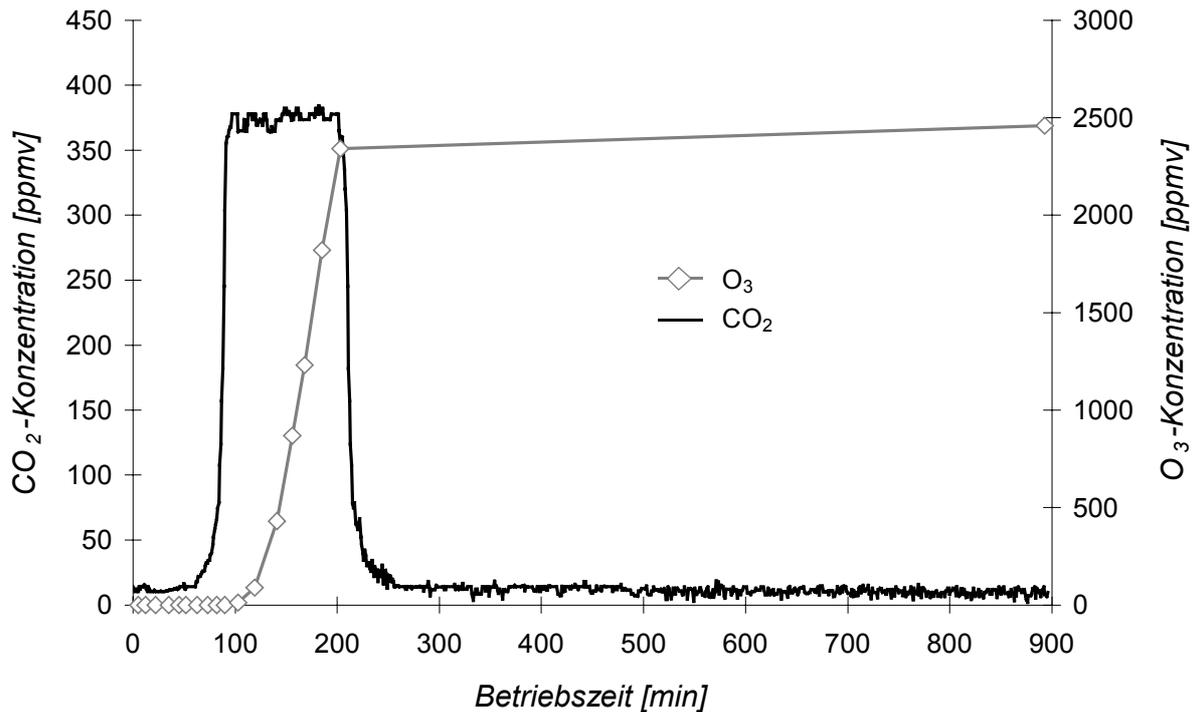


Abb. 4.50: Ozonkonzentration bei Variation CO<sub>2</sub>-Konzentration in Abhängigkeit von der Betriebszeit für eine ausgeheizte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schüttung im ZSR ( $m_{Al_2O_3} \approx 0,9$  g,  $c_{CO_2} \approx 370$  ppmv)

CO<sub>2</sub> (ab ca. 50 min in Abb. 4.50) kann eine sehr schnelle Deaktivierung der Ozonzersetzung beobachtet werden. Das Umschalten auf CO<sub>2</sub>-freie Luft ab ca. 200 min führt zu keiner Reaktivierung der Ozonzersetzungsfähigkeit.

Es konnte damit eindeutig nachgewiesen werden, dass CO<sub>2</sub> in der Lage ist, die Ozonzersetzungscentren des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu deaktivieren. Dieser Prozess ist aber in seiner Kinetik im Vergleich zu den an den Modellsubstanzen im ZSR (Abb. 4.49) beobachteten viel dramatischer. Die Deaktivierung ist mit CO<sub>2</sub>-haltiger Luft (ca. 370 ppmv) schon nach ca. 150 Minuten komplett (Abb. 4.50), während mit CO-haltiger Luft (330 ppmv) und Oxidation des CO zu CO<sub>2</sub> an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch ca. 66% der Ozonzersetzungsfähigkeit vorhanden ist (Abb. 4.49, dunkelgrüne Kurve).

Über Mechanismus für die Vergiftung der aktiven Zentren des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch CO<sub>2</sub> lässt sich nur spekulieren. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung von Carbonaten, die zu der Blockierung oder Zerstörung der aktiven Zentren an der Oberfläche des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führen könnten.

#### 4.2.15 Analyse flüchtiger und nichtflüchtiger Produkte der Oxidation von Eicosan auf $\gamma$ - und $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mit Ausnahme von CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abb. 4.33) wurden für die anderen Modellsysteme im ESR, ZSR und DR signifikante Restkohlenstoffgehalte der Schüttungen ermittelt. Die im Kapitel 4.2.4 aufgestellte Vermutung, dass im Fall von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Restkohlenstoffgehalt durch die nachlassende Ozonzersetzungsaktivität bestimmt wird, konnte in den Untersuchungen mit Toluol (Kap. 4.2.10) eindeutig widerlegt werden. Wie man aus der Eicosanabbaukinetik in Abb. 4.40 ersehen kann, ist die Zugänglichkeit aller Eicosanmoleküle für reaktive Spezies gewährleistet. Damit stellt sich die Frage: „Welche Produkte werden an der Oberfläche der porösen und unporösen Schüttungen gebildet und warum sind sie nicht weiter oxidierbar?“ Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Restkohlenstoffgehalte der Schüttungen sich durch die Bildung von schwer oxidierbaren Substanzen ergeben.

Zur Aufklärung dieser Frage wurden Eic/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben nach dem Abbaueversuch im ESR extrahiert. Die Extraktion erfolgte für zwei Proben über einen Zeitraum von 35 min bei Umgebungstemperatur. Zur Erfassung der hydrophilen und hydrophoben Reaktionsprodukte wurden die Proben entweder mit Methanol oder mit n-Hexan extrahiert. Die GC-MS-Analyse konnte für keine der beiden Proben nennenswerte Reaktionsprodukte ermitteln. Eine nachfolgende Kohlenstoffanalyse ergab mit 0,22 Ma-% Restkohlenstoff genau den Wert, der auch ohne Extraktion (Tab. 4.1) bestimmt wurde. Auch eine Extraktion mit 0,1 N NaOH zum Herauswaschen besonders polarer Verbindungen hatte keinen Erfolg. Der Restkohlenstoffgehalt nach dieser Behandlung betrug 0,2 Ma-%. Damit können auch Carbonsäuren [65] und polymerartige Verbindungen als Plasmaproducte ausgeschlossen werden, da diese in aller Regel in NaOH löslich sind. Damit kommt als nahezu einzige Möglichkeit nur noch elementarer Kohlenstoff als Produkt in Betracht, was aber angesichts der Oxidationscharakteristik (hohe Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> und Ozonzersetzung am  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oxidierende Bedingungen) nur schwer vorstellbar ist.

Die GC-MS-Analyse von Gasproben während der Oxidation von Carbowax auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergab Formaldehyd in Konzentrationen von weniger als 200 ppmv als einziges flüchtiges organisches Reaktionsprodukt. CH<sub>2</sub>O macht aber nur 10 - 20% des Kohlenstoffs der während der Oxidation von Carbowax auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildeten flüchtigen organischen Verbindungen aus. Es könnte es sich bei den restlichen flüchtigen Produkten um sehr polare Verbindungen oder auch Aerosole handeln, welche beide nicht mittels GC-Analyse nachweisbar sind.

#### 4.2.16 Einfluss des NTP auf die Eigenschaften der porösen Schüttungen

Um Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schüttungen auf Grund der Plasmaaktivität als mögliche Einflussgröße auf die Oxidation der immobilisierten organischen Verbindungen abschätzen zu können, wurden der pH-Wert der in Wasser suspendierten Schüttungen, die BET-Oberfläche und die Poren-Radius-Verteilung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach verschiedenen Betriebszeiten des Plasmas untersucht. Für die pH-Wert-Messung wurden ca. 0,5 g Probenmenge in 10 ml destilliertem Wasser suspendiert und dieses Gemisch ca. 15 min gerührt. Die starke pH-Wert-Absenkung (Tab. 4.5) für beide Schüttungen lässt sich mit der Bildung von Stickoxiden und von  $\text{HNO}_2$  bzw.  $\text{HNO}_3$  (Kap. 2.4.2) erklären. Die Bildung dieser Säuren im NTP ist unvermeidlich, wenn Luft als Trägergas verwendet wird.

Tabelle 4.5: pH-Wert der Suspensionen der porösen Schüttungen in  $\text{H}_2\text{O}$  vor und nach Plasmaeinwirkung

Schüttung	Plasmadauer in min	pH-Wert
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	9,8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	400	3,6
Silicagel	0	6,8
Silicagel	1400	2,1

Interessant ist in diesem Zusammenhang ebenfalls, ob die Absenkung des pH-Wertes und/oder die Plasmaaktivität selbst (durch Elektronenbeschuss) zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften der porösen Schüttungen führen.

Dazu wurden nach unterschiedlich langen Plasmaeinwirkungszeiten BET- und Porenradiusmessungen durchgeführt (Tab. 4.6).

Tabelle 4.6: BET-Oberfläche und mittlerer Porenradius in Abhängigkeit von der Plasmadauer

Schüttung	Plasmadauer in min	BET in $\text{m}^2/\text{g}$	mittlere Porenradius in nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	132	7,3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	127	7,5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	300	129	7,3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	840	127	7,5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^a$	860	125	7,2
Silicagel	0	372	10,6
Silicagel	1400	361	10,5

a mit feuchter Luft (4000 ppmv  $\text{H}_2\text{O}$ )

Es kann keine signifikante Änderung der BET-Oberflächen bzw. des mittleren Porenradius durch Plasma- oder pH-Werteffekte festgestellt werden.

#### *4.2.17 Zusammenfassung*

Drei verschiedene nichtflüchtige, auf unporösen und porösen Schüttungen immobilisierte organische Verbindungen wurden entweder direkt im NTP (ESR) oder durch das im Abluftstrom befindliche O<sub>3</sub> (ZSR) oxidiert. Darüber hinaus wurde Toluol an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im NTP oxidiert.

Einige wichtige Aussagen lassen sich aus den bisherigen Ergebnissen ableiten:

Der Oxidationsprozess ist für keines der Modellsysteme (mit Ausnahme von CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vollständig. Vermutlich bleiben gegen weitere oxidative Angriffe unempfindliche Zwischenverbindungen auf der Oberfläche der Schüttungen zurück.

Plasmainduzierte kurzlebige reaktive Spezies existieren im intrapartikulären Porenvolumen der porösen Schüttungen ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Silicagel) und können für die Oxidation der organischen Verbindungen genutzt werden.

Die große aktive Oberfläche der porösen Schüttungen ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Silicagel) unterstützt die Totaloxidation der Modellsubstanzen. Offensichtlich führt die längere Verweilzeit von Intermediaten durch zusätzliche adsorptive Wechselwirkungen zu einer erheblichen Steigerung der Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub>, die um ca. 20 - 30% über der Selektivität für die unporösen Modellsysteme liegt.

Die Ozonzersetzung am  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt augenscheinlich zu einer Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Selektivität der Oxidation von Eic/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zur Oxidation von Eic/SilGel. Bestätigung findet diese Vermutung durch die Korrelation von Ozonzersetzung und Selektivität der Oxidation zu CO<sub>2</sub> für die Oxidation von Toluol an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR und die Versuche im ZSR.

Die Fähigkeit des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> zu zersetzen, sinkt mit zunehmender Betriebszeit bei Anwesenheit von gasförmigen Kohlenstoffverbindungen. Als der wahrscheinlich entscheidende Verursacher der Deaktivierung des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte CO<sub>2</sub> identifiziert werden.

### **4.3 Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie (EPR) an plasmabehandelten Schüttungen**

Die Untersuchung von plasmabehandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schüttungen mit Hilfe der EPR verfolgt zwei Ziele:

- der Nachweis von reaktiven, an der Oberfläche stabilisierten Spezies, die durch Elementarprozesse in der Gasphase des NTP gebildet worden sind und
- die Überprüfung der Bildung von paramagnetischen Zentren an der Oberfläche der Schüttungen im NTP (z. B. durch Auftreffen energiereicher Strahlung bzw. von Elektronen (Ionen) auf die Oberfläche) [67, 68].

Für die Interpretation der Ergebnisse ist unbedingt zu beachten, dass auf Grund der experimentellen Umsetzung eine Totzeit von mehr als 10 s zwischen der Beendigung der Plasmabehandlung und dem eigentlichen Messvorgang im EPR-Spektrometer lag. Es konnten daher nur langlebige paramagnetische Spezies detektiert werden. An der Oberfläche der Katalysatoren adsorbierte bzw. gebildete kurzlebige paramagnetische Spezies sind mit dieser Methodik experimentell nicht nachweisbar.

#### *4.3.1 Einfluss der Plasmabehandlung auf unbehandeltes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$*

Es wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schüttungen auf die Entstehung paramagnetischer Spezies untersucht. Dabei wurden verschiedene Parameter (Plasmaspannung, Zeitdauer zwischen Plasmabehandlung und EPR-Messung sowie Proben temperatur) variiert. Nur im Fall von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR konnten unter den angewandten Versuchsbedingungen (Kap. 3.7.3) zwei EPR Signale gefunden werden (Abb.4.51).

Abbildung 4.51 zeigt beispielhaft ein symmetrisches Signal bei einem  $g$ -Wert von 2,0116 mit einer Signalbreite von ca. 4 mT sowie ein in seiner Intensität erheblich kleineres Signal bei  $g = 2,0028$  mit 0,5 bis 0,6 mT Signalbreite. Durch Messungen bei 77 und 300 K im X-Band und bei Umgebungstemperatur im Q-Band konnte keine Hyperfeinstruktur des größeren Signals ( $g = 2,0116$ ) detektiert werden. Die größere Signalbreite im Q-Band (7,4 mT) lässt auf anisotrope ZEEMAN-Wechselwirkungen schließen.

Das EPR-Signal bei dem  $g$ -Wert von 2,0028 wurde bei allen EPR-Messungen (bei 77 und 300 K im X-Band und bei 300 K im Q-Band) durch das größere Signal stark überlagert.

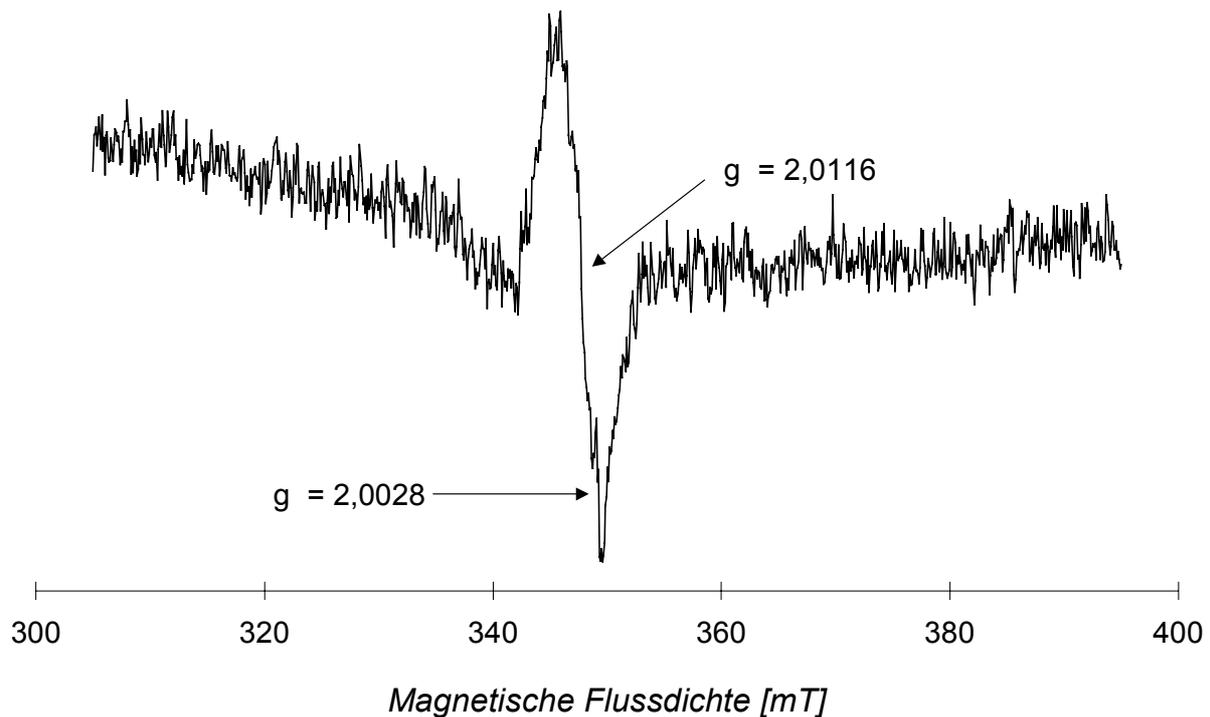


Abb. 4.51: EPR-Spektrum nach der Plasmabehandlung von nicht vorbehandeltem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Plasmaspannung: 15 kV, -dauer: 5 min, -frequenz: 600 Hz,  $T_{EPR} = 300$  K)

Untersuchungen zur Lebensdauer der am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gefundenen paramagnetischen Zentren zeigen (Abb. 4.52), dass es sich um sehr stabile Spezies handeln muss. Noch 14 Tage nach einer 10 Minuten andauernden Behandlung der Probe in dem NTP sind beide Signale ansatzweise zu erkennen. Die Probe verblieb zwischen den Messungen in dem EPR-Röhrchen, welches bei Umgebungstemperatur gelagert wurde. Selbst nach dem Umfüllen der Probe in ein anderes EPR-Röhrchen und anschließender Aufnahme des Spektrums veränderte sich die Signalintensität nur unwesentlich.

Die Variation der Plasmaspannung (Abb. 4.53) führt mit steigender Spannung (bis 15 kV) zu einer Vergrößerung des Signals bei einem  $g$ -Wert von 2,0116. Bei weiterer Erhöhung der Plasmaspannung verringert sich die Signalintensität wieder, um bei ca. 25 kV nahezu zu verschwinden. Die Intensität des zweiten Signals ( $g = 2,0028$ ) scheint sich dagegen nicht mit zunehmender Spannung zu verringern. Es lässt sich sogar einer Vergrößerung der Intensität bei 25 kV im Vergleich zu der bei 20 kV Plasmaspannung konstatieren.

Der Anstieg der Signalintensität mit Erhöhung der Spannung von 10 auf 15 kV ist offensichtlich auf eine verstärkte Bildung paramagnetischer Zentren an der Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zurückzuführen. Mit weiter zunehmender Spannung sinkt die

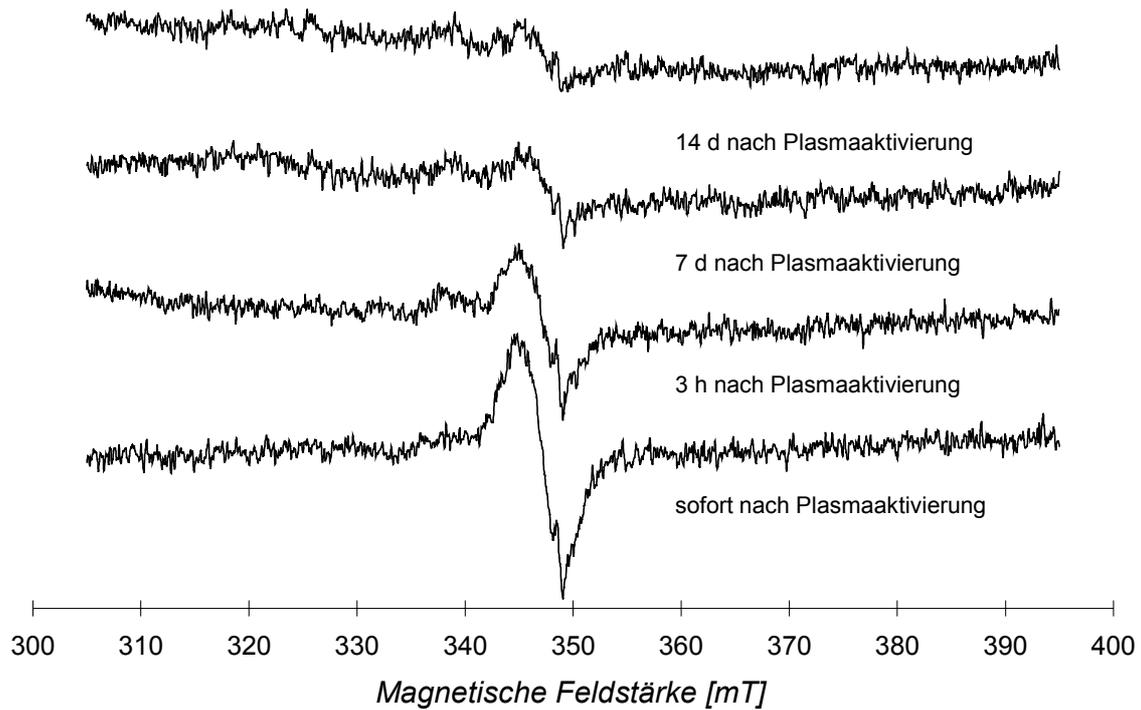


Abb. 4.52: EPR-Spektren von nicht vorbehandeltem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von dem Zeitpunkt der Aufnahme der EPR-Spektren nach der Plasmabehandlung (Plasmaspannung: 15 kV, Plasmadauer: 10 min, -frequenz: 600 Hz,  $T_{EPR} = 300$  K)

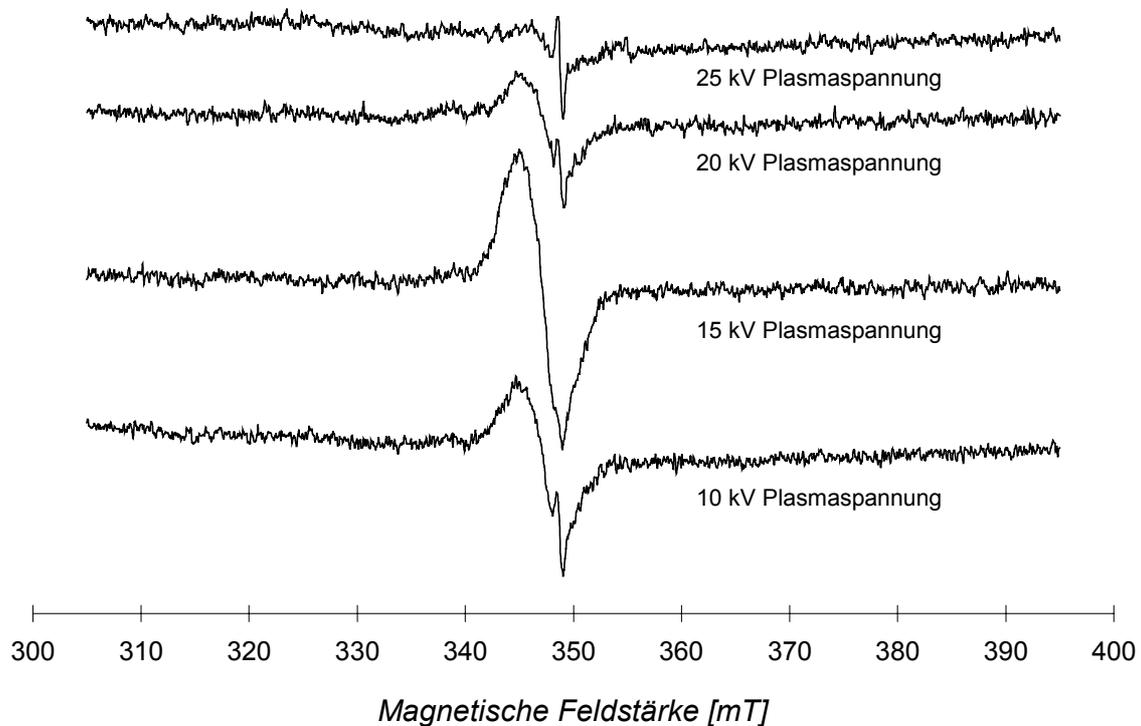


Abb. 4.53: EPR-Spektren nach der Plasmabehandlung von nicht vorbehandeltem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  unter Variation der Plasmaspannung (Plasmadauer: 5 min, -frequenz: 600 Hz,  $T_{EPR} = 300$  K)

Anzahl der Zentren vermutlich auf Grund einer ansteigenden Proben temperatur (z. B.

durch Desorption oder Umstrukturierung paramagnetischer Spezies).

Zur Überprüfung dieses Temperatureffektes wurde ein EPR-Röhrchen mit einer plasmabehandelten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe für einige Minuten in ein  $100^\circ\text{C}$  heißes Wasserbad gestellt und anschließend erneut vermessen (Abb. 4.54). Es konnte festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Proben temperatur nach der Plasmabehandlung zu einer deutlichen Abnahme der Intensität bei gleichbleibender Form und Breite des Signals bei einem  $g$ -Wert von 2,0116 führt. Daraus lässt sich schließen, dass sich nur die Anzahl der paramagnetischen Zentren verringert und nicht die Art dieser Zentren ändert. Dies legt wiederum die Vermutung nahe, dass die Ursache eine Desorption bzw. Umstrukturierung von Spezies ist, die mit dem Verschwinden der

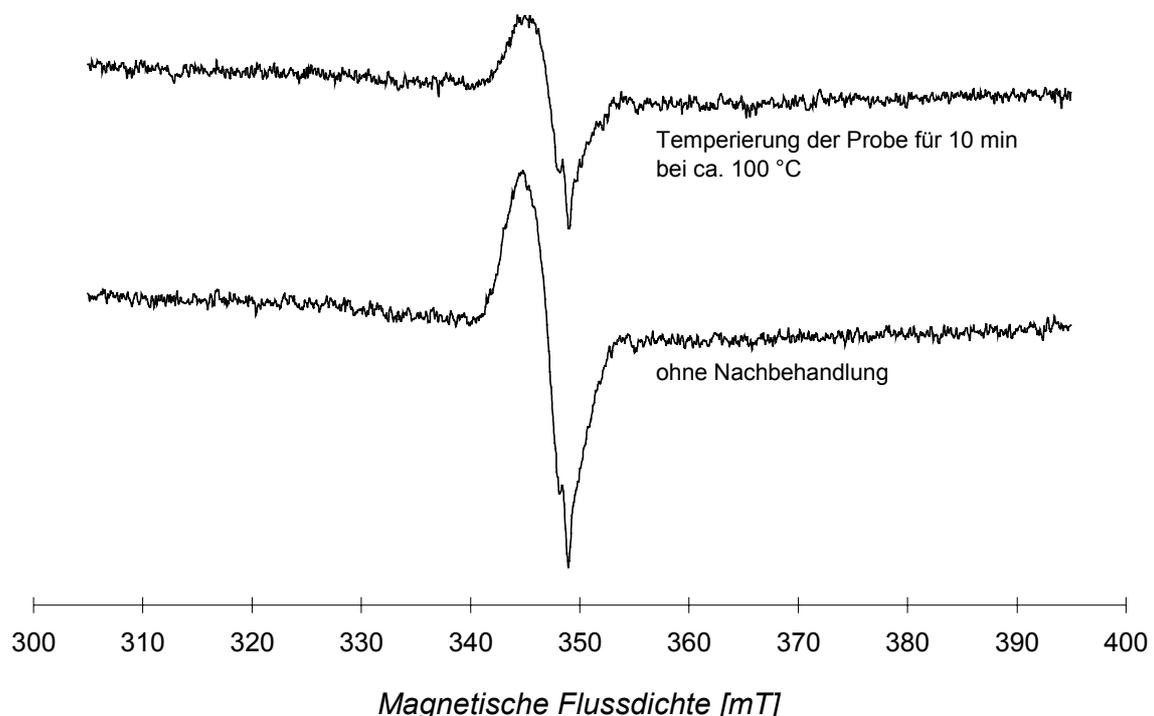


Abb. 4.54: EPR-Spektren nach der Plasmabehandlung und der Temperierungsphase von nicht vorbehandeltem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Plasmaspannung: 15 kV, Plasmadauer: 10 min, -frequenz: 600 Hz,  $T_{EPR} = 300\text{ K}$ )

paramagnetischen Zentren korreliert. Auf Grund der Stabilität (Abb. 4.52) der detektierten paramagnetischen Zentren konnten diese nach Erzeugung durch Plasmabehandlung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im NTP-Reaktor (ESR) und Umfüllen eines Teils der Probe in ein EPR-Röhrchen nachgewiesen werden. Dies ermöglichte die Überprüfung der Bildung von paramagnetischen Zentren am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (z. B. durch den Einfluss von  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_x$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), welches zuvor im ZSR eingesetzt wurde. Es konnten im Rahmen dieser Untersuchungen keine EPR Signale gefunden werden, so dass eine Initiierung der an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  detektierten paramagnetischen Zentren durch langlebige, im NTP gebildete Spezies (z. B.  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_x$ ) ausgeschlossen werden kann.

Ein Vergleich mit ähnlichen Untersuchungen legt nahe, dass das Signal bei  $g = 2,0028$  koksartigen Strukturen zuzuordnen ist, welche als Verunreinigung im Spurenbereich an Katalysatoroberflächen häufig auftreten [87, 88]. Eine Interpretation des breiteren Signals ist schwieriger. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

#### 4.3.2 Einfluss der Plasmabehandlung auf unterschiedlich vorbehandeltes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ein wichtiger Parameter, der die Art der Signale sowie deren Intensität beeinflusst, ist unter Umständen der Gehalt des in den Poren befindlichen Wassers. Das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde daher vor der Plasmabehandlung definiert ausgeheizt bzw. mit Wasser befeuchtet. Wie Abbildung 4.55 zeigt, nimmt die Intensität des EPR-Signals mit abnehmendem Wassergehalt zu. Bei einer hohen Restfeuchte wird die Bildung von paramagnetischen Zentren im NTP vollständig verhindert. Mittels des DPPH-Standards wurden  $6,7 \times 10^{14}$  und  $4,8 \times 10^{13}$  Spins  $\text{mg}^{-1}$  für die ausgeheizte bzw. für die unbehandelte (wasserhaltige)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe ermittelt.

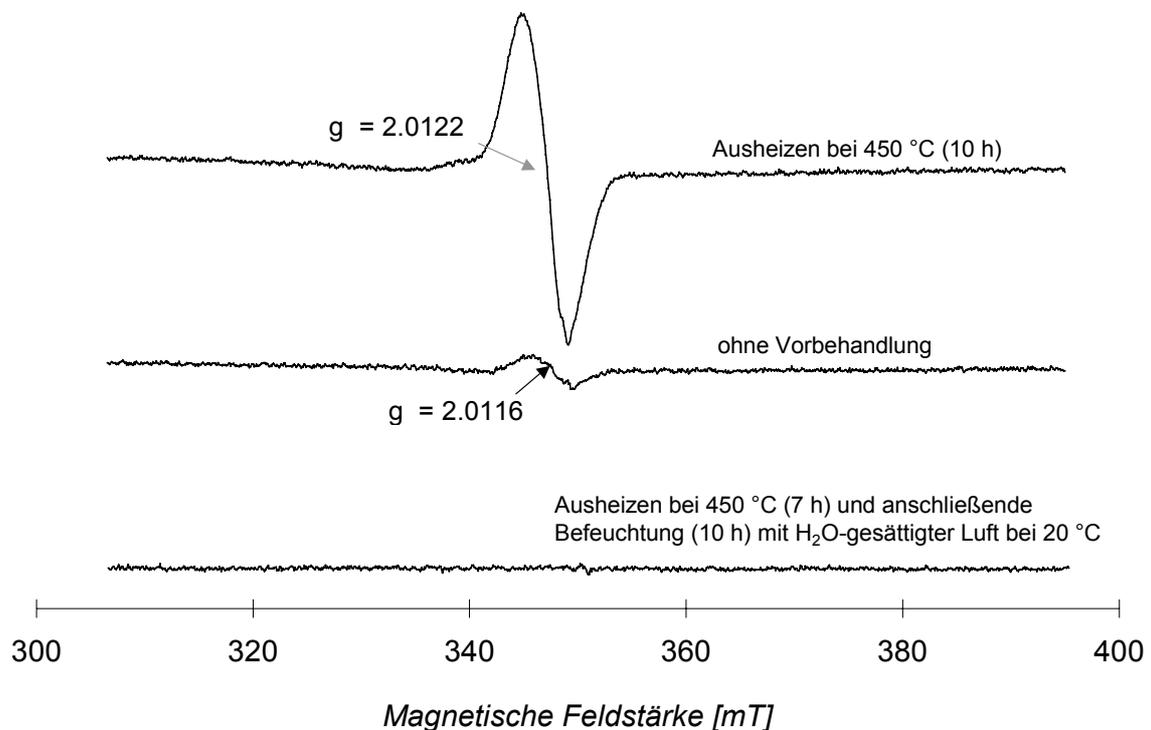


Abb. 4.55: EPR-Spektren nach unterschiedlicher Vorbehandlung (Restfeuchte) des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und nachfolgender Plasmabehandlung (Plasmaspannung: 15 kV, -dauer: 10 min, -frequenz: 600 Hz,  $T_{EPR} = 300$  K)

Zur Charakterisierung der Reaktivität der paramagnetischen Zentren am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurden mehrere  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben in den vorbereiteten EPR-Röhrchen (Kap. 3.7.4) evakuiert und mit verschiedenen Gasen ( $\text{He}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ ) bis zum Erreichen des Atmosphärendrucks beladen und anschließend einer Plasmabehandlung von 10 Minuten ausgesetzt (Abb. 4.56).

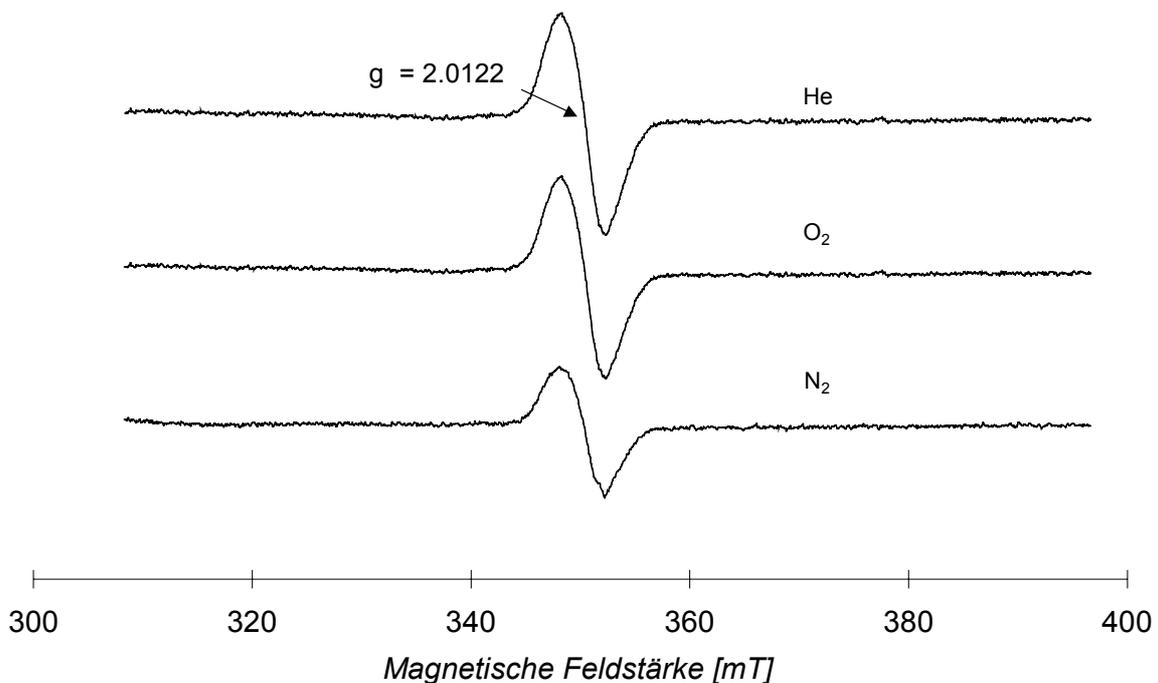


Abb. 4.56: EPR-Spektren nach Evakuierung, kontrollierter Beladung des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{He}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  mit nachfolgender Plasmabehandlung (Plasmaspannung: 15 kV, -dauer: 10 min, -frequenz: 600 Hz,  $T_{EPR} = 300$  K)

Aus Abbildung 4.56 geht klar hervor, dass unabhängig von der Gasatmosphäre, in der die Plasmabehandlung stattfindet, in einem nahezu gleichen Ausmaß paramagnetische Zentren am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gebildet werden. Es ist damit unwahrscheinlich, dass es sich bei den paramagnetischen Zentren um aus der Gasphase stammende und an der Oberfläche stabilisierte reaktive Spezies handelt.

Das erneute Evakuieren, Beladen mit reduzierenden Gasen ( $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ ) und Vermessen der Schüttungen aus Abbildung 4.56 (Abb. 4.57 und 4.58) änderte nichts an der Signalintensität und Signalcharakteristik. Damit scheiden an der Oberfläche stabilisierte Sauerstoffspezies als Verursacher der paramagnetischen Zentren mit hoher Wahrscheinlichkeit aus.

Weder das Beladen einer ursprünglich unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre im Plasma aktivierten Probe (Abb. 4.57) mit einer  $\text{N}_2/\text{CO}$ -Gasmischung noch das Zugeben einer  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Gasmischung zu einer unter  $\text{O}_2$ -Atmosphäre behandelten Probe (Abb. 4.58) führten

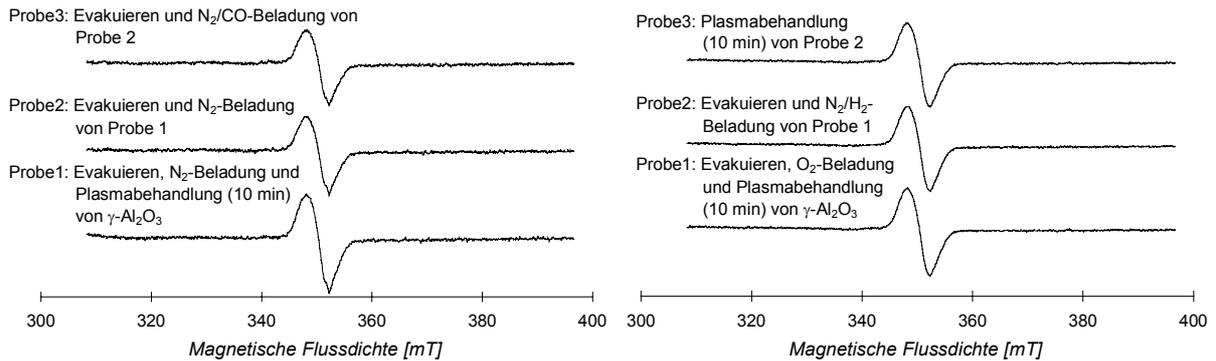


Abb. 4.57 und 4.58: EPR-Spektren nach Evakuierung, Beladung ( $N_2$  und  $O_2$ ), Plasmabehandlung und unterschiedlicher Nachbehandlung des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Plasmaspannung: 15 kV, Plasmadauer: 10 min, -frequenz: 600 Hz,  $T_{EPR} = 300$  K)

zu einer signifikanten Verringerung der Intensität des EPR-Signals. Auch eine Plasmabehandlung unter einer  $N_2/H_2$ -Atmosphäre (Abb. 4.58), durch welche Wasserstoffatome gebildet werden, führte zu keiner Veränderung der Signalintensität.

Das Zudosieren von gasförmigem Toluol hatte, wie auch alle anderen schon getesteten Methoden der Nachbehandlung, keinen Einfluss auf Signalform und Signalhöhe. Zur Überprüfung der Möglichkeit, dass durch Bildung von Radikalen der Struktur OH an der Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  paramagnetische Zentren entstehen, diente der Versuch des Austausches der Protonen durch Deuteronen (D). Dazu wurde  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  unter Vakuum (12 h) ausgeheizt, mit Deuteriumoxid ( $D_2O$ ) gesättigt und wiederum unter Vakuum (12 h) ausgeheizt. Analog dazu wurde eine Vergleichsprobe mit Wasser als Sättigungsmedium vorbereitet. Die Analyse beider Proben an einem FTIR-Spektrometer (System 2000, Fa. PERKIN ELMER) mittels diffuser Reflexion bestätigte den Austausch der Protonen durch Deuteronen für die mit  $D_2O$  präparierte Probe. Die so behandelten Proben wurden einer Plasmabehandlung und daran anschließend der EPR-Messung unterzogen (Abb. 4.59).

Werden die paramagnetischen Zentren am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch paramagnetische Strukturen verursacht, in denen das ungepaarte Elektron am Sauerstoff mit einem Proton in der Umgebung wechselwirkt, so müssen auch durch Wechselwirkung mit Deuteronen paramagnetische Zentren auftreten. Wegen des unterschiedlichen Kernspins von H (1/2) und D (1) besteht eine unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den Atomkernen und dem ungepaarten Elektron, was sich in einer signifikant unterschiedlichen Signalbreite bemerkbar machen müsste.

Wie in Abbildung 4.59 zu ersehen ist, liegt die Signalbreite für beide Proben bei ca. 44 mT. Demzufolge befinden sich die paramagnetischen Zentren nicht in Nachbarschaft von Protonen.

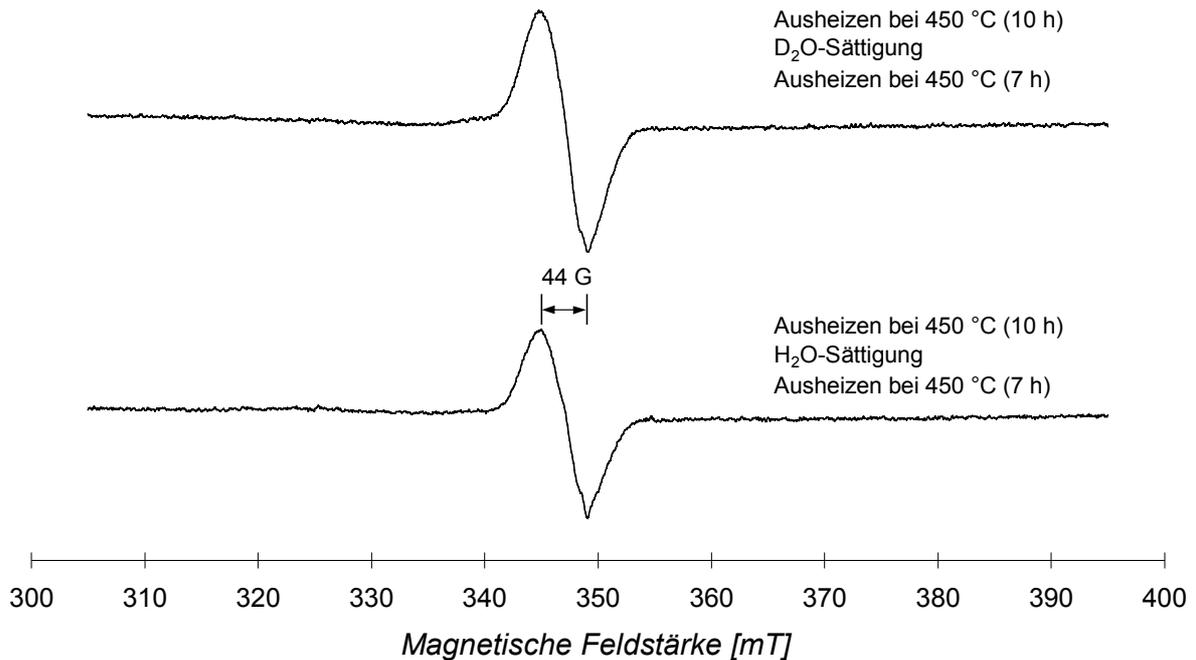


Abb. 4.59: EPR-Spektren von unterschiedlich vorbehandeltem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach Plasmabehandlung (Plasmaspannung: 15 kV, -dauer: 10 min, -frequenz: 600 Hz,  $T_{EPR} = 300$  K)

Die Entstehung der paramagnetischen Zentren korreliert mit der Bildung von Spezies mit ungepaarten Elektronen an der Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ähnlich dem Auftreten von paramagnetischen Zentren an  $\text{SiO}_2$  und Zeolithen nach einer Behandlung mit Gammastrahlen [67, 68] könnten solche Zentren durch Elektronenbeschuss der Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erzeugt werden. Die Gammastrahlung ist zwar weitaus energiereicher als die im Plasma vorherrschende Strahlung, ähnliche Effekte können jedoch auch durch energiereiche UV-Strahlung hervorgerufen werden. Messungen mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) in dem in Betrieb befindlichen Plasmareaktor zeigen, dass durchaus energiereiche Strahlung im UV-Bereich ( $< 350$  nm) im Plasma vorkommt (Abb. 4.60).

Über die Art der paramagnetischen Spezies lässt sich nur spekulieren. Die Oberfläche von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist charakterisiert durch die Existenz von  $(\equiv\text{Al-O-Al}\equiv)$ - und  $(\equiv\text{Al-OH})$ -Strukturen. Das Aufbrechen der Bindung zwischen Aluminium- und Sauerstoffatom bzw. zwischen O und H innerhalb der Hydroxylgruppe durch Elektronenbeschuss oder energiereiche Bestrahlung der Oberfläche kann zur Bildung eines „nonbridging-oxygen hole center“,  $(\equiv\text{Al-O}\bullet)$ , führen [67, 68]. Bemerkenswert ist, dass die paramagnetischen Zentren nach Plasmabehandlung nur an der Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und nicht auch an der des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nachweisbar sind. Die um ein Vielfaches kleinere Oberfläche des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Vergleich zum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  würde demzufolge auch in einer um Größenordnungen geringern Zahl von paramagnetischen Zentren resultieren. Folglich ist die hohe Konzentration paramagnetischer Zentren am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

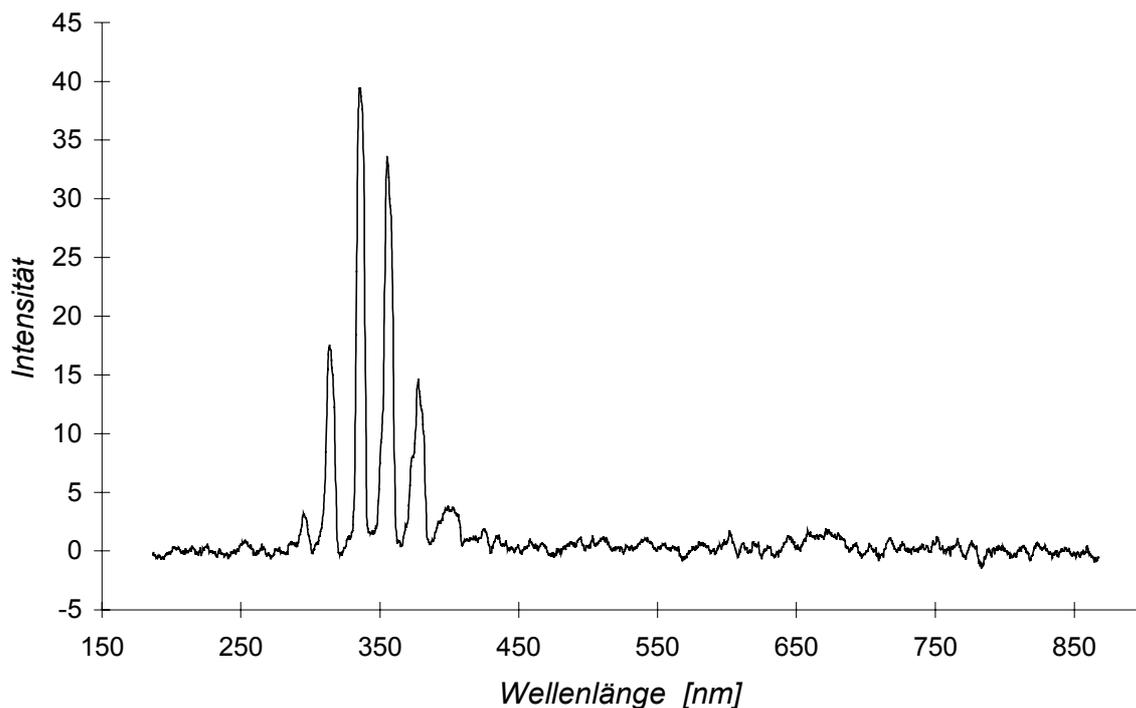


Abb. 4.60: Typisches Emissionsspektrum einer homogenen Gasphasenentladung in Luft bei Atmosphärendruck (Plasmaspannung: 30 kV, Frequenz: 600 Hz)

zugleich ein Indiz für die Zugänglichkeit der inneren Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  für plasmainduzierte energiereiche Spezies.

#### **4.4 Die Lebensdauer von plasmainduzierten kurzlebigen reaktiven Spezies und deren Existenz im Porenvolumen**

##### **4.4.1 Abschätzung der Lebensdauer kurzlebiger reaktiver Spezies im Zwischenkorn- und im Porenvolumen der Schüttungen**

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass in den Poren der Schüttungen plasmainduzierte kurzlebige Spezies existieren müssen. Daraus ergibt sich die Frage, ob diese Spezies vor Ort in den Poren gebildet werden oder im Zwischenkornvolumen entstehen und in das Porenvolumen diffundieren.

Bei den wichtigsten zu berücksichtigenden reaktiven Sauerstoffspezies handelt es sich um die O-Atome im Singulett- und im Triplettzustand ( $\text{O}(^1\text{D})$  und  $\text{O}(^3\text{P})$ ), negative und positive Sauerstoffionen und elektronisch angeregte Sauerstoffmoleküle [1]. Die atomaren Spezies und OH-Radikale haben nicht nur an der Oxidation von VOCs, sondern auch an der Bildung stabilerer Oxidationsmittel, insbesondere  $\text{O}_3$  [21, 20] einen maßgeblichen Anteil. Wasser (als Vorläuferspezies für OH-Radikale) ist in den

meisten technischen Abgasen enthalten und wird zudem während der Oxidation der VOCs gebildet.

Unter Verwendung von Daten von KOGELSCHATZ und ELIASSON [1] ergeben sich mit der Gleichung

$$x(t) = x_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} = x_0 \cdot e^{-k_R t} \quad \text{mit } x_0 = x(t=0) \quad (4.17)$$

mittlere Lebenszeiten  $\tau$  für die Spezies  $O(^1D)$  und  $O(^3P)$  in trockener Luft und für einen einzelnen Relaxationsprozess von ca. 10 ns und 50  $\mu$ s. Die Variable  $x$  entspricht der Konzentration der reaktiven Spezies und  $k_R$  der Abreaktionskonstanten der reaktiven Spezies.

Auf Grund der Restfeuchte im Gasstrom nach den Trockenmitteln ( $CaCl_2$  und geträgertem  $NaOH$ ) von ca. 200 ppmv und des bei der Oxidation der Modellsubstanzen entstehenden Wassers, muss der Einfluss von Wasser für die Abschätzung der mittleren Lebensdauer berücksichtigt werden.

Für den Verbrauch von  $O(^1D)$  können zwei verschiedene Mechanismen eine Rolle spielen [89, 90]:

die Reaktion mit Wasser zu OH-Radikalen entsprechend der Gleichung



mit der Geschwindigkeitskonstanten

$$k_{4.18} = 2,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}$$

und die Wechselwirkung mit neutralen Gasmolekülen (M), im Fall von Luft vor allem Stickstoff und Sauerstoff, wobei es zur Bildung von  $O(^3P)$  kommt



$$k_{4.19, N} = 2,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1} \text{ für } M = N_2$$

$$k_{4.19, O} = 4,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1} \text{ für } M = O_2.$$

Auf der Basis der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  [89, 90] für die Kinetiken Pseudo-1. Ordnung der oben aufgeführten Reaktionen ergibt eine Abschätzung der mittleren Lebensdauer von  $O(^1D)$  900 ns unter Berücksichtigung von 200 ppmv Wasser (Restfeuchte nach Trocknung der Pressluft), wenn  $O(^1D)$  mit Wasser abreagiert (Gl. 4.18). Die Lebensdauer der  $O(^1D)$ -Radikale im Fall der Reaktion mit den Gasmolekülen (Gl. 4.19) beträgt ca. 1,4 ns.

Selbst wenn man zusätzlich zur Restfeuchte das bei der Oxidation gebildete Wasser (typische Konzentrationen bei der Totaloxidation) mit einbezieht, so verringert sich der Wert von 900 ns nur auf ca. 50 ns. Folglich sind Zusammenstöße mit Gasmolekülen der dominante Prozess für den Verbrauch an  $O(^1D)$ .

Der Triplett-Sauerstoff  $O(^3P)$  reagiert hauptsächlich mit molekularem Sauerstoff unter Beteiligung eines weiteren  $O_2$  bzw.  $N_2$  (Drei-Teilchen-Stoß)



$$k_{4.20} = 6,0 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-2}$$

oder mit Hydroxylradikalen entsprechend



$$k_{4.21} = 3,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}.$$

Selbst wenn man Wasser als Reaktionsprodukt der Oxidation berücksichtigt, ist es auf Grund der geringen Konzentration der OH-Radikale in der Gasphase sehr viel wahrscheinlicher, dass O(<sup>3</sup>P) in dem Drei-Teilchen-Stoß mit Sauerstoff und einem weiteren Gasmolekül verbraucht wird und O<sub>3</sub> bildet (Gl. 4.20). Die mittlere Lebensdauer von O(<sup>3</sup>P) beträgt dann 14 µs.

In dieser Betrachtung ist es unvermeidbar, neben reaktiven O-Spezies auch das Schicksal der OH-Radikale näher zu beleuchten. Die wichtigsten OH-Radikalsenken in der Atmosphärenchemie sind O<sub>3</sub>, CO und VOCs [91, 92].

Für die Reaktion von OH-Radikalen mit O<sub>3</sub> und CO nach



$$k_{4.22} = 6,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}$$

und



$$k_{4.23} = 2,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1} \text{ [84]}$$

ergeben sich unter der Annahme von durchschnittlichen O<sub>3</sub>- und CO-Konzentrationen während der Versuche (7000 ppmv bzw. 1000 ppmv) Lebensdauern von 83 (Gl. 4.22) bzw. 160 µs (Gl. 4.23). Diese Werte für die Lebensdauer für OH-Radikale decken sich relativ gut mit Literaturwerten [91], wo für feuchte Luft bei Normaldruck ein Wert von ca. 130 µs angegeben wird.

Für die Abschätzung der Lebensdauer der OH-Radikale in Bezug auf eine Reaktion mit VOCs wird angenommen, dass über die gesamte Betriebszeit gemittelt ca. 200 ppmv VOCs in der Gasphase des Plasmas vorhanden sind (Abb. 4.26 und 4.28). Als Beispielsubstanz wird von Formaldehyd ausgegangen (Kap. 4.2.15).

Für die Reaktion mit Formaldehyd nach



$$k_{4.24} = 4,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1} \text{ [93]}$$

ergibt sich eine Lebensdauer für die OH-Radikale von ca. 120 µs. Für die Abschätzung der Diffusionsreichweiten der OH-Radikale wird ein Mittelwert von 120 µs zu Grunde gelegt.

Die mittlere quadratische Verschiebung  $\langle x^2 \rangle$  für eine Spezies lässt sich nach der EINSTEIN-Gleichung

$$\langle x^2(t) \rangle = 2 \cdot D \cdot t \quad (4.25)$$

mit  $D$  als Diffusionskoeffizient und  $t$  als Zeitintervall berechnen. Der Diffusionskoeffizient für O-Atome und OH-Radikale in Luft beträgt für Normaldiffusion ca.  $0,26 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , wobei Luft als ideales Gas betrachtet wird. Setzt man als Zeitintervall die mittlere Lebensdauer  $\tau$  der Spezies ein, so ist es möglich, die Diffusionsreichweite  $\lambda_{Diff}$  der reaktiven Spezies abzuschätzen. Mit den Werten von 1,4 ns, 14  $\mu\text{s}$  und 120  $\mu\text{s}$  für die Lebensdauer der O-Spezies und OH-Radikale erhält man Diffusionsreichweiten im Zwischenkornvolumen von 270 nm, 27  $\mu\text{m}$  und 80  $\mu\text{m}$ . Obwohl die Reaktionsparameter für die anderen reaktiven O-Spezies nicht vollständig verfügbar sind, so kann doch davon ausgegangen werden, dass ihre  $\tau$ -Werte im Bereich zwischen den für  $\text{O}(^1\text{D})$  und  $\text{O}(^3\text{P})$  abgeschätzten Werten liegen. Die ermittelten Diffusionsreichweiten der reaktiven Spezies gelten nur für das Zwischenkornvolumen (Normaldiffusion).

Für eine Abschätzung der Diffusionsreichweiten in den Poren muss berücksichtigt werden, dass bei Atmosphärendruck (0,1 MPa) und den typischen Porengrößen ( $< 100 \text{ nm}$ ) die Migration in den Poren von der KNUDSEN-Diffusion dominiert wird (Kap. 2.6.2). Der Diffusionskoeffizient für die O-Spezies und die OH-Radikale berechnet sich demzufolge nach Gleichungen 2.56 und 2.54. Der Faktor aus dem Verhältnis der Porosität und der Tortuosität kann experimentell bestimmt werden. Realistische Werte für diesen Faktor liegen in der Größenordnung von ca. 0,1 [94]. Setzt man den mit Gleichung 2.56 errechneten Diffusionskoeffizienten in Gleichung 2.54 ein, so ergibt sich ein Wert für  $D_{K,eff}$  von ca.  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Mit diesen Diffusionskoeffizienten und Gleichung 4.25 erhält man für die langlebigste Sauerstoffspezies ( $\text{O}(^3\text{P})$ ) und das OH-Radikal Werte von ca. 1,7  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$  für  $\lambda_{Diff}$ . Vergleicht man nun diese Diffusionsreichweiten mit den mittleren Radien der Schüttungskörner (ca. 65  $\mu\text{m}$  für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und ca. 175  $\mu\text{m}$  für SilGel), so erscheint die Migration dieser kurzlebigen reaktiven Spezies in das intrapartikuläre Porenvolumen als sehr unwahrscheinlich.

#### *4.4.2 Abschätzung der Lebensdauer kurzlebiger reaktiver Spezies im Porenvolumen der Schüttungen unter Berücksichtigung der organischen Beladung der Schüttungen*

Berücksichtigt man für die Berechnung der Diffusionsreichweiten, dass ein Teil der inneren Oberfläche der porösen Schüttungen organischen Molekülen beladen ist, so liegen die wahren Diffusionsreichweiten im Porenvolumen vermutlich noch erheblich unter den oben berechneten. Die Reaktionsgeschwindigkeit der OH-Radikale bei einer 10%-igen Bedeckung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit n-Eicosan berechnet sich nach:

$$\frac{d x_{OH}}{d t} = Z_W \cdot Eff \cdot \frac{A_{Eic}}{V_{L,Kat}}, \quad (4.26)$$

wobei  $x_{OH}$  die Konzentration der OH-Radikale,  $Z_W$  die Stoßrate der OH-Radikale mit der Wand,  $Eff$  die Effektivität der Stöße der OH-Radikale mit der Eicosanschicht,  $A_{Eic}$  die Fläche des Eicosans und  $V_{L,Kat}$  das Zwischenkornvolumen der Katalysatorschüttung sind.

Die Stoßrate  $Z_W$  [95] ergibt sich aus:

$$Z_W = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m_{OH} \cdot k \cdot T}} \cdot Y_{OH}. \quad (4.27)$$

Die Variablen entsprechen dem Umgebungsdruck ( $p = 101$  kPa), dem Molenbruch der OH-Radikale in der Gasphase ( $Y_{OH}$ ), der Masse eines OH-Radikals ( $m_{OH}$ ), der BOLTZMANN-Konstanten ( $k$ ) und der Umgebungstemperatur ( $T = 300$  K). Drückt man  $Y_{OH}$  durch  $x_{OH}$  und die Gesamtmoleküldichte für ein ideales Gas ( $N_M = 2,4 \times 10^{19}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ) bei Normaldruck und einer Temperatur von 300 K nach

$$Y_{OH} = \frac{x_{OH}}{N_M}, \quad (4.28)$$

aus, so erhält man für  $Z_W$  einen Wert von ca.  $15600 \text{ cm s}^{-1} \cdot x_{OH}$ .

Die Effektivität der Stöße der OH-Radikale mit Eicosanmolekülen ergibt sich aus dem Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Verbindungen in der Gasphase und der Rate der Stöße der OH-Radikale mit Eicosanmolekülen in der Gasphase ( $Z$ ) [95] nach folgender Gleichung:

$$Eff = \frac{\frac{d x_{OH}}{d t}}{Z} = \frac{k_{Eic/OH} \cdot x_{OH} \cdot x_{Eic}}{\sigma \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}} \cdot x_{OH} \cdot x_{Eic}} = \frac{k_{Eic/OH}}{\sigma \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}}}. \quad (4.29)$$

Der Gleichung 4.29 liegt die vereinfachende Annahme zu Grunde, dass die Oberflächenreaktion der beiden Reaktionspartner durch die gleiche Effektivität bzw. Geschwindigkeitskonstante beschrieben werden kann wie die Gasphasenreaktion.

Die Variable  $\sigma$  entspricht dem effektiven Wirkungsquerschnitt. Er berechnet sich nach:

$$\sigma = \pi \cdot \bar{d}^2, \quad (4.30)$$

wobei für den mittleren Teilchendurchmesser gilt:

$$\bar{d} = 0,5 \cdot (d_{OH} + d_{Eic}). \quad (4.31)$$

Aus den Durchmessern der OH-Radikale ( $d_{OH} = 0,33$  nm) und der Eicosanmoleküle ( $d_{Eic} = 0,68$  nm) folgt ein mittlerer Durchmesser von 0,505 nm.

Die reduzierte Masse  $\mu$  berechnet sich aus den Massen eines OH-Radikals ( $m_{OH}$ ) und eines Eicosanmoleküls ( $m_{Eic}$ ) nach folgender Gleichung:

$$\mu = \frac{m_{OH} \cdot m_{Eic}}{m_{OH} + m_{Eic}}. \quad (4.32)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von n-Eicosan mit OH-Radikalen ergibt sich aus der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von n-Octan mit OH-Radikalen ( $k_{Oct/OH} = 4,45 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}$ ) [93], welche überschlagsmäßig mit 3 multipliziert wird ( $k_{Eic/OH} = 1,34 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}$ ). Dies entspricht etwa dem Verhältnis der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Eicosan und im Octanmolekül. Nach dem Einsetzen dieser Werte erhält man eine Effektivität der Stöße zwischen OH-Radikalen und n-Eicosanmolekülen von  $2,6 \times 10^{-2}$ .

Für eine BET-Oberfläche von  $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 10% Eicosanbedeckung und einer Schüttungsmenge von ca. 10 g ergibt sich eine Eicosanfläche von  $130 \text{ m}^2$ .

Das Lückenvolumen beträgt bei einem Schüttungsvolumen von ca.  $10 \text{ cm}^3$  und einer Porosität der Schüttung von 0,8 ca.  $8 \text{ cm}^3$ .

Setzt man alle benötigten Werte in Gleichung 4.26 ein, so erhält man

$$\frac{d x_{OH}}{x_{OH}} = 15600 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 0,026 \cdot \frac{130 \text{ m}^2}{8 \text{ cm}^3} \cdot dt. \quad (4.33)$$

Es ergibt sich eine Zeitkonstante von

$$\tau = \frac{1 \cdot \text{s}}{15600 \cdot 0,026 \cdot \frac{130 \cdot 10000}{8}}, \quad (4.34)$$

was einer Lebensdauer von 15 ns entspricht. Mit einem KNUDSEN-Diffusionskoeffizienten von  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ergibt sich ein Wert für  $\lambda_{Diff}$  der OH-Radikale in mit Eicosan teilweise bedeckten Poren von ca. 55 nm. Damit ist die Diffusionsreichweite bei Berücksichtigung der organischen Bedeckung der Katalysatoren um den Faktor 100 geringer als im unbeladenen Katalysatorkorn.

#### 4.4.3 Interpretation der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche mit Eic/SilGel bzw. Eic/Quarz im ESR und ZSR (Abb. 4.34) bzw. mit CW, Eic und TPh auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ESR und ZSR (Abb. 4.33) sowie die Versuche der katalytisch unterstützten Oxidation von Toluol im ESR (Tab. 4.4) lassen keinen Zweifel daran, dass kurzlebige plasmainduzierte reaktive Spezies im Porenraum existieren.

Auf Grund der geringen Diffusionsreichweiten der kurzlebigen reaktiven Spezies im Zwischenkorn- und im Porenvolumen ist eine Diffusion dieser Spezies in das gesamte Korninnere der Katalysatorpartikel als sehr unwahrscheinlich anzusehen.

Im Rahmen einer Interpretation müssen demzufolge

- die Bildung kurzlebiger reaktiver Spezies in den Poren selbst und
- die Stabilisierung kurzlebiger reaktiver Spezies an der Oberfläche während ihrer Diffusion von der Gasphase in die Poren

berücksichtigt werden.

Die Möglichkeit der Erzeugung derartiger Spezies in den Poren selbst lässt sich nur sehr schwer nachvollziehen, wenn man einfach die Verhältnisse in der Gasphase auf das innere Volumen der porösen Schüttungen überträgt. Die mittlere freie Weglänge bei Normaldruck in der Gasphase ist mit ca. 500 nm um den Faktor 5 bis 7 größer als die mittleren Porenradien der Schüttungen. Daraus resultiert, dass die elektrischen Felder in den Poren um ein Vielfaches größer sein müssen als das globale elektrische Feld, damit in den Poren ausreichende Elektronenenergien erreicht werden können, um reaktive Spezies zu erzeugen. Über die Ausbildung von elektrischen Feldern im Porenvolumen von porösen Feststoffen ist bisher aber nur sehr wenig bekannt.

Der zweite Effekt der Stabilisierung kurzlebiger Spezies während der Oberflächendiffusion konnte durch Leitfähigkeitmessungen und EPR-Spektroskopie für die Chemisorption von atomarem Sauerstoff als  $O^{\cdot-}$  auf der Oberfläche von n-leitenden Metalloxiden wie  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  und  $ZnO$  [96, 97] eindeutig nachgewiesen werden. Die Konsequenz einer derartigen Stabilisierung wäre eine erhebliche Verlängerung der Lebenszeit ursprünglich kurzlebiger Spezies.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Möglichkeiten der Erhöhung des Umsatzes und der Selektivität der Oxidation von VOCs zu  $\text{CO}_2$  im NTP durch den Einsatz von ferroelektrischen und katalytisch aktiven Schüttungen im Entladungsraum eines NTP zu prüfen.

Bei gleicher Plasmaspannung führt der Einsatz von unporösen ferroelektrischen Schüttungen in der Entladungszone des NTP im Vergleich zum Plasmareaktor ohne Schüttung zu einer deutlichen Erhöhung der eingebrachten Energie.

Die Ozonbildung im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung weicht erheblich von der im Plasmareaktor ohne Schüttung ab, welche durch eine linear ansteigende Funktion charakterisiert ist. Die Ozonkonzentration als Funktion der Energiedichte durchläuft im Fall des Barrierenreaktors mit ferroelektrischer Schüttung jedoch ein Maximum und ist ab einer charakteristischen Energiedichte nicht mehr detektierbar. In diesem Energiedichtebereich konnte zudem eine vollständige Zerstörung von extern erzeugtem Ozon im Barrierenreaktor mit ferroelektrischer Schüttung nachgewiesen werden. Eine starke Erhitzung der ferroelektrischen Schüttung, welche eine heterogen katalysierte Zersetzung des Ozons erklären könnte, wurde ausgeschlossen.

Mittels Untersuchungen zur Oxidation eines Aceton-Toluol-Gemisches in verschiedenen Barrierenreaktoren mit und ohne  $\text{BaTiO}_3$ -Schüttung (Ferroelektrikum) konnte eine Selektivitätsverschiebung der Oxidation zu Gunsten des schwerer oxidierbaren Acetons für die Reaktoren mit ferroelektrischer Schüttung festgestellt werden. Der Einfluss des Barrierenmaterials (Glas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$ ) war dagegen nur gering.

Die Ursache für die Ozonbildungscharakteristik und die Selektivitätsverschiebung wird in einer Erhöhung der mittleren Elektronenenergie im Plasmareaktor mit ferroelektrischer Schüttung gegenüber dem Gasphasenreaktor vermutet, in deren Folge sich das Spektrum reaktiver Spezies (z. B. Radikalzusammensetzung) im Plasma verändert.

Durch den Einsatz von ferroelektrischen Schüttungen in der Entladungszone des NTP gelingt es, die Selektivität der Oxidation zu  $\text{CO}_2$  für alle getesteten Modellsubstanzen im Vergleich zum homogenen Gasphasenplasma absolut um 5 - 15% zu erhöhen. Darüber hinaus ist eine Verbesserung der energetischen Effizienz zu verzeichnen, die für die verschiedenen Modellsubstanzen unterschiedlich stark

ausgeprägt ist. Diese Verbesserung reicht jedoch bei weitem nicht aus, um das NTP als eine energieeffiziente Methode zur Oxidation von VOCs zu qualifizieren.

Als Modellsysteme wurden poröse und unporöse Schüttungen ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie Silicagel/Quarz) mit nichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (Carbowax, n-Eicosan und Terphenyl) beladen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die organischen Verbindungen an der inneren Oberfläche der porösen Schüttungen sorbiert vorliegen. Zur Untersuchung von plasmakatalytischen Effekten wurden diese Schüttungen in die Plasmazone eingebracht. Zusätzlich zu dem Einsatz der Modellsysteme im Plasma wurden diese auch in einem dem Plasma nachgeschalteten Festbettreaktor getestet.

Der Abbaugrad der organischen Substanzen (bezogen auf OC) für alle Modellsysteme im NTP liegt zwischen 75% und 82%. Im Fall von Carbowax auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte eine vollständige Oxidation zu CO<sub>x</sub> festgestellt werden. Der Abbaugrad der organischen Substanzen auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Nachschaltmodus, basierend auf der Fähigkeit des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ozon zu zersetzen, ist tendenziell geringer als im NTP. Der Abbaugrad der organischen Verbindungen auf den unporösen Schüttungen und auf Silicagel im Nachschaltmodus ist nahezu oder gleich Null.

Im Plasma werden ein vergleichbarer Abbaugrad des OC und eine ähnlich hohe Selektivität der Oxidation des n-Eicosans zu CO<sub>2</sub> für Eic/SilGel und Eic/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden, obwohl eine heterogen katalysierte Ozonzersetzung am Silicagel als Quelle von Oxidationsmitteln ausgeschlossen werden kann. Dieses Ergebnis kann nur dadurch erklärt werden, dass kurzlebige, im NTP erzeugte reaktive Spezies für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe im intrapartikulären Porenvolumen der Schüttungskörner zur Verfügung stehen.

Die Selektivität der Oxidation der auf den porösen Schüttungen immobilisierten schwerflüchtigen Verbindungen zu CO<sub>2</sub> liegt vermutlich auf Grund der längeren Verweilzeit der Intermediate im Plasmareaktor zwischen 20 - 30% über der CO<sub>2</sub>-Selektivität im Fall der unporösen Vergleichssysteme. Die Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Selektivität für Eic/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zu Eic/SilGel um ca. 8% wird offensichtlich durch die Ozonzersetzung am  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verursacht. Bei der katalytisch unterstützten Oxidation von Toluol als Vertreter der VOCs an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im NTP wird eine ähnlich hohe CO<sub>2</sub>-Selektivität erreicht wie für die KW-beladenen, porösen Schüttungen.

Im Fall von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist atomarer Sauerstoff aus der Ozonzersetzung ein wichtiges Oxidationsmittel. Die Fähigkeit des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ozon zu zersetzen, nimmt mit zunehmender Reaktionszeit ab. Die Ursache für die Deaktivierung ist offensichtlich die Vergiftung der Ozonzersetzungscentren des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch  $\text{CO}_2$ .

Durch elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie konnte eine plasmainduzierte paramagnetische Spezies am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei vermutlich um ein AlO-Radikal, das durch Wechselwirkungen mit energiereichen Elektronen oder UV-Bestrahlung an der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche gebildet wird. Der Fakt, dass an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  keine derartige plasmainduzierte Zentrenbildung beobachtet werden kann, lässt die Vermutung zu, dass die innere Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zugänglich für kurzlebige reaktive, durch Entladungsvorgänge im Plasma gebildete, Spezies sein muss.

Die Gasdiffusion (Normal- und KNUDSEN-Diffusion) kurzlebiger, im NTP erzeugter Spezies aus dem Zwischenkornvolumen in das Innere der Schüttungskörner kann auf Grund der geringen Lebensdauer mittels theoretischer Abschätzungen ausgeschlossen werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Effizienz des NTP zur Reinigung von VOC-belasteten Abluftströmen verbessert werden kann, indem

- ferroelektrische Schüttungen oder
- katalytisch aktive Feststoffe
- in die Entladungszone des Plasmas eingebracht werden.

Im letzteren Fall konnte nachgewiesen werden, dass durch die Präsenz kurzlebiger reaktiver Spezies im Korninneren der Katalysatoren auch deren innere Oberfläche für Oxidationsreaktionen ausgenutzt werden kann.

Beide Ansätze liefern möglicherweise die Voraussetzung, um die NTP-Technologie im technisch relevanten Maßstab zu etablieren.

## 6 Summary and outlook

The objective of the present work was to examine the potential of increasing the removal degree and selectivity of the oxidation of volatile organic compounds (VOCs) to  $\text{CO}_2$  in a non-thermal plasma (NTP) by applying ferroelectric and catalytically active materials (packings) within the discharge zone of the NTP.

When applying the same voltage, the utilization of non-porous ferroelectric packings within the discharge zone of the NTP leads to a much higher energy input in the reactor compared to the homogeneous gas-phase plasma (without packings).

The ozone formation as a function of the energy density in the plasma reactor with ferroelectric packings differs considerably from the formation of ozone in the homogeneous plasma, which is characterized by a linearly increasing function. In contrast to that, the ozone concentration in the exhaust gas of the plasma reactor with ferroelectric packings reaches a maximum. At higher characteristic energy densities no ozone is detectable. Additionally, it could be proven that at these higher energy densities externally generated ozone is completely decomposed within the plasma reactor filled with ferroelectric packings. A surface-catalyzed ozone decomposition caused by a significant temperature increase of the ferroelectric packings in the discharge zone could be ruled out.

The oxidation of a acetone-toluene mixture in different barrier reactors with and without  $\text{BaTiO}_3$  packing (ferroelectrica) was examined. The application of  $\text{BaTiO}_3$  packings in the discharge zone causes a selectivity shift of the oxidation reaction toward the more persistent acetone. Different barrier materials, such as glas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{TiO}_2$  had no significant influence on the performance of the oxidation of the acetone-toluene mixture.

Both facts, a lack of ozone at higher energy densities and a selectivity shift observed in the plasma reactor with ferroelectric packings, lead to the assumption that the mean electron energy is increased by applying ferroelectric packings in the discharge zone. Hence, the spectrum of reactive species (composition of radicals) has changed.

The selectivity of the oxidation to  $\text{CO}_2$  was increased by 5 to 15% (absolut) for all model substances when applying ferroelectric packings in the discharge zone of the NTP. Furthermore an improvement of the energetic efficiency was observed which is

different for the various model substances. In spite of this improvement, the NTP cannot be called an energy efficient method for the oxidation of VOCs.

Porous and non-porous packings ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  as well as silica/quartz) were loaded with non-volatile organic compounds (carbowax (poly(ethylene glycol)), n-eicosane and p-terphenyl). It could be shown that after this process of loading the non-volatile organic compounds are sorbed at the inner surface of the porous packings. These packings were introduced in the discharge zone in order to examine plasma catalytic effects. In addition to the experiments within the discharge zone the organically loaded porous and non-porous packings were also tested in the gas flow downstream of the plasma reactor (second-stage reactor).

The removal degree of the organic compounds (based on the removal of organic carbon) was between 75 and 82% for all packings loaded with organic compounds. In the case of carbowax immobilized on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CW/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a complete oxidation to  $\text{CO}_x$  could be observed. The removal of the organic substances in the second-stage-reactor based on the ozone decomposition at  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is in its tendency lower than in the NTP. There was no significant removal of the organic substances immobilized on non-porous packings and silica in the second-stage reactor.

A similar removal degree and selectivity to  $\text{CO}_2$  was obtained for the oxidation of n-eicosane immobilized on silica and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in the NTP. However, a surface catalyzed ozone decomposition on silica as a source of oxidizing species could be excluded. However, a surface catalyzed ozone decomposition on silica as a source of oxidizing species can be excluded. The only feasible explanation for this result is, that short-living reactive species formed in the NTP are available for the oxidation of non-volatile organic compounds within the pore volume of the packing grains.

The  $\text{CO}_2$  selectivity of the oxidation of the model substances immobilized on porous packings is between 20 and 30% above the values of the corresponding non-porous systems. This is presumably due to the longer residence time of intermediates (including CO) in the discharge zone caused by diffusion through the pore system. Comparing the  $\text{CO}_2$  selectivity for the oxidation of n-eicosane immobilized on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and on silica in the NTP, the selectivity for Eic/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  increases by about 8%. This is likely to be caused by the surface-catalyzed ozone decomposition on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The oxidation of toluene (as an example of a VOC) at  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in NTP results in a similarly

high CO<sub>2</sub> selectivity as achieved for non-volatile organic compounds immobilized on the porous packings in the NTP.

In the case of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, atomic oxygen formed by the surface catalyzed ozone decomposition is an important oxidizing agent. However, the ability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to decompose ozone decreases in the course of the reaction. Obviously, a poisoning process caused by CO<sub>2</sub> formation deactivates the centers of ozone decomposition at the surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A paramagnetic species formed in the discharge zone of the NTP was detected at  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by electroparamagnetic resonance spectroscopy. This species is probably an AlO-radical which is formed by interactions with highly energetic electrons or UV radiation at the surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. However, the formation of paramagnetic species was not observed using  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under identical plasma conditions. This implies that the inner surface of the pores of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is accessible for short-living species formed in the NTP.

On the basis of theoretical estimates, it could be ruled out that short-living reactive species formed in the NTP migrate from the inter-particle volume into the pores of the grains by homogeneous gas-phase and KNUDSEN diffusion. The life times of these reactive species are too short.

The present study shows that the efficiency of the non-thermal plasma technology to clean VOC-contaminated gas streams can be improved by applying

- ferroelectric packings or
- catalytically active materials

into the discharge zone of non-thermal plasmas.

In the case of the application of catalytically active materials in the NTP, strong evidence was found that the presence of short living species in the pore volume of the grains can be utilized for the oxidation of VOCs sorbed at the inner surface of catalyst carriers.

In principle, the utilization of ferroelectric packings and catalysts in the discharge zone of a NTP may provide necessary requirements for up-scaling of the NTP-technology.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] ELIASSON, B. und KOGELSCHATZ, U.; *Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing*; IEEE Transactions on Plasma Science, **1991**, 19, 1063-1077
- [2] PASCHOLD, B.; *Die Plasmachemie organischer Moleküle in Argon- und Stickstoffentladungen bei Normaldruck*; Dissertation, Dortmund, **1974**
- [3] PENETRANTE, B. M., HSIAO, M. C., MERRITT, B. T., VOGTLIN, G. E. und WALLMANN, P. H.; *Comparison of Electrical Discharge Techniques for Nonthermal Plasma Processing of NO in N<sub>2</sub>*; IEEE Transactions On Plasma Science, **1995**, 23, 679-687
- [4] PENETRANTE, B. M., HSIAO, M. C., MERRIT, B. T., VOGTLIN, G. E., WALLMAN, P. H., NEIGER, M., WOLF, O., HAMMER, T. und BROER, S.; *Pulsed Corona and Dielectric-Barrier Discharge Processing of NO in N<sub>2</sub>*; Appl. Phys. Lett., **1996**, 68, 3719-3721
- [5] KAPZOW, N. A.; *Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum*; Monographie Dt. Verlag der Wiss., Berlin, **1955**
- [6] KLEIN, M.; *Barriereentladung zur Entstickung motorischer Abgase*; Dissertation an der Universität Fridericiana Karlsruhe, **1995**
- [7] GRIMSEHL; *Lehrbuch der Physik – Elektrizitätslehre*; BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, **1980**
- [8] FRANZ, G.; *Kalte Plasmen - Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen*; Springer-Verlag, **1992**
- [9] DROST, H.; *Plasmachemie*; Monographie Akademie-Verlag, Berlin, **1978**
- [10] LOEB, L. B.; *Basic Processes of Gaseous Electronics*; University of California Press, **1960**
- [11] MEEK, J. M. und CRAGGS, J. D.; *Electronic Breakdown of Gases*; Wiley, New York, **1978**
- [12] SCHMID, E.; *Landolt-Börnstein, Technik Teil 3: Elektrotechnik, Lichttechnik, Röntgentechnik*; Springer Verlag, **1957**
- [13] R. RUTGERS, W.; *Plasma Methods in Air Pollution Control*; XXI Int. Conf. on phenomena in ionized gases, Bochum, **1993**, 3, 70-79
- [14] CHANG, J.-S.; *Energetic Electron Induced Plasma Processes for Reduction of acid and Greenhouse Gases in Combustion Flue Gas*; NATO ASI Series, Vol. G 34, part A, Nonthermal Plasma Techniques for Pollution Control Ed. by B. M. Penentrante and S. E. Schultheis ; Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1993**, G 34, 1-32
- [15] MASUDA, S.; *Destruction of Gaseous Pollutants and Air Toxics by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Process (SPCP) and Pulse Corona Induced Plasma Chemical Process (PPCP)*; NATO ASI Series, Vol. G 34, part B, Nonthermal Plasma Techniques for Pollution Control Ed. by B. M. Penentrante and S. E. Schultheis ; Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1993**, G34, 199-209
- [16] SIRCAR, R.; *Schadgaseliminierung mit Hilfe elektrischer Entladungen*; 1. Forschungsbericht MLU Halle, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Umweltschutztechnik Fachbereich Verfahrenstechnik, **1994**
- [17] CHANG, J.-S., LAWLESS, P. A. und YAMAMOTO, T.; *Corona Discharge Processes*; IEEE Transactions

- on Plasma Science, **1991**, 19, 1152-1166
- [18] NUNEZ, C. M., RAMSEY, G. H., PONDER, W. H., ABBOTT, J. H., HAMEL, L. E. und KARIHER, P. H.; *Corona Destruction: A Innovative Control Technology for VOCs and Air Toxics*; Air & Waste, **1993**, 43, 242-247
- [19] HAUPTMANN, S.; *Organische Chemie*; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, **1991**
- [20] ROSOCHA, L. A., ANDERSON, G. K., BECHTHOLD, L. A., COOGAN, J. J., HECK, H. G., KANG, M., MCCULLA, W. H., TENNANT, R. A. und WANTUCK, P. J.; *Treatment of Hazardous Organic Wastes Using Silent Discharge Plasmas*; **1993**, G 34, 281-308
- [21] PENETRANTE, B. M., HSIAO, M. C., BARDSLEY, J. N., MERRIT, B. T., VOGTLIN, G. E., KUTHI, A., BURKHART, C. P. und BAYLESS, J. R.; *Identification of Mechanisms for Decomposition of Air Pollutants by Non-Thermal Plasma Processing*; Plasma Sources Sci. Technol., **1997**, 6, 251-259
- [22] YAMAMOTO, T., LAWLESS, P. A., OWEN, M. K., ENSOR, D. S. und BOSS, C.; *Decomposition of Volatile Organic Compounds by a Packed-Bed Reactor and a Pulsed-Corona Plasma Reactor*; NATO ASI Series, Vol. G 34, part B, Nonthermal Plasma Techniques for Pollution Control Ed. by B. M. Penetrante and S. E. Schultheis ; Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1993**, G34, 223-237
- [23] GOULD, E. S.; *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*; Verlag Chemie, Weinheim, **1964**
- [24] VITALE, S. A., HADIDI, K., COHN, D. R., BROMBERG, L. und FALKOS, P.; *Decomposing VOCs with an Electron-Beam Plasma Reactor*; Chemtech, **1996**, 58-63
- [25] KOCH, M., COHN, D. R., PATRICK, R. M., SCHUETZE, M. P., BROMBERG, L., REILLY, D., HADIDI, K., THOMAS, P. und FALKOS, P.; *Electron Beam Atmospheric Pressure Cold Plasma Decomposition of Carbon Tetrachloride and Trichloroethylene*; Environmental Science & Technology, **1995**, 29, 2946-2952
- [26] YAMAMOTO, T.; *VOC Decomposition by Nonthermal Plasma Processing - A New Approach*; Journal of Electrostatics, **1997**, 42, 227-238
- [27] FUTAMURA, S., ZHANG, A., PRIETO, G. und YAMAMOTO, T.; *Factors and Intermediates Governing Byproduct Distribution for Decomposition of Butane in Nonthermal Plasma*; IEEE Transactions on Industry Applications, **1998**, 34, 967-974
- [28] OGATA, A., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S. und YAMAMOTO, T.; *Methane Decomposition in a Barium Titanate Packed-Bed Nonthermal Plasma Reactor*; Plasma Chemistry and Plasma Processing, **1998**, 18, 363-373
- [29] ZLOTOPOL'SKII, V. M. und SMOLENSKAYA, T. S.; *The Transformation of Organic Compounds in Barrier-Discharge Plasma*; High Energy Chemistry, **1996**, 30, 188-190
- [30] BUBNOV, A. G., GRINEVICH, V. I., ALEKSANDROVA, S. N. und KOSTROV, V. V.; *Polymerization of Phenol Vapor in a Barrier-Discharge Plasma*; High Energy Chemistry, **1997**, 31, 264-267
- [31] PRIETO, G., PRIETO, O., GAY, C. R., MIZUNO, K. und YAMAMOTO, T.; *Destruction of Industrial Gaseous Contaminants Containing Chlorinated VOCs Using Plasma Technology*; Latin American Applied

Research, 27-30

- [32] WANG, Y.-F., LEE, W.-J., CHEN, C.-Y. und HSIEH, L.-T.; *Decomposition of Dichlorodifluoromethane by Adding Hydrogen in a Cold Plasma System*; Environmental Science & Technology, **1999**, 33, 2234-2240
- [33] GAL, A., KURAHASHI, M. und KUZUMOTO, M.; *An Energy-Consumption and Byproduct-Generation Analysis of the Discharge Nonthermal Plasma-Chemical NO-Reduction Process*; J. Phys. D: Appl. Phys., **1999**, 32, 1163-1168
- [34] KIYOKAWA, K., MATSUOKA, H., ITOU, A., HASEGAWA, K. und SUGIYAMA, K.; *Decomposition of Inorganic Gases in an Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Plasma*; Surface and Coatings Technology, **1999**, 112, 25-28
- [35] LI, R., YAN, K., MIAO, J. und WU, X.; *Heterogeneous Reactions in Non-Thermal Plasma Flue Gas Desulfurization*; Chemical Engineering Science, **1998**, 53, 1529-1540
- [36] HSIEH, L.-T., LEE, W.-J., CHENG, C.-Y., WU, Y.-P. G., CHEN, S.-J. und WANG, Y.-F.; *Decomposition of Methyl Chloride by Using an RF Plasma Reactor*; Journal of Hazardous Materials B, **1998**, 63, 69-90
- [37] HARTZ, C. L., BEVAN, J. W., JACKSON, M. W. und WOFFORD, B. A.; *Innovative Surface Wave Plasma Reactor Technique for PFC Abatement*; Environmental Science & Technology, **1998**, 32, 682-687
- [38] AKHMEDZHANOV, R. A., VIKHAREV, A. L., GORBACHEV, A. M., IVANOV, O. A. und KOLYSKO, A. L.; *Investigation of the Processes of Destruction of Freon-113 in a Nanosecond Corona Discharge*; High Temperature, **1997**, 35, 514-518
- [39] VITALE, S. A., HADIDI, K., COHN, D.R. und BROMBERG, L.; *Decomposition of 1,1-Dichloroethane and 1,1-Dichloroethene in an Electron Beam Generated Plasma Reactor*; J. Appl. Phys., **1997**, 81, 2863-2868
- [40] DONÒ, A., PARADISI, C. und SCORRANO, G.; *Abatement of Volatile Organic Compounds by Corona Discharge. A Study of the Reactivity of Trichloroethylene Under Atmospheric Pressure Ionization Conditions*; Rapid Communications in Mass Spectrometry, **1997**, 11, 1687-1694
- [41] ARNÓ, J., BEVAN, J. W. und MOISAN, M.; *Detoxification of Trichloroethylene in a Low-Pressure Surface Wave Plasma Reactor*; Environmental Science & Technology, **1996**, 30, 2427-2431
- [42] VERCAMMEN, K. L. L., BEREZIN, A. A., LOX, F. und CHANG, J.-S.; *Non-Thermal Plasma Techniques for the Reduction of Volatile Organic Compounds in Air Streams: A Critical Review*; J. Adv. Oxid. Technol., **1997**, 2, 312-329
- [43] UP-TO-DATE UMWELTTECHNIK GMBH; *Mitteilung der Firma Up-To-Date Umwelttechnik GmbH über Referenzanlagen mit der Technologie Plasmacat*; <http://www.up-to-date.ch/utd.nsf/Alle/Homepage>
- [44] LEPPERHOFF, G., HENTSCHEL, K., WOLTERS, P., NEFF, W., POSCHNER, K. und TROMPETER, F.-J.; *Lean Combustion Spark-Ignition Engine Exhaust Aftertreatment Using Non Thermal Plasma*; Society of Automotive Engineers, Inc., **1998**, 79
- [45] BERLINER ZEITUNG; *Effizientere Abgasreinigung*; Mitteilung der Berliner Zeitung, [http://www.berlinonline.de/wissen/berliner\\_zeitung/1999/1015/sonderbeilagen/0184/index.html](http://www.berlinonline.de/wissen/berliner_zeitung/1999/1015/sonderbeilagen/0184/index.html), **1999**

- [46] RAFFLENBEUL, R.; *Chancen und Grenzen der nicht-thermischen Plasmatechnologie zur Abluftreinigung*; Vortrag anlässlich der Achema, **1997**
- [47] NEWHOUSE, E. I., NEELY, W. C., CLOTHIAUX, E. J. und ROGERS, J. W.; *The Silent Discharge Plasma Decomposition of Trichloroethylene*; Preprint Extended Abstract Presented at the I&EC Special Symposium of the American Chemical Society, Silent Discharge Plasmas; [HTTP://WWW.PHYSICS.AUBURN.EDU/PLASMA-SPEC/SDP/ACS.HTML](http://www.physics.auburn.edu/plasma-spec/sdp/acs.html), **Sept. 1994**, 1-5
- [48] CHAE, J., MOON, S., SUN, H., KIM, K., VASSILIEV, V. A. und MIKHOLAP, E. M.; *A Study of Volatile Organic Compounds Decomposition with the Use of Non-Thermal Plasma*; KSME International Journal, **1999**, 13, 647-655
- [49] GROTHAUS, M. G. und FANICK, E. R.; *Harmful Compounds Yield to Nonthermal Plasma Reactor*; Internet, [HTTP://WWW.SWRI.ORG/SPUBS/TTODAY/SPRING96/TTODAY".HTM](http://www.swri.org/spubs/ttoday/spring96/ttoday.htm), **1996**, 1-8
- [50] LEONHARDT, J.; *Plasmachemische Prozesse im Volumen und an Oberflächen und deren Anwendungen*; Fachgespräch zum BMBF-Meeting zur Plasmatechnologie, **1997**
- [51] JAROSCH, T.R., HASELOW, J. S., ROSSABI, J., BURDICK, S. A., RAYMOND, R., YOUNG, J. E. und LOMBARD, K. H.; *Final Report on Testing of Off-Gas Treatment Technologies for Abatement of Atmospheric Emissions of Chlorinated Volatile Organic Compounds*; Department of Energy, **1994**
- [52] *Ozontechnik - Oxidativer Abbau von Schadstoffen mit Ozon und PH-Radikalen*; Chemieanlagen und Verfahren, **1992**, 116
- [53] KIRKMAN, G., REINHARDT, N., JIANG, B., HUR, J. und YAMPOLSKI, J.; *Power Conditioning for Corona Discharge Treatment of Effluent Gases*; NATO ASI Series, Vol. G 34, part A, Nonthermal Plasma Techniques for Pollution Control Ed. by B. M. Penetrante and S. E. Schultheis ; Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1993**, G 34, 379-386
- [54] TEVAULT, D. E.; *Carbon Monoxide Production in Silent Discharge Plasmas of Air and Air-Methane Mixtures*; Plasma Chemistry and Plasma Processing , **1987**, 7, 231-242
- [55] YAMAMOTO, T., RAMANATHAN, K., LAWLESS, P. A., ENSOR, D. S., NEWSOME, J. R., PLAKS, N. und RAMSEY, G. H.; *Control of Volatile Organic Compounds by an AC Energized Ferroelectric Pellet Reactor and a Pulsed Corona Reactor*; IEEE Transactions On Industry Applications, **1992**, 28, 528-534
- [56] HOLZER, F.; *Reinigung von Abluftströmen durch Behandlung im nichtthermischen Plasma*; Diplomarbeit an der Fakultät Maschinenwesen, Studienrichtung Verfahrenstechnik, TU Dresden, **1997**
- [57] MIZUNO, A., ITO, H. und YOSHIDA, H.; *AC Partial Discharge Characteristics of a Electrostatic Precipitator using a Packed Ferroelectric Pellet Layer*; Proceedings of the 1988 Institute of Electrostatics Japan , **1988**, 337-340
- [58] KOHNO, H., BEREZIN, A. A., CHANG, J.-S., TAMURA, M., YAMAMOTO, T., SHIBUYA, A. und HONDA, S.; *Destruction of Volatile Organic Compounds Used in a Semiconductor Industry by a Capillary Tube Discharge Reactor*; IEEE Transactions on Industry Applications, **1998**, 34, 953-966

- [59] WASNER, A., SÄUBERLICH, R. und HOLZER, F.; *Entwicklung eines nichtthermischen Schütttschichtreaktors zur Minderung organischer Luftschadstoffe in Abgasen*; 8. BFPT, Dresden, **1997**
- [60] HEATH, W. O. und BIRMINGHAM, J. G.; *Nonthermal Plasma Technology for Organic Destruction*; Department of Energy, **1995**
- [61] RÜCKAUF, A.; *Intensivierung des Abbaus flüchtiger organischer Substanzen im nichtthermischen Plasma*; DBU-Abschlußbericht, **1999**
- [62] OSTWALD, W.; *Abhandlungen und Vorträge allgemeinen Inhalts*; Veit&Comp., Leipzig 1904, **1904**
- [63] BOND, G. C.; *Heterogeneous Catalysis - Principles and Applications*; Clarendon Press, Oxford, **1974**
- [64] GERVASINI, A., BIANCHI, C. L. UND RAGAINI, V.; *Low-Temperature Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds Using Ozone*; Environmental Catalysis, 1994, 29, 352-369
- [65] VOL'FSON, V. Y., SOLOV'EV, S. A., SUDAK, A. F. und VLASENKO, V. M.; *Search For Efficient Catalysts Of The Low-Temperature Ozone-Catalytic Intensive Oxidation Of Hydrocarbons*; Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, **1984**, 57, 1821-1826
- [66] SCHELBERT, A.; *Abbau von Dioxinen und Furanen mit Wasserstoffperoxid*; Chem.-Ing.-Tech., **1994**, 66, 1165
- [67] GRISCOM, D. L.; *Optical Properties and Structure of Defects in Silica Glass*; Journal of the Ceramic Society of Japan, **1991**, 99, 899-916
- [68] ABOU-KAIS, A., VEDRINE, J. C., MASSARDIER, J. und DALMAI-IMELIK, G.; *Electron Paramagnetic Resonance Study of Hydrogen Atoms Trapped in Gamma-Irradiated Y Type Zeolites Exchanged with Different Cations*; J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **1974**, 70, 1039-1045
- [69] FRANCKE, K.-P., MIESSNER, H. und RUDOLPH, R.; *Abbau leichtflüchtiger Substanzen mittels plasmagestützter Katalyse*; XXXI. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Leipzig, **1998**
- [70] GRINEVICH, V. I., KOLOBOVA, N. V. und KOSTROV, V. V.; *Influence of Catalysts on Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide Oxidation in a Barrier Discharge*; High Energy Chemistry, **1997**, 31, 441
- [71] RICHTER, M., BERNDT, H., ECKELT, R., SCHNEIDER, M. und FRICKE, R.; *Zeolite-Mediated Removal of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> from Exhaust Streams at Low Temperatures*; Catalysis Today, **1999**, 54, 531-545
- [72] [HTTP://WWW.GBHAP.COM/ABSTRACTS/FERRO/J991106H.131.HTM](http://www.gbhap.com/abstracts/ferro/j991106h.131.htm)
- [73] ELIASSON, B. und KOGELSCHATZ, U.; *Nitrogen Oxide Formation In Ozonizers*; ISPC-8 Tokyo, Paper number DVI-02, **1987**, 736-741
- [74] PRÖLSS, J. und MODIGELL, M.; *Kaltes Plasma zur Oxidation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen*; Chem.-Ing.-Tech., **1999**, 71, 925-926
- [75] LIDE, D.R.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, **1995**, 76<sup>th</sup> Edition
- [76] DHANDAPANI, B. und OYAMA, S. T.; *Gas Phase Ozone Decomposition Catalysts*; Applied Catalysis B: Environmental, **1997**, 11, 129-166
- [77] HEISIG, C., ZHANG, W. und OYAMA, S. T.; *Decomposition of Ozone Using Carbon-Supported Metal*

- Oxide Catalysts*; Applied Catalysis B: Environmental, **1997**, 14, 117-129
- [78] IMAMURA, S., IKEBATA, M., ITO, T. und OGITO, T.; *Decomposition of Ozone on a Silver Catalyst*; Ind. Eng. Chem. Res. , **1991**, 30, 217-221
- [79] BULANIN, K. M., LAVALLEY, J. C. und TSYGANENKO, A. A.; *IR Spectra of Adsorbed Ozone*; Colloid and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, **1995**, 101, 153-158
- [80] NAYDENOV, A., STOYANOVA, R. und MEHANDJEV, D.; *Ozone Decomposition and CO Oxidation on CeO<sub>2</sub>*; Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical, **1995**, 98, 9-14
- [81] ALEBIC-JURETIC, A, CVITAS, T und KLASINC, L.; *Kinetics of Heterogeneous Ozone Reactions*; Chemosphere, **2000**, 41, 667-670
- [82] LI, W., GIBBS, G. V. und OYAMA, S. T.; *Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 1. In Situ Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations*; J. Am. Chem. Soc., **1998**, 120, 9041-9046
- [83] RAKITSKAYA, T. L., BANDURKO, A. Y., ENNAN, A.A. und PAINA, V. Y.; *Catalysts for Sanitary Air Cleaning from Ozone*; Catalysis Today, **1999**, 53, 703-713
- [84] HORIE, O. und MOORTGAT, G. K.; *The Effect of the Addition of CO on the Reaction of Ozone with Ethene*; Chem. Phys. Letters, **1998**, 288, 464
- [85] WAGNER, H. G. und ZABEL, Z.; *Neuere Untersuchungen zum thermischen Zerfall von CO<sub>2</sub>. Teil II*; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **1974**, 78, 705
- [86] TSAI, W. T., CHANG, C. Y., JUNG, F. H., CHIU, C. Y., HUANG, W. H., YU, Y. H., LIOU, H. T., CHEN, J. N. und MAO, C. F.; *Catalytic Decomposition of Ozone in the Presence of Water Vapor*; Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, **1998**, 33, 1705
- [87] LANGE, J.-P., GUTSZE, A. UND KARGE, H.G.; *Coke Formation Through the Reaction of Olefins over Hydrogen Mordenite*; J. Catal., **1988**, 114, 136
- [88] GUTSZE, A., ROLAND, U. UND KARGE, H.G.; *Evidence for a Charge Transfer from Split-Over Hydrogen to Platinum by Means of ESR Spectroscopy*; Stud. Surf. Sci. Catal., **1997**, 112, 417
- [89] FINLAYSON-PITTS, B.J. und PITTS JR., J.N.; *Atmospheric Chemistry - Fundamentals and Experimental Techniques*; John Wiley & Sons, New York, **1986**
- [90] BAULCH, D.L., COX, R.A., CRUTZEN, P.J., HAMPSON JR., R.F., KERR, J. A., TROE, J. und WATSON, R. T.; J. Phys. Chem. Ref. Data, **1982**, 11, 327
- [91] HIBERT, C., GAURAND, I., MOTRET, O. und POUVESLE, J. M.; *[OH(X)] Measurements by Resonant Absorption Spectroscopy in a Pulsed Dielectric Barrier Discharge*; Journal of Applied Physics, **1999**, 85, 7070
- [92] GOLDBERG, E. D.; *Atmospheric Chemistry Phys. and Chem. Science Res. Dep. 4*; Springer Verlag Berlin, **1982**, 316
- [93] ATKINSON, R.; *Atmospheric Chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>*; Atmospheric Environment, **2000**, 34, 2063-2101

- [94] BEARNS, M., HOFMANN, H. und RENKEN, A.; *Chemische Reaktionstechnik*; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1987**, 74
- [95] ATKINS, P. W.; *Physikalische Chemie*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1990**, 665-667
- [96] LUNSFORD, J. H.; *ESR of Adsorbed Species*; Catal. Rev., **1973**, 8, 135-157
- [97] QIN, D., CHANG, S.-H.; CHEN, Q.; ZHOU, J.; CHEN, Y. UND GONG, M; *Dynamic ESR Study of Oxygen Chemisorption on TiO<sub>2</sub>-Based Catalysts*; J. Catal., **1993**, 142, 719-724

## Anhang 4.1.4 – Einfluss verschiedener Reaktorkonfigurationen auf Umsatz und Selektivität der Oxidation eines Aceton/Toluol-Gemisches

### 1. Glasbarrierenreaktor ohne Schüttung

Spannung in kV	Energiedichte in Ws/l	Toluol-Peakflächen in kcs	Aceton-Peakflächen in kcs	Mittelwert u. Standardabweichung des Mittelwerts in kcs		Umsatz u. Standardabweichung in %		Selektivität u. Standardabweichung
				Toluol	Aceton	Toluol	Aceton	
0	0	3582	1879	3343	2325	<b>74,3</b>	<b>26,2</b>	<b>4,5</b>
		2858	2714	242,5	242,8			
8	256	816	1630	859	1717			
		877	1803	14,8	72,5			
0	0	3357	2849	3269	2652	<b>85,5</b>	<b>30,2</b>	<b>5,4</b>
		3154	2547	66,4	66,4			
10	415	691	2104	475	1850			
		467	1746	39,5	133,7			
0	0	2864	2265	2840	2200	<b>93,5</b>	<b>31,3</b>	<b>7,3</b>
		2633	2043	133,2	78,7			
12	687	212	1499	186	1512			
		179	1375	10,1	63,6			

### 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Barrierenreaktor mit Blei-Zirkonat-Titanat-Schüttung (PK51)

Spannung in kV	Energiedichte in Ws/l	Toluol-Peakflächen in kcs	Aceton-Peakflächen in kcs	Mittelwert u. Standardabweichung des Mittelwerts in kcs		Umsatz u. Standardabweichung in %		Selektivität u. Standardabweichung
				Toluol	Aceton	Toluol	Aceton	
0	0	3391	2645	3576	2720	<b>47,1</b>	<b>24,4</b>	<b>2,3</b>
		3625	2720	63,3	26,6			
8	179	1861	1880	1890	2056			
		1894	2120	30,3	62,8			
0	0	3197	2515	3205	2505	<b>75,6</b>	<b>36,0</b>	<b>3,2</b>
		3308	2580	58,2	46,4			
12	371	972	1796	783	1604			
		803	1645	56,0	86,2			
0	0	2685	2102	2848	2275	<b>87,7</b>	<b>43,2</b>	<b>3,7</b>
		2524	2180	129,0	69,9			
14	487	308	1092	349	1292			
		356	1382	15,2	89,8			

### 3. TiO<sub>2</sub>-Barrierenreaktor mit Blei-Zirkonat-Titanat-Schüttung (PK51)

Spannung in kV	Energiedichte in Ws/l	Toluol- Peak- flächen in kcs	Aceton- Peak- flächen in kcs	Mittelwert u. <i>Standardab-</i> <i>weichung des Mittelwerts</i> in kcs		Umsatz u. <i>Stan-</i> <i>dardabweichung</i> in %		Selektivität u. <i>Standard-</i> <i>abweichung</i>
				Toluol	Aceton	Toluol	Aceton	
0	0	3232 3085 3175 3303 3321	2564 2753 2312 2508 2555	3223 43,3	2538 70,4	<b>38,9</b> <b>1,8</b>	<b>21,1</b> <b>2,9</b>	<b>2,1</b> <b>0,35</b>
3	213	2164 1850 2029 1831 2011 1929	2127 1846 2046 1869 2112 2010	1969 51,1	2002 48,9			
0	0	3048 3456 3588 3041	2419 2482 2565 2409	3283 140,5	2469 35,9	<b>58,1</b> <b>1,9</b>	<b>24,1</b> <b>1,4</b>	<b>3,15</b> <b>0,3</b>
4	411	1338 1407 1328 1338 1383 1460	1876 1820 1883 1915	1376 21,0	1874 19,75			
0	0	2761 3744 2743 3452	2195 2644 2208 2668	3175 251,4	2275 131,3	<b>91,2</b> <b>0,8</b>	<b>50,1</b> <b>3,1</b>	<b>3,5</b> <b>0,3</b>
5	644	252 321 309 264 263 269	1063 1299 1304 1181 1184 1234	349 11,5	1292 36,7			

## Anhang 4.2.4 – Oxidation der immobilisierten Modellsubstanzen im Einstufenreaktor (ESR)

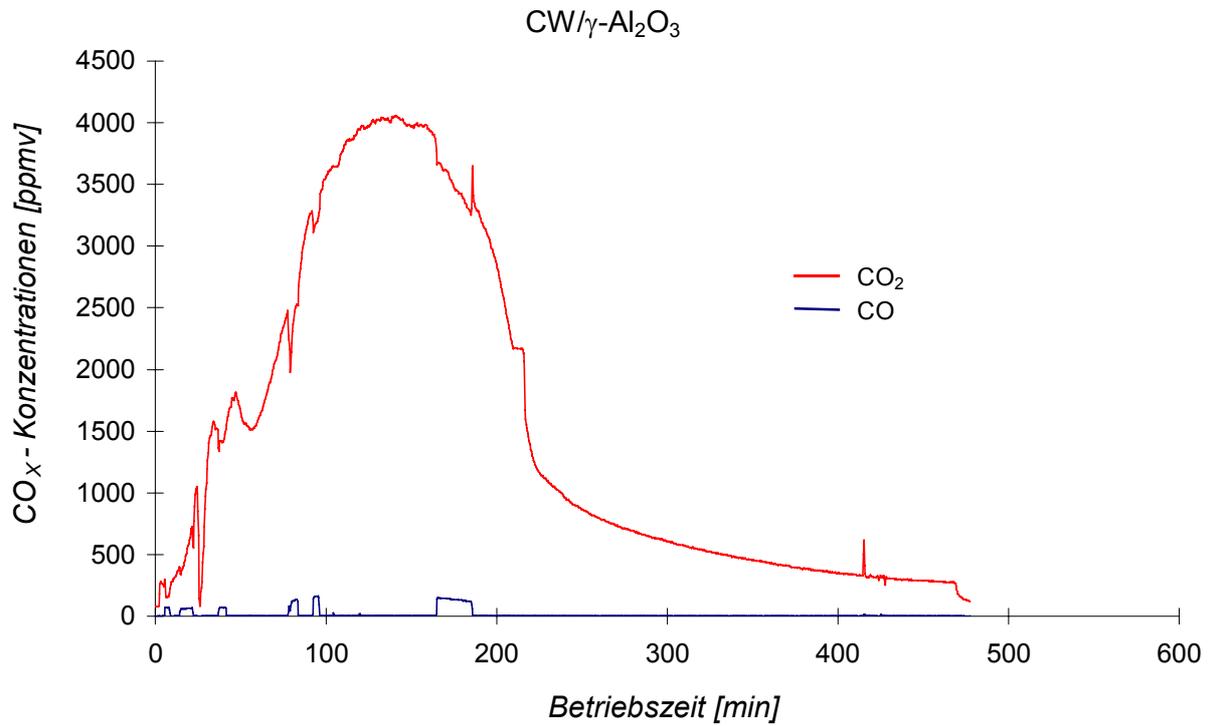


Abb. A1: CO<sub>x</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von CW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR

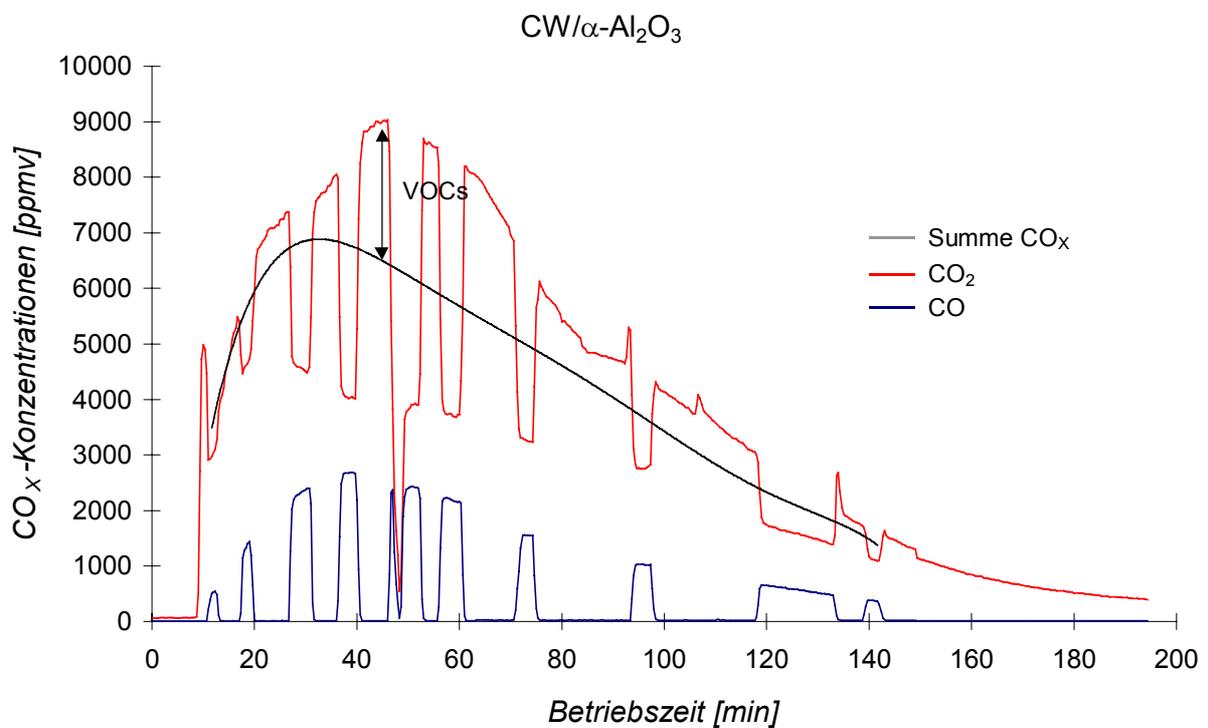


Abb. A2: CO<sub>x</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR

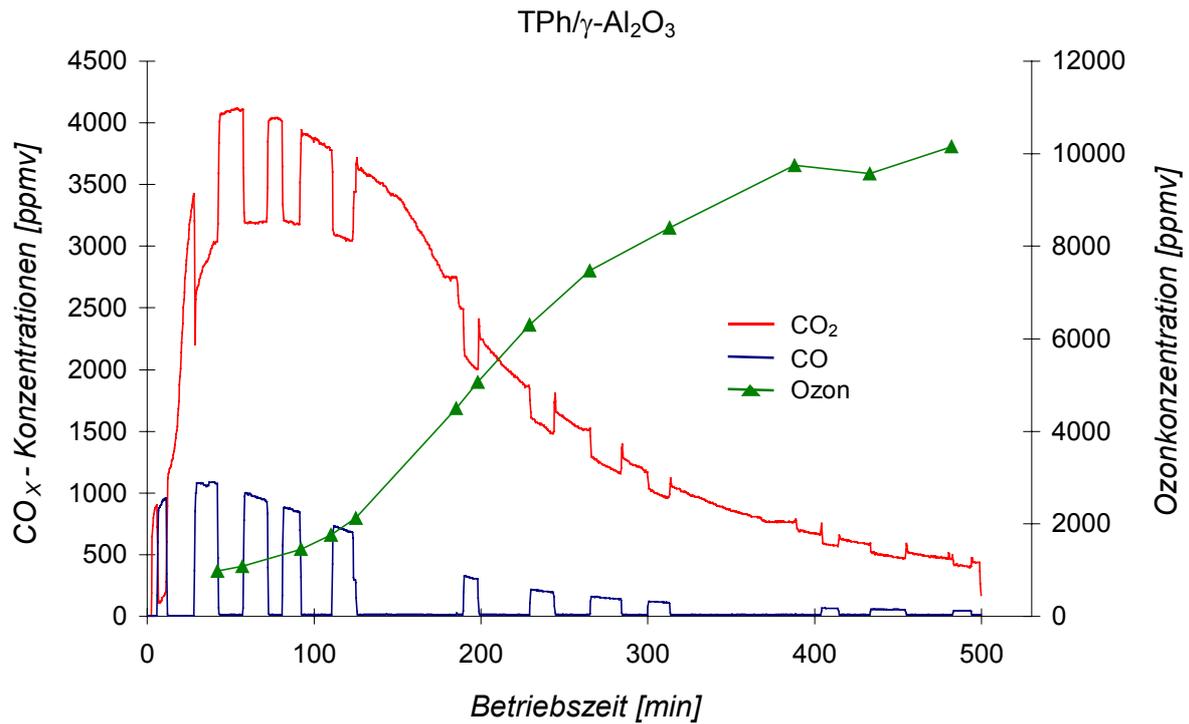


Abb. A3: CO<sub>x</sub>- und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von TPh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR

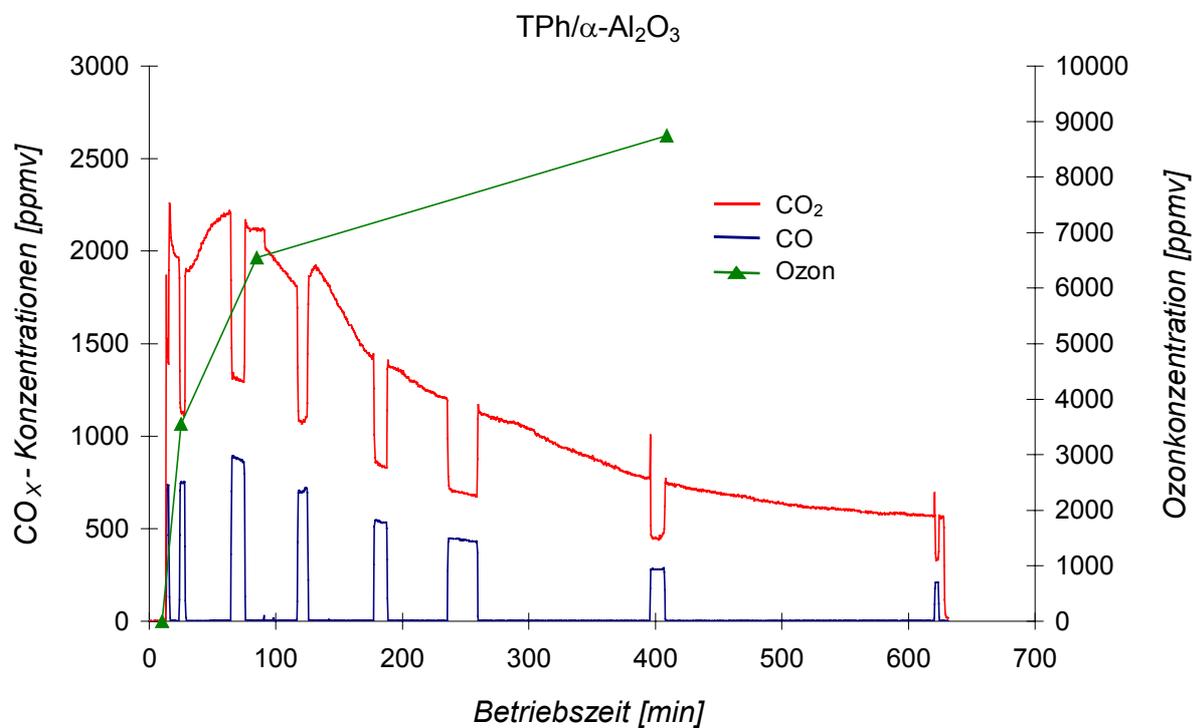


Abb. A4: CO<sub>x</sub>- und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von TPh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ESR

## Anhang 4.2.5 – Oxidation der immobilisierten Modellschubstanzen im Zwei-stufenreaktor (ZSR)

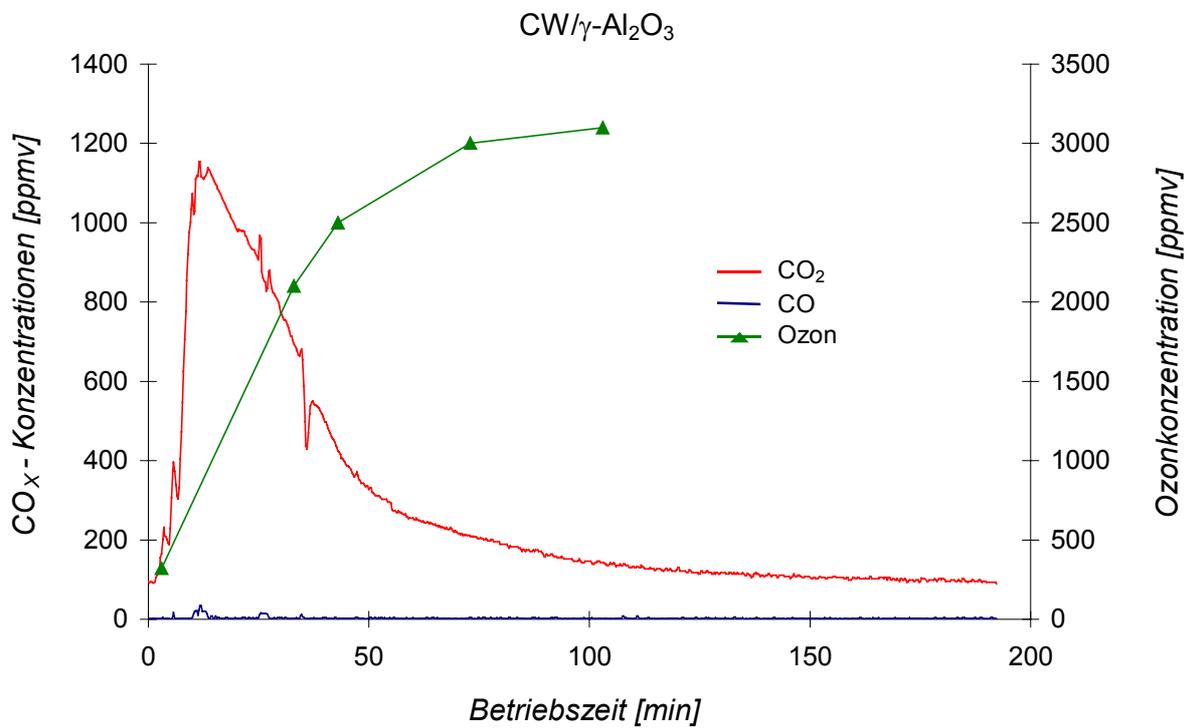


Abb. A5: CO<sub>x</sub>- und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von CW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ZSR

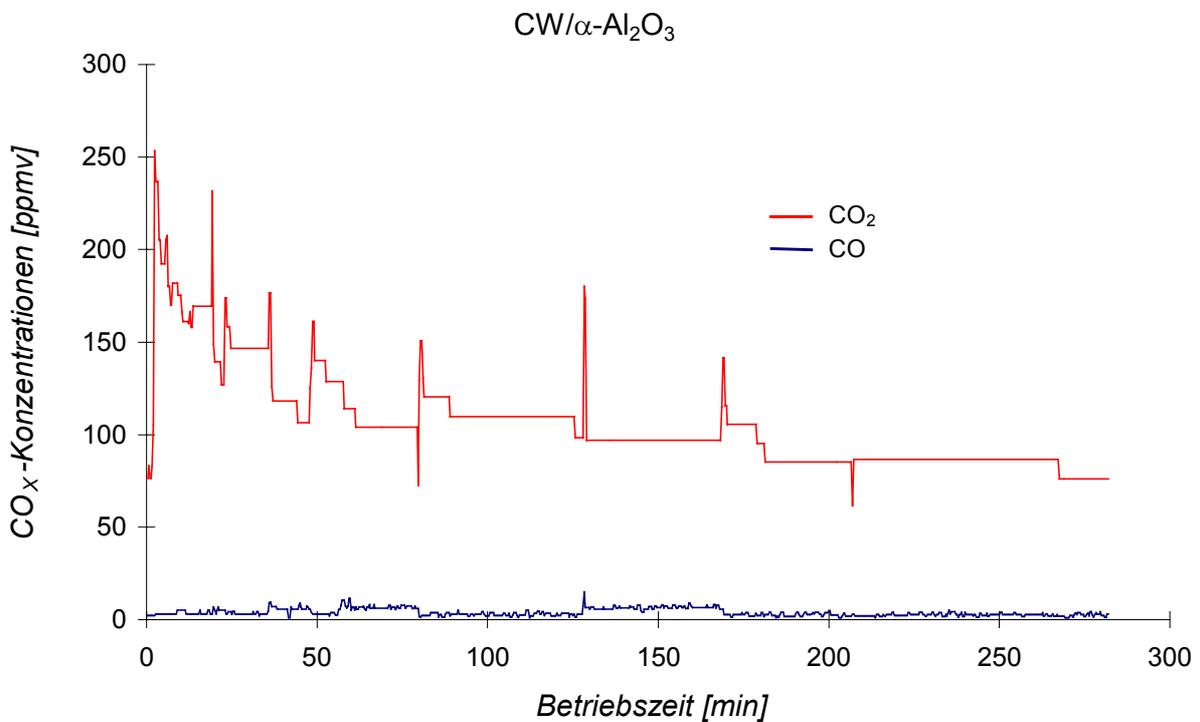


Abb. A6: CO<sub>x</sub>- und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von CW/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im ZSR (Sprünge in der CO<sub>2</sub>-Konzentration durch Umschalten zwischen der Direktmessung von CO und CO<sub>2</sub> und dem Totaloxidationssofen)

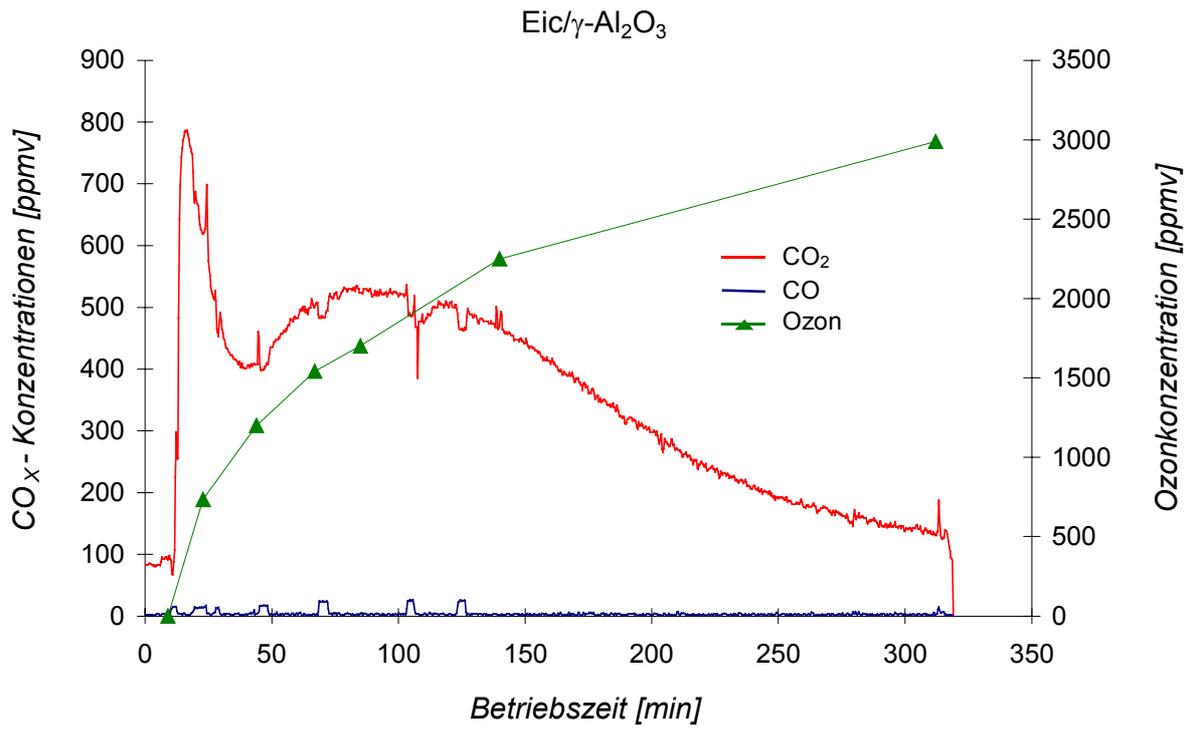


Abb. A7: CO<sub>x</sub>- und Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebszeit für die Oxidation von  $\text{Eic}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im ZSR

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Variablen

### *Abkürzungen*

BET	Brunauer-Emmett-Teller, steht für einen Typ von Isothermengleichung
CVOC	Chlorinated volatile organic compounds
CW	Carbowax
DR	Differenzieller Reaktor
Eic	n-Eicosan
ESR	Ein-Stufen-Reaktor
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanz
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GFR	Gasflussregler
GMK	Gasmischkammer
IR	Infrarot
KBZ	auf die Kohlenstoffmenge bezogene Betriebszeit
KW	Kohlenwasserstoff
MBZ	massenbezogene Betriebszeit
MS	Massenspektrometer
MTBE	Methyltertiärbutylether
NTP	Nichtthermisches Plasma
OC	Organic carbon
OES	Optische Emissionspektroskopie
SilGel	Silicagel
SPCP	Surface-discharge-induced plasma chemical process
TOO	Totaloxidationsofen
TPh	p-Terphenyl
UV	Ultraviolett
VOC	Volatile organic compounds
ZSR	Zwei-Stufen-Reaktor

## Variablen

$A_i$	Fläche der Komponente $i$
$\alpha$	1. TOWNSEND-Koeffizient
$B$	Magnetische Flussdichte
$\beta$	2. TOWNSEND-Koeffizient
$C_{C,0}$	Anfangskohlenstoffgehalt, mittels Kohlenstoffbestimmung ermittelt
$C_{C,Exp}$	Endkohlenstoffgehalt, mittels Kohlenstoffbestimmung ermittelt
$C_{C,Int}$	Endkohlenstoffgehalt, mit Hilfe der Integration der $CO_x$ -Konzentration bestimmt
$C_{C,\infty}$	theoretischer Wert für den Endkohlenstoffgehalt für eine unendlich lange Betriebszeit, durch exponentielles Anpassen bestimmt
$C$	Kapazität
$c$	Konzentration
$c_{CO}$	CO-Konzentration
$c_{CO_2}$	CO <sub>2</sub> -Konzentration
$C_{C,PB}$	der im Reaktor verbleibenden Menge Kohlenstoff äquivalente fehlende CO <sub>2</sub> -Konzentration am Reaktorausgang als Konzentrationsmaß für Polymerbeläge
$C_{C,ges}$	Konzentration der Modellsubstanz am Reaktorausgang als CO <sub>2</sub> -Konzentration nach dem TOO
$C_{C,VOCs}$	Konzentration der VOCs am Reaktorausgang als CO <sub>2</sub> -Konzentration nach dem TOO
$c_{O_3}$	Ozonkonzentration
$c_{O_3,Max}$	Ozonkonzentration am Reaktorausgang für desaktiviertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
$c_{O_3,0}$	Ozonkonzentration am Reaktoreingang der zweiten Stufe des ZSR
$c_{Tol,0}$	Toluolkonzentration am Reaktoreingang
$\chi_O$	Konzentration der Sauerstoffatome
$D_V$	dielektrische Verschiebung
$D$	Diffusionskoeffizient für Normaldiffusion
$D_{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient
$D_K$	KNUDSEN-Diffusionskoeffizient
$D_{K,eff}$	effektiver KNUDSEN-Diffusionskoeffizient
$d$	Durchmesser
$d_K$	Korndurchmesser
$d_P$	Porendurchmesser
$d_R$	Reaktordurchmesser
$d_S$	Elektrodenabstand, Schlagweite, Spaltweite
$d_{S,min}$	Spaltweite, bei der die PASCHEN-Kurve ein Minimum aufweist
$E$	elektrische Feldstärke
$Eff$	Effektivität der Stöße
$e$	Elementarladung
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante für das Vakuum
$\varepsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon'$	Realteil der komplexen relativen Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon''$	Imaginärteil der komplexen relativen Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon^*$	Porosität
$\phi$	Potenzial
$\varphi$	Phasenwinkel
$G$	Massegeschwindigkeit der Gase pro Querschnitt des Katalysatorbettes
$g$	g-Wert (LANDÉ-Faktor)
$\gamma$	Anzahl der Elektronen, die im Mittel von einem Ion aus der Kathode ausgelöst werden
$h$	PLANCK'sches Wirkungsquantum

$\eta$	dynamische Viskosität
$I$	Stromstärke
$i$	Momentanstrom
$K$	Selektivitätsmaß
$k$	BOLTZMANN-Konstante
$k_i$	Geschwindigkeitskonstanten
$k_R$	Abreaktionskonstante
$l$	Länge
$\lambda$	mittlere freie Weglänge
$\lambda_{\text{Diff}}$	Diffusionsreichweite
$m$	Masse
$\mu$	Reduzierte Masse
$\mu_B$	BOHR'sches Magnetron
$N$	Anzahl der Elektronen
$N_M$	Gesamt molekülzahl in Moleküle pro $\text{cm}^3$
$n$	Stoffmenge
$n_G$	Gasdichte
$\nu$	Frequenz
$\omega$	Kreisfrequenz
$P$	Leistung
$P_M$	Momentanleistung
$P_V$	dielektrische Verlustleistung
$P_W$	Wirkleistung
$p$	Gasdruck
$q$	Ladung
$R$	universelle Gaskonstante
$Re$	REYNOLDS-Zahl
$R_{Ox}$	Verhältnis von zu $\text{CO}_2$ oxidiertem CO und der maximal möglichen Konzentration an Oxidationsmitteln
$r$	Radius, Weglänge
$S_{\text{CO}_2}$	Selektivität der Oxidation zu $\text{CO}_2$
$S^*_{\text{CO}_2}$	Selektivität der Oxidation zu $\text{CO}_2$ (ohne Berücksichtigung von organischen Produkten)
$\Delta S$	Entropieänderung
$St$	Standardabweichung
$\sigma$	Wirkungsquerschnitt
$T$	Temperatur
$t_{\text{Ges}}$	Dauer einer Periode
$t$	Zeit
$\tau_K$	Turtuosität
$\tau$	Lebensdauer, Zeit nach der noch 36,8 % der reaktiven Spezies existieren
$\tan \delta$	Verlustfaktor
$U$	Spannung
$U_Z$	Zündspannung
$U_D$	Durchbruchsspannung
$u$	Momentanspannung
$V$	Volumen
$V_R$	Reaktorvolumen
$v$	Geschwindigkeit
$\dot{V}$	Volumenstrom
$x_i$	Konzentration der Komponente $i$
$x_{OH}$	Konzentration der OH-Radikale

$x_{\text{Eic}}$	Konzentration der Eicosanmoleküle
$X_{\text{Ac}}$	Umsatz des Acetons
$X_{\text{C,Exp.}}$	Abbaugrad des organischen Kohlenstoffs bestimmt aus den experimentell bestimmten Kohlenstoffwerten
$X_{\text{C},\infty}$	Abbaugrad des organischen Kohlenstoffs bestimmt aus dem Grenzwert des exponentiellen Fits für eine unendlich lange Betriebszeit
$X_{\text{O}_3}$	Grad der Ozonzersetzung
$X_{\text{Tol}}$	Umsatz des Toluols
$Y$	Molenbruch
$Y_{\text{OH}}$	Molenbruch der OH-Radikale
$Z_{\text{W}}$	flächenbezogene Stoßrate
$Z$	Stöße der Moleküle einer Komponente $i$ untereinander

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

- Dr. U. Roland für die wertvollen Hinweise, die vielen anregenden Diskussionen und die Durchsicht dieser Arbeit,
- Frau Dr. K. Mackenzie für die vielen fachlichen Anregungen und die ständige Bereitschaft zur Hilfeleistung,
- Frau B. Forkert, Kerstin Lehmann und Kristin Lehmann für die unzähligen Analysen und die Hilfestellung in praktischen Belangen,
- Prof. Dr. rer. nat. R. Säuberlich und Prof. Dr.-Ing. habil. M. Sommerfeld (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) für die offene und anregende Zusammenarbeit und die vielen wertvollen Diskussionen,
- Dr. A. Pöppel (Universität Leipzig) für die Durchführung der Elektronenparamagnetischen Resonanzspektroskopiemessungen und deren Interpretation,
- Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Gewährung des Promotionsstipendiums.

Leipzig, 19.07.02

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der aufgeführten Quellen erstellt habe.

Weiterhin erkläre ich, dass bisher weder diese Arbeit von mir als Dissertation eingereicht wurde, noch dass ich mich mit einer anderen Arbeit erfolglos um eine Promotion bemüht habe.

Frank Holzer

## Lebenslauf

Name Frank Holzer  
Geburtsdatum 14. 04. 1970  
in Grimma  
Familienstand ledig

### Ausbildung:

1976 - 1984 Besuch der Polytechnischen Oberschule in Trebsen  
1984 - 1988 Besuch der erweiterten Oberschule Grimma, Abitur  
1988 - 1990 Wehrdienst  
1990 - 1997 Studium der Umweltverfahrenstechnik (Studienrichtung Verarbeitungs- und Verfahrenstechnik) an der TU Dresden  
9/1993 - 2/1994 Studium an der University of Huddersfield (Großbritannien), Human Ecology and Environmental Sciences, Großer Beleg: „Environmental Auditing“  
9/1994 - 2/1995 Studium an der Université de Technologie de Compiègne (Frankreich), Génie Mécanique (Maschinenbau)  
12/1995-4/1996 Interdisziplinäre Projektarbeit: „Sanierung von schwermetallhaltigen Böden mit Hilfe von Mikroorganismen und Pflanzen“  
7/1996-4/1997 Diplomarbeit am Umweltforschungszentrum Leipzig – Halle (UFZ), Abteilung Sanierungsforschung: „Reinigung von Abluftströmen durch Behandlung im nichtthermischen Plasma“  
7/1997 - 7/2000 Stipendiat der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Doktorand am UFZ, Sektion Sanierungsforschung  
7/2000 - 7/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am UFZ, Sektion Sanierungsforschung bzw. Wissenschaftspark Permoser Str. eV

### Praktika:

9/1993-2/1994 University of Huddersfield (Großbritannien) - Fachpraktikum: Verfahrenstechnisches Praktikum, Wasseranalytik

Leipzig, 19.07.02