Abschlussbericht zu dem Projekt

Photokatalytischer Mikroreaktor zur Umluftaufbereitung im Automobil

AZ 22695-31

von

Dr. Thomas Wolff

22. Januar 2008

Bewilligungsempfänger für Projekt:
helsa-automotive GmbH & Co KG
Helmut-Sandler-Str. 6
95482 Gefrees

Anaprechpartner: Dr. Thomas Wolff
Tel.: 09254/275394 Fax: 09254/275230

Kooperationspartner:
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
Lessingstr. 12
07743 Jena

Ansprechpartner: Prof. Günter Kreisel
Tel.: 03641/948430 Fax: 03641/948402

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**
1.1 Zielstellung . . . 3
1.2 Motivation . . . 3
1.3 Ausgangspunkt heterogene Photokatalyse . . . 4

2 Stand zum Zwischenbericht **5**

3 Entwicklung Katalysator **5**

4 Entwicklung Reaktor **7**
4.1 1-Lampen Reaktor . . . 7
4.2 3- und 4-Lampen Reaktor . . . 7

5 Grundlagenuntersuchungen **9**
5.1 Abbaukinetik mit Hilfe PID und FID . . . 9
5.2 Abbauprodukte mit Hilfe GC-MS . . . 13
5.3 Durchströmtest am Fraunhofer IBP . . . 16
5.4 Zusatzadsorber . . . 18

6 Test des ersten Prototypen **19**
6.1 Abbau in 880-l-Box . . . 19
6.2 Abbau in 1m^3-Box am Frauhofer IBP . . . 20

7 Zusammenfassung **22**

1 Einleitung

1.1 Zielstellung

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines ersten Prototypen eines photokatalytischen Systems zur Umluftaufbereitung der Fahrgastzelle eines Automobils. Das Projekt lief in Kooperation zwischen der Fa. helsa-automotive GmbH & Co KG und dem Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der FSU Jena. Das ITUC konzentrierte sich hierbei auf die Entwicklung der Katalysatorstruktur durch Weiterentwicklung und Verbesserung des von ihnen entwickelten und patentierten Solectro®-Verfahrens. helsa-automotive entwickelte das Reaktordesign für die ersten Prototypen, baute diese auf und führte die Messreihen zur Überprüfung der Funktionsweise durch. Zum Abschluss des Projektes sollte der erste Prototyp in einem externen Labor auf seine Funktionsweise untersucht werden.

1.2 Motivation

Die Qualität der Luft in der Fahrzeugkabine wird für die Autobauer ein Thema von immer größerer Bedeutung. So wird der Umluftanteil gegenüber dem Frischluftanteil für zukünftige Fahrzeuggenerationen immer größer. Im asiatischen Markt wird beispielsweise mit einem sehr hohen Umluftanteil gefahren, wodurch die Umluftfiltration dort eine sehr große Rolle spielt. Aktive Luftaufbereitungssysteme sind deswegen schon seit einiger Zeit etabliert. Zur Betrachtung dieses Marktes sei auf den Zwischenbericht vom 15.12.2005 verwiesen.

Versuch 1	nach direkter Sonneneinstrahlung		
	Opel Astra	Mercedes E220	Renault Megane
VOC [mg/m3]	9,4	5,1	15
Formaldehyd [mg/m3]	0,26	0,35	0,25
DEHP [ng/m3]	420	340	390

Tabelle 1: Emissionen in drei Neuwagen nach Aufheizen auf 60°C in der Sonne. VOC: Volatile Organic Compound, DEHP: Di(2-ethylhexyl)phthalat

Die Notwendigkeit der Luftaufbereitung in modernen Pkws wir durch die Studie Autotest von Global 2000 [1] aus dem September 2005 ersichtlich. Untersucht wurden Typ und Gehalt an Schadstoffen in

Neuwagen unter bestimmten Situationen wie z.B. das Parken in der Sonne. Die nachfolgende Tabelle ist dieser Studie entnommen und zeigt die Emissionen an VOCs (Volatile organic compound = leicht flüchtige organische Substanzen) und Formaldehyd in drei unterschiedlichen Neuwagen bei direkter Sonneneinstrahlung und einer Temperatur von 60°C in der Fahrgastzelle. In diesem Test wurden eine ganze Reihe von flüchtigen organischen Substanzen gefunden. Diese sind in Tabelle 2 aufgeführt.

1-Butoxy-2-propanol	3-Methylpentan	Dimethylcyclohexan	Methylcyclohexan	n-Tetradekan	Trimethylhexan
1-Methyl-2-pyrrolidon	4-Methyl-2-pentanon	Dimethylhexan	n-Butanol	n-Tridekan	Trimethylpentan
2-Butanon	4-Methyldekan	Ethanol	n-Dekan	n-Undekan	Trimethylsilanol
2-Butoxyethanol	4-Methylheptan	Ethylacetat	n-Dodekan	Propylcyclohexan	
2-Ethyl-1-hexanol	4-Methyloktan	Ethylbenzol	n-Heptan	Propylenglykol	
2-Methylnonan	5-Methyl-2-hexanon	Ethyltoluol	n-Hexan	Styrol	
2-Propanol	Aceton	iso-Heptan	n-Nonan	Tetrachlorethen	
2,4-Dimethylheptan	Benzol	iso-Hexan	n-Oktan	Texanoldiisobutyrat	
3-Ethylpentan	Benzylalkohol	iso-Pentan	n-Pentadekan	Toluol	
3-Methylhexan	Cyclohexan	m-, p-, o-Xylol	n-Pentan	Trimethylbenzol	

Tabelle 2: Gefundene VOCs in den dei Neuwagen während Sonnen-Test.

Allein aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass sowohl Geruchsstoffe als auch eine Reihe von Schadstoffen aus Bauteilen innerhalb der Fahrgastzelle emittiert werden, die als gesundheitsgefährdent eingestuft sind. Zu diesen Schadstoffen kommen schießlich noch Geruchsstoffe hinzu, die von außen eingetragen werden, sei es durch die Fahrzeuginsassen oder durch das Zuluftsystem. Das Zuluftsystem weist heute in der Regel schon einen hochwertigen Kabinenluftfilter mit Aktivkohle auf, so dass als wesentliche Quelle die Fahrzeuginsassen in Frage kommen. Aus dieser Erkenntnis heraus ergibt sich die Motivation zur Entwicklung eines Umluftfiltersystems zur Filtration von Gerüchen und leicht flüchtigen VOCs. Da Aktivkohlefilter im Umluftbetrieb die Eigenschaft besitzen, schon nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht zu erreichen, in dem die zuvor adsorbierten Substanzen durch Desorption wieder entweichen können, gibt es den alternativen Ansatz eines aktiven Schadstoffabbausystems.

1.3 Ausgangspunkt heterogene Photokatalyse

Ein mögliches aktives Luftaufbereitungssystem ist ein Photokatalysator, bei dem Schadstoffe unter UV-Licht über einem TiO_2 oxidiert werden. Der photokatalytische Abbau von Kohlenwasserstoffen ist seit vielen Jahren bekannt und war Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Vorontsov [2] hat beispielsweise die Photooxidation einiger leichtfüchtiger Kohlenwasserstoffe wie Acetaldehyd, Aceton und Ethanol über dem Katalysator Hombikat UV 100 von Sachtleben unter Verwendung einer Xenonlampe mit 1000W Leistung untersucht. Verschiedene Reaktordesigns zur Reinigung von Luft mit Hilfe der heterogenen Photokatalyse werden von Peral et. al. [3] beschrieben. Schließlich gibt es auch Untersuchungen zur Kombination eines Adsorbers mit einem photokatalytischen Reaktor wie der von Chin [4] zur Entfernung von Formaldehyd. Diese Beispiele zeigen, dass die photokatalytische Oxidation über TiO_2 eine geeignete Methode zum Abbau von Kohlenwasserstoffen darstellt und für die Entwicklung eines aktiven Luftaufbereitungssystems in Frage kommt.
Aus dem Stand der Technik sind bereits photokatalytische Systeme für den Einsatz im Automobil bekannt. In der US 6,468,491 wird eine einzelne UV-Lampe beschrieben, die die innere Oberfläche

eines Cockpits ausleuchtet, welche mit einem TiO_2 beschichtet ist. Eine andere Ausführungsform hat Toyosa-Gosei [5] auf den Markt gebracht. Sie verwenden 16 UV-LEDs als UV-Quelle und als Katalysator eine Schüttung aus Extrudaten, die aus TiO_2 und Aktivkohle bestehen. In beiden Fällen sind sowohl die angestrahlte Katalysatorfläche als auch die Leistung der UV-Quelle zu niedrig, um einen nennenswerten bzw. messbaren Effekt zu erzielen. Beide Systeme haben sich deswegen auf dem Markt auch nicht durchgesetzt.

2 Stand zum Zwischenbericht

In der ersten Phase des Projektes wurde zunächst eine Machbarkeitsstudie durchgeführt und anschließend ein erster Laborreaktor aufgebaut. Als Testgas hat man sich auf Toluol festgelegt. Anhand dieses Laborreaktors wurden die Abbaumechanismen bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten und unterschiedlichen Katalysatormengen untersucht. Als Katalysator wurde das TKC304 von Tayca verwendet, der Katalysatorträger war ein Vlies mit Bikomponentenfasern auf Basis Polyethylenteraphtalat (PET) und Polyamid (PA).
Die Ergebnisse der Laborphase haben gezeigt, dass ein aktiver Abbau von Toluol mit Hilfe eines einfachen Photoreaktors sehr gut zu realisieren ist. Die theoretischen Modellkurven ließen sich sehr gut an die experimentell gewonnenen Daten anpassen.
Die ersten Designstudien im technischen Maßstab mit 3 Linex-UV-A-Lampen hatten noch nicht den erwünschten Erfolg gezeigt. Dies war in erster Linie auf deren ungünstiges Design und auf die noch viel zu geringe Menge an Katalysator zurückzuführen.
Basierend auf diesen Ergebnissen sollten zunächst in der zweiten Projektphase der Katalysator auf die beim ITUC parallel entwickelten und weiter optimierten TiO_2-Solectro®-Schichten umgestellt und das Reaktordesign in Richtung von mehr Katalysatorfläche pro Volumen optimiert werden. Weiterhin sollte der Abbau unterschiedlicher Substanzen und deren Zwischenprodukte untersucht werden. Zum Abschluss stand der Aufbau eines Prototypen mit 2,5l Volumen, mit dem der Abbau in einer 880l-Box bei helsa-automotive sowie in einer $1m^3$-Box in einem externen Labor untersucht werden sollte.

3 Entwicklung Katalysator

Es wurden drei unterschiedliche Trägerstrukturen mit insgesamt zwei verschiedenen Katalysatoren getestet. Die ersten Untersuchungen an den weiterentwickelten Photoreaktoren wurden wieder mit dem TKC304 von Tayca durchgeführt. Wie in der Laborphase hat man auch hier zunächst ein Vlies als Trägerstruktur hergenommen. Im weiteren Verlauf des Projektes hat man anstelle des Vlieses eine Aluminium-Minipleat-Struktur verwendet. Zur besseren Haftung des Katalysators auf dem Aluminium wurde dieses zuvor mit einer verdünnten Natriumhydroxidlösung oberflächlich oxidiert. Die Haftung war danach zwar für die Versuche ausreichend, für ein mögliches späteres Serienprodukt aber noch völlig unzureichend.

Nach Abschluss der Optimierungen des ITUC an dem Solectro®-Verfahren wurde als dritte Variante ein Aluminium-Streckgitter, das in Jena mit einem TiO_2 beschichtet wurde, getestet. Die Aluminium-Streckgitter wurden dabei zunächst beschichtet und anschließend bei helsa-automotive auf eine Faltenhöhe von 5mm plissiert. Die Haftung des Titandioxids auf der Aluminiumoberfläche war dabei so gut, dass nur sehr wenig Material durch das Plissieren verloren gegangen ist. In Abbildung 1 sind beschichtete Trägerstrukturen dargestellt.

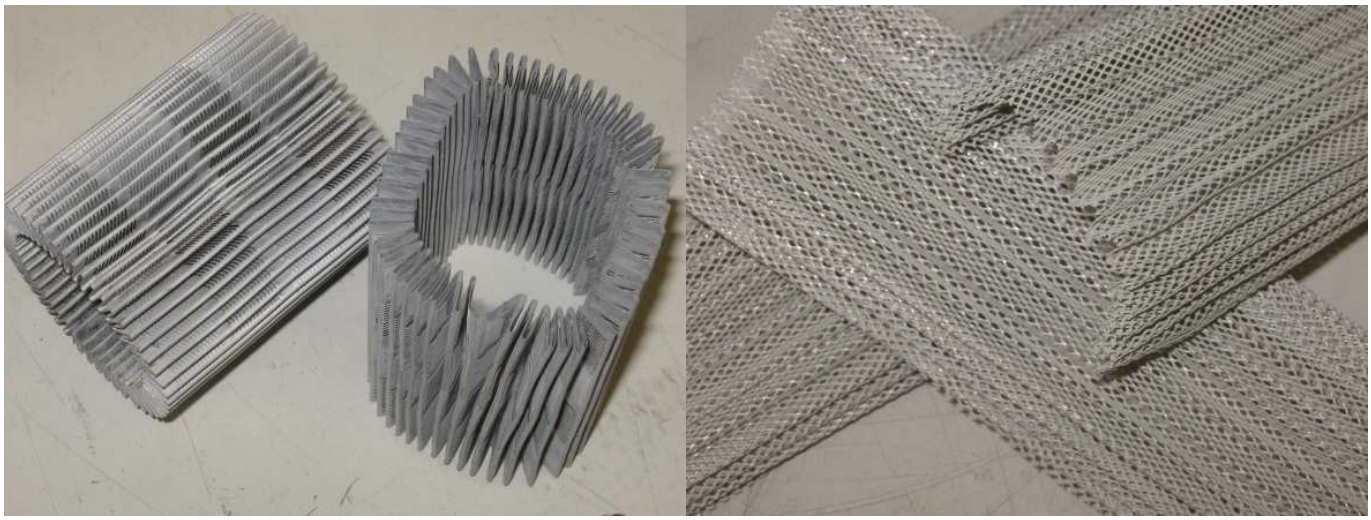


Abbildung 1: *Beschichtete Katalysatorträgerstrukturen; links: Aluminium-Minipleat beschichtet mit Tayca TKC304; rechts: Aluminium Streckgitter beschichtet mit TiO_2 mit Hilfe des Solectro-Verfahrens.*

Zur Entwicklung und Optimierung des Solectro®-Verfahrens sei an dieser Stelle auf den Abschlussbericht des ITUC verwiesen.

Der große Vorteil dieser neuen Technologie im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Dispensionen wie dem Tayca TKC304 oder dem Hombikat von Sachtleben besteht in der Möglichkeit, eine Katalyatorschicht ohne Zwischenschicht direkt auf eine Metalloberfläche aufzutragen und in der Oberflächenstruktur des Katalysators. Ein REM-Bild eines Schnittes durch eine solche Solectro®-Schicht ist in Abbildung 2 dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, erhält man eine dreidimensionale Struktur, die zu einer deutichen Oberflächenvergrößerung gegenüber der flachen Struktur des Trägers führt. Die gesamte Oberfläche dieser korallenartigen Struktur des Titandioxids beträgt ca. 39 m^2/g (siehe Abschlussbericht ITUC). Durch diese Oberflächenvergrößerung kann man zum einen bei der Medienfläche des Trägermaterials sparen und zum anderen ergeben sich hierdurch deutlich mehr Sorptionsplätze für die Adsorption der Kohlenwasserstoffe und Schadstoffe, die abgebaut werden sollen.

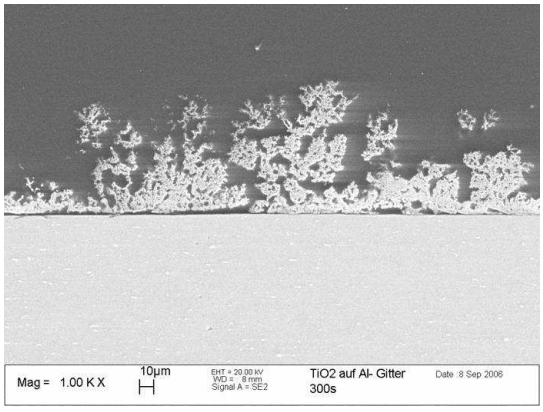


Abbildung 2: *REM-Aufnahme eines Schnittes durch eine Solectro-Schicht.*

Die Tatsache, dass nur etwa 30% des Titandioxids in der photokatalytisch aktiven Kristallstruktur, der Anatas-Phase, vorliegt, wird durch die enorme Oberflächenvergrößerung wieder aufgehoben.

4 Entwicklung Reaktor

Bei der Entwicklung des Reaktors wurden verschiedene Szenarien durchgespielt, bei denen das Gas meanderförmig durch den Reaktor und auch durch die Katalysatorstruktur hindurch geleitet wird. Solche komplexen Strukturen konnten jedoch nicht in einen Prototypen überführt werden, da letztendlich nur ein Lampentyp für alle Versuche zur Verfügung gestanden hat. Für alle Versuche wurde folgende UV-Quelle verwendet: LINEX A3-UVA-A 35W ohne Apertur von der Firma Osram. Es handelt sich hierbei um Leuchtstoffröhren mit einem speziellen UV-A-Leuchtstoff. Diese wiesen eine Lichtintensität von 4,5 W/cm^2 auf. Die Lampen sind kommerziell mit weißem Licht erhältlich; bei der UV-A-Variante handelt es sich um Prototypen, die speziell für dieses Projekt von Osram angefertigt wurden. Um die Katalysatoroberfläche mit diesem Lampentyp optimal anzuleuchten, musste sie in Form einer zylindrischen Struktur um die Lampe angeordnet werden. Eine Oberflächenvergrößerung erhielt man durch Plissieren der Trägerstruktur.

4.1 1-Lampen Reaktor

Für die grundlegenden Versuche zur Untersuchung des Abbaus verschiedener Schadstoffe sowie deren Abbauprodukte wurde ein Reaktor mit einer einzigen Lampe aufgebaut. Es handelt sich dabei um eine Röhre aus Aluminium, in deren Mitte die LINEX-Lampe angeordnet ist. Zwischen Lampe und Innenfläche der Röhre war die plissierte Katalysatorstruktur über die gesamte Länge des Rohres zylinderförmig angeordnet. Das Gas wurde an den Stirnseiten der Röhre über Zuleitungen mit 8 mm Innendurchmesser zu- bzw. abgeführt.

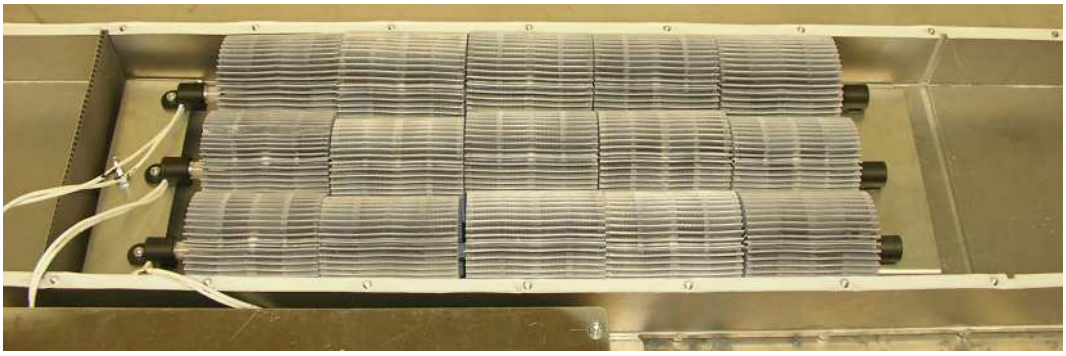


Abbildung 3: *Prototyp mit 3 parallel angeordneten Lampen (Deckel abmontiert).*

4.2 3- und 4-Lampen Reaktor

Das Prinzip des Reaktors mit einer Lampe wurde auf größere Prototypen mit je 3 und 4 Lampen übertragen. Hierzu wurden die Lampen parallel zueinander angeordnet. In Abbildung 4 ist ein Pro-

totyp mit 3 Lampen und dem mit dem TKC304 beschichteten Aluminium-Minipleat als Katalysator dargestellt.
Dieser erste größere Reaktor mit 3 Lampen wurde mit einem Gebläse betrieben, das die Luft aus der Prüfkammer durch den Reaktor und von dort wieder zurück in die Prüfkammer drückte. Der Reaktor war somit außerhalb der Prüfkammer positioniert. Eine Weiterentwicklung stellt ein Prototyp mit insgesamt 4 parallel angeordneten Lampen dar, bei dem die Luft über einen Querstromlüfter in den Reaktor eingeleitet wurde.

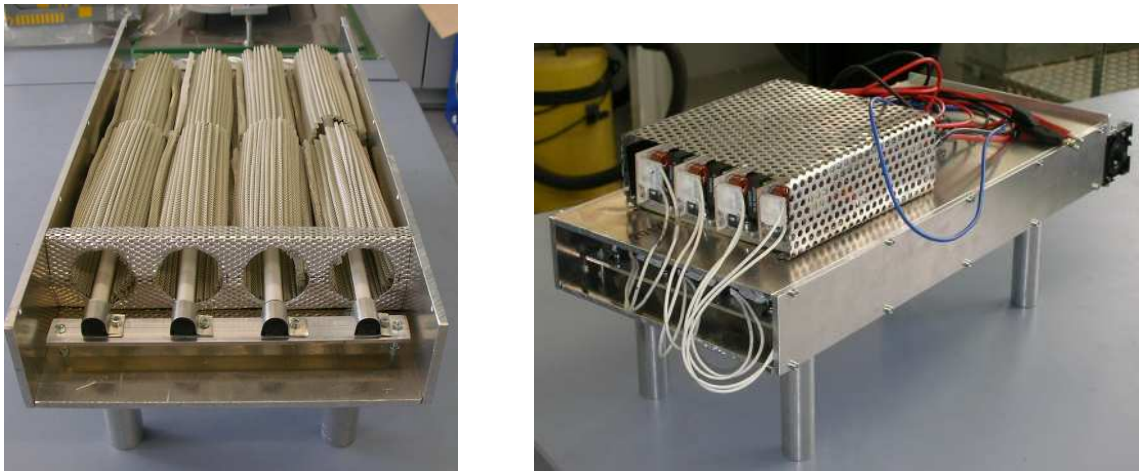


Abbildung 4: *Prototyp mit 4 parallel angeordneten Lampen (links: Deckel abmontiert, rechts: komplett montiert mit Startern für die Lampen).*

Dieser Reaktor wurde für den Betrieb innerhalb der Prüfkammer konzipiert. Der Querstromlüfter fördert gleichmäßig Luft aus der Kammer in den Reaktor. Als Katalysator wurde hier das Aluminium-Streckgitter, beschichtet mit Hilfe des Solectro®-Verfahrens, verwendet. Die Daten der drei Reaktortypen sind in Tabelle 3 noch einmal zusammengestellt.

Reaktorvolumen	Anz. Lampen / Leistung	Fläche Katträger	Katalysatorträger	Katalysator
800 cm^3	1 / 35 W	1536 cm^2	Vlies	TKC304
		540 cm^2	Alu-Minipleat	TKC304
		960 cm^2	Alu-Streckgitter	Solectro®-TiO_2
2400 cm^3	3 / 105 W	8414 cm^2	Alu-Minipleat	TKC304
2600 cm^3	4 / 140 W	3840 cm^2	Alu-Streckgitter	Solectro®-TiO_2

Tabelle 3: Konfiguration der verschiedenen Photoreaktoren.

5 Grundlagenuntersuchungen

5.1 Abbaukinetik mit Hilfe PID und FID

Um die Abbaukinetik an den unterschiedlichen Katalysatoren sowie von unterschiedlichen Gasen zu untersuchen, wurde der 1-Lampen-Reaktor verwendet. Dieser wurde an zwei unterschiedlichen Prüfständen vermessen. Der Standardmessaufbau bestand aus dem Photoreaktor, einem Exsikkator mit 15 Liter Volumen und einer Membranpumpe zur Umwälzung der Luft aus dem Exsikkator durch den Photoreaktor. Ein Foto des Messaufbaus ist in Abbildung 5 zu sehen. Das umgewälzte Luftvolumen betrug für alle Versuche 5 l/min.

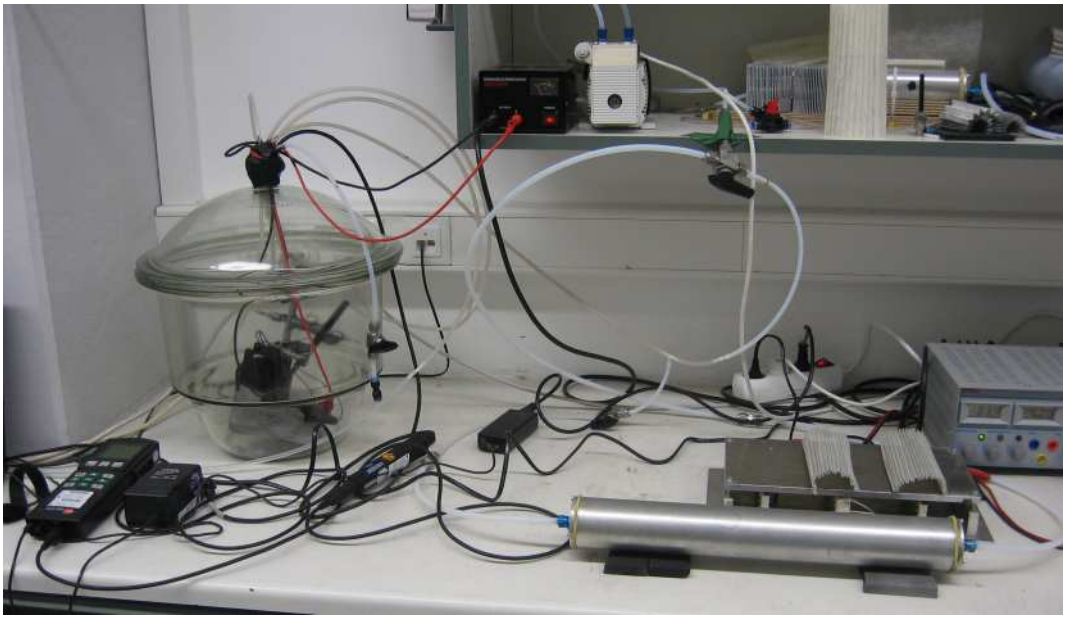


Abbildung 5: *Testaufbau mit 15 Liter Exsikkator sowie 1-Lampen-Reaktor zur Analyse der Abbaukinetik.*

Mit Hilfe dieses in Umluft arbeitenden Prüfaufbaues wurden mit den drei Ausführungen für Träger und Katalysator, wie sie in Tabelle 3 für den 1-Lampen-Reaktor aufgeführt sind, Versuche mit Toluol und Acetaldehyd durchgeführt. Im Neuzustand funktioniert der Abbau mit allen drei Trägerstrukturen und auch mit den beiden Katalysatoren sehr gut. Die Zeiten bis zum Abbau von 50% der Ausgangskonzentration sind in Tabelle 4 für diese Versuche zusammengefasst. Man kann aus diesen Daten erkennen, dass die Katalysatoroberfläche wie zu erwarten sehr stark in die Abbaukinetik eingeht (Vergleich Tayca auf Vlies und Alu-Minipleat). Es ist weiterhin zu sehen, dass das Solectro®-beschichtete Aluminium-Streckgitter trotz geringerer Fläche die gleiche Leistung bringt wie das mit dem Tayca beschichtete Vlies. Dies ist auf die Oberflächenvergrößerung aufgrund der Mikrostruktur der Solectro®-Schicht zurückzuführen. Bei Wiederholmessungen wurde festgestellt, dass der Photoreaktor mit einem TKC304-beschichteten Vlies zunehmend an Aktivität verlor, d.h. die Abbaukinetik wurde mit jedem Wiederholversuch schlechter. Weiterhin wurde bei diesem Material eine zunehmende Gelbverfärbung festgestellt. Dieser Effekt wurde bei den beiden anderen Trägermaterialien nicht

beobachtet. Es konnte somit davon ausgegangen werden, dass das Polymer des Vlieses durch den photokatalytischen Prozess in Mitleidenschaft gezogen wurde. Dieser Effekt wurde in nachfolgenden Versuchen mit Hilfe eines GC-MS-Systems noch genauer untersucht (siehe hierzu Kapitel 5.2).

Kat / Träger	Acetaldehydabbau Zeit bis 50%	Toluolabbau Zeit vis 50%	Katalysatorfläche pro Volumen
TKC304 / Vlies	7 min	22 min	1,92 cm^{-1}
TKC304 / Alu-Miniplat	42 min	-	0,675 cm^{-1}
Solectro®/ Alu	8,5 min	23min	1,2 cm^{-1}

Tabelle 4: Abbauzeiten für Toluol und Acetaldehyd sowie Raumausfüllung des Katalysators für die verschiedenen Konstruktionen des 1-Lampen-Reaktors

Die weiteren Untersuchungen mit verschiedenen Gasen wurden mit dem Aluminium-Streckgitter und der Solectro®-Beschichtung durchgeführt. Mit diesem System wurden folgende Gase reproduzierbar abgebaut: Acetaldehyd, Toluol, 2-Propanol, Hexan, Heptan und Oktan. Drei der gemessenen Abbau-

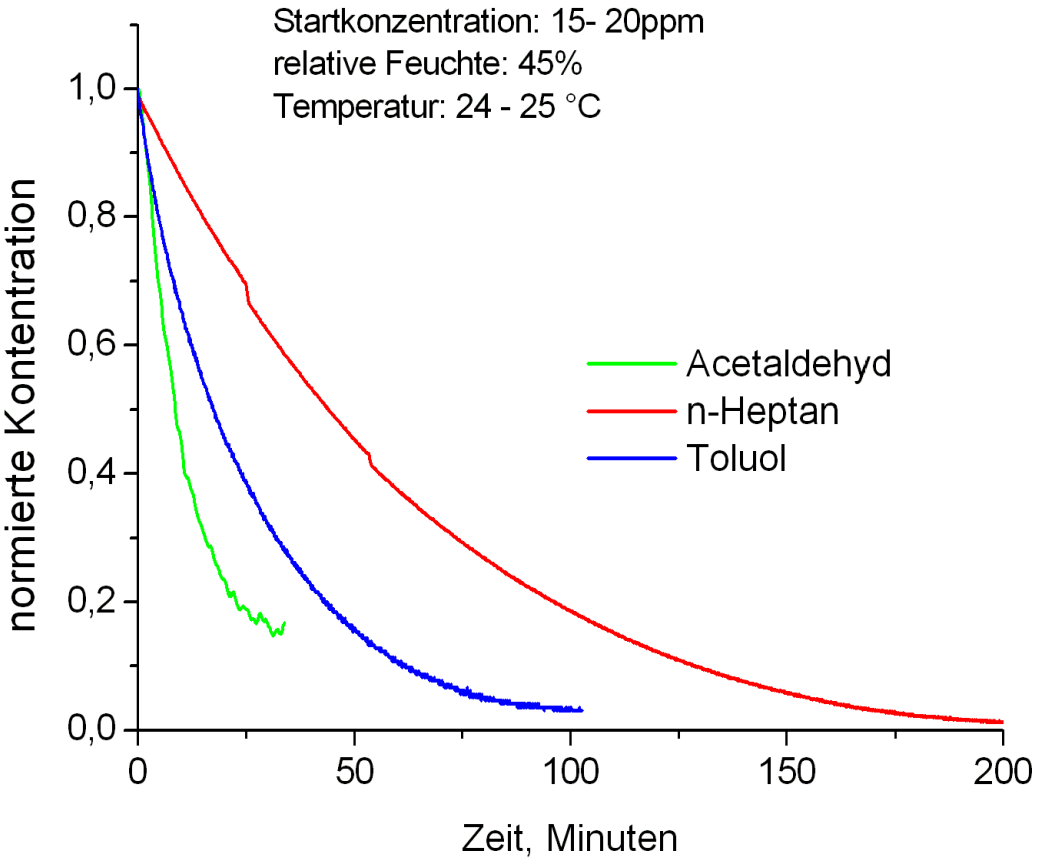


Abbildung 6: *Abbaukurven für 1-Lampen-Reaktor mit 15 Liter Exsikkator für die Gase Toluol, Heptan und Acetaldehyd.*

kurven sind in Abbildung 6 dargestellt (Die Konzentrationen wurden normiert, indem die gemessene

Konzentration durch die jeweilige Startkonzentration dividiert wurde). Die Abbaukurven zeigen deutlich, dass die Kinetik umso langsamer abläuft je weniger Angriffspunkte bzw. reaktive Zentren das zu zersetzende Gasmolekül aufweist. Da diese Versuche im Umluftbetrieb durchgeführt wurden, wurden auf einem anderen Prüfstand zur Gegenkontrolle noch einmal die Abbauraten für Acetaldehyd und Toluol bei dirketer Durchströmung ermittelt. Hierzu wurde der 1-Lampen-Reaktor einmal mit 5 l/min und einmal mit 10 l/min durchströmt und mit Hilfe eines FIDs am Ausgang des Reaktors die Acetaldehyd- bzw. Toluolkonzentration gemessen. Die Abbaueffizienz wurde durch Vergleich der Konzentrationen bei ein- und ausgeschalteter Lampe ermittelt. Das Ergebnis einer solchen Durchströmmessung ist für einem Volumenstrom von 5 l/min sowie dem Gas Acetaldehyd in Abbildung 7 dargestellt. Es ergibt sich eine Effizienz von 15%. Die Effizienzen für die beiden Gase bei einmaliger

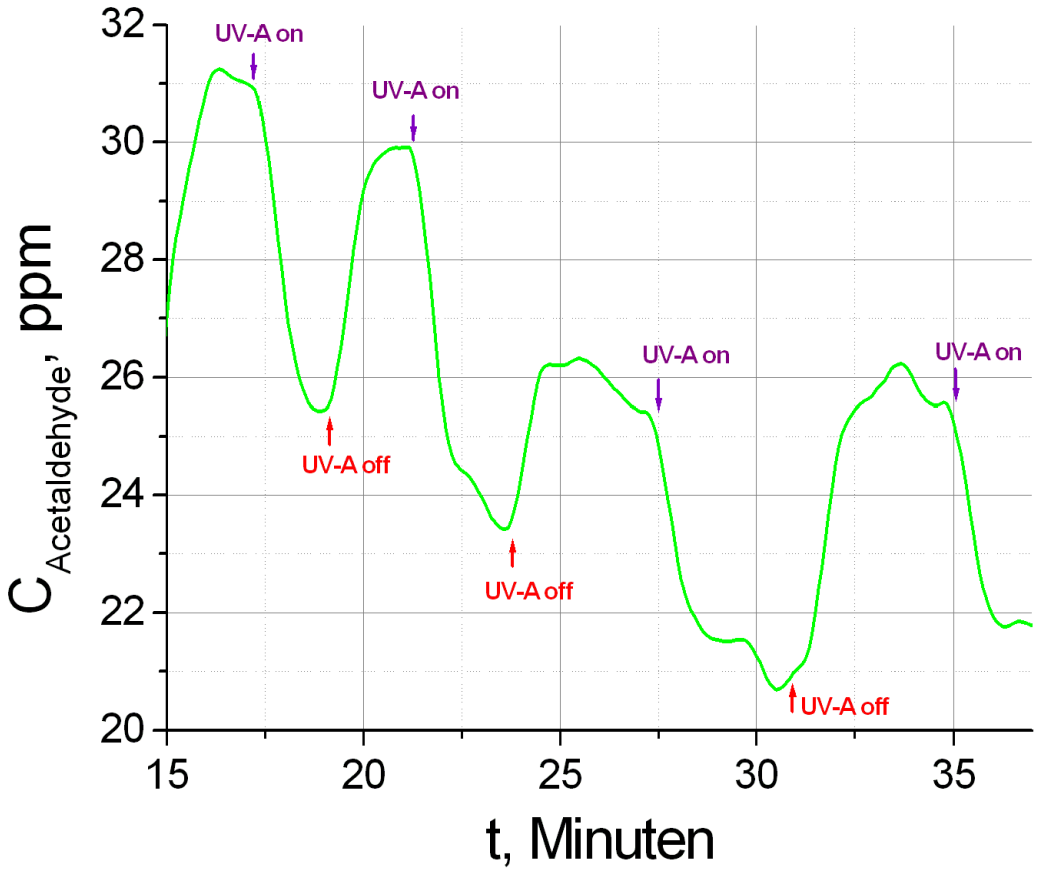


Abbildung 7: *Reduzierung der Acetaldehyd-Konzentration bei einmaliger Durchströmung des 1-Lampen-Reaktors. Volumenstrom: 5 l/min, T: 25°C, r.F. 40%*

Durchströmung sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Bei einem Volumenstrom von 5 l/min ergibt sich eine Zeitdauer von 3 Minuten, bis das gesamte Volumen des Exsikkators (15 Liter) in dem Umlufttest einmal vollständig durch den Photoreaktor geleitet wurde. Setzt man für diesen Zeitpunkt ein C/C_0 von 0,85 im Falle des Acetaldehyds und von 0,90 für das Toluol an, so kann man die theoretisch zu erwartenden Abbaukurven berechnen und diese mit den gemessenen vergleichen. Der Abbau in

einem solchen Umluftsystem kann durch die nachfolgende Gleichung beschrieben werden.

$$c(t) = C(t_0) \cdot e^{-Q/V \cdot (1-e^{-k\tau})t} \quad (1)$$

Mit $V = 15$ l, $Q = 5$ l/min und $\tau = 0,14$ Minuten erhält man folgende Abbaukonstanten für Toluol und Acetaldehyd:
Toluol: k=0,85, Acetaldehyd: k=1,36

	Effizienz, %	Volumenstrom, l/min
Toluol	10	5
	5	10
Acetaldehyd	15	5
	10	10

Tabelle 5: Effizienzen für den 1-Lampen-Reaktor bei einmaliger Durchströmung

Durch Einsetzen der Werte für die berechneten Abbaukonstanten in Gleichung 1 erhält man die aufgrund des einmaligen Durchströmtestes zu erwartenden Abbaukurven. Diese sind zusammen mit den gemessenen Kurven in Abbildung 8 dargestellt. Es zeigt sich eine sehr genaue Übereinstimmung zwischen den beiden Ergebnissen, die aus zwei unterschiedlichen Prüfungen erhalten wurden.

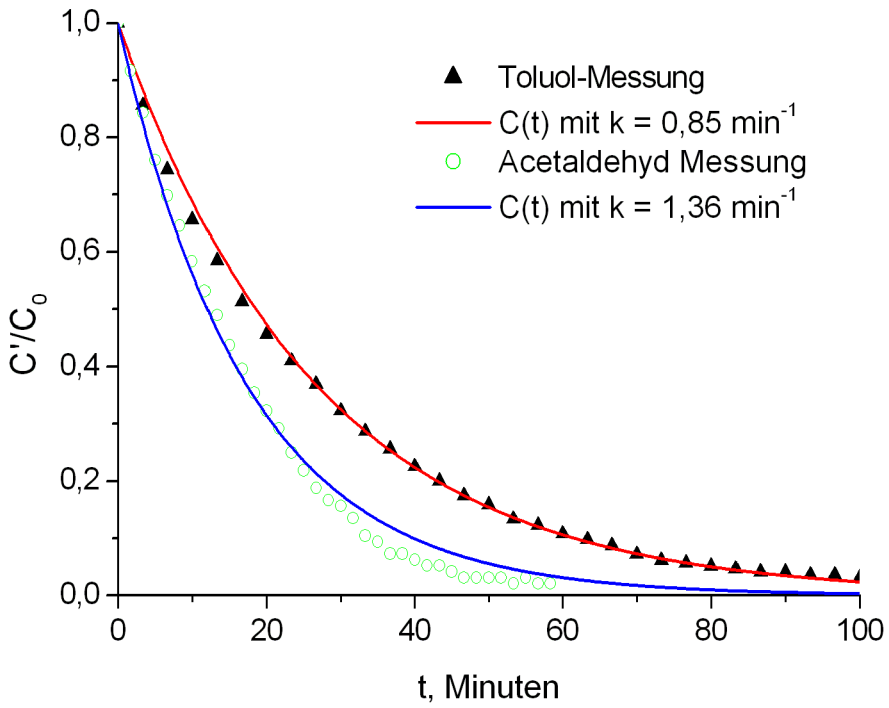


Abbildung 8: *Vergleich der berechneten Abbaukurven aus den k-Werten, die aus dem Durchströmtest erhalten wurden, mit den gemessenen Abbaukurven aus dem Exsikkatortest.*

5.2 Abbauprodukte mit Hilfe GC-MS

Um neben der Abbaugeschwindigkeit auch die möglichen Abbauprodukte zu untersuchen, wurde ein Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS) von der Fa. Agilent ausgeliehen. Das GC-MS-System wurde mit einer automatischen Probenschleife der Fa. Joint Analytical Systems GmbH betrieben. Das Probenvolumen betrug 250μl. Für die Untersuchungen aus der Gasphase wurde folgendes Messprogramm verwendet:

Säule: HP5 30m
Trägergas: Helium
Flow: 2ml/min
Injektion: Splitless
Starttemperatur: 45°C für 3 min
Aufheizrate: 10K/min
Endtemperatur: 100°C für 6,5 min
Gesamtdauer: 15 min

Als abzureinigendes Volumen wurde wieder der 15-Liter-Exsikkator und für den photokatalytischen Abbau der 1-Lampen-Reaktor verwendet. Bei den ersten Messungen wurde der photokatalytische Abbau parallel mit dem PID und mit dem GC-MS-System untersucht. In Abbildung 9 ist das Ergebnis

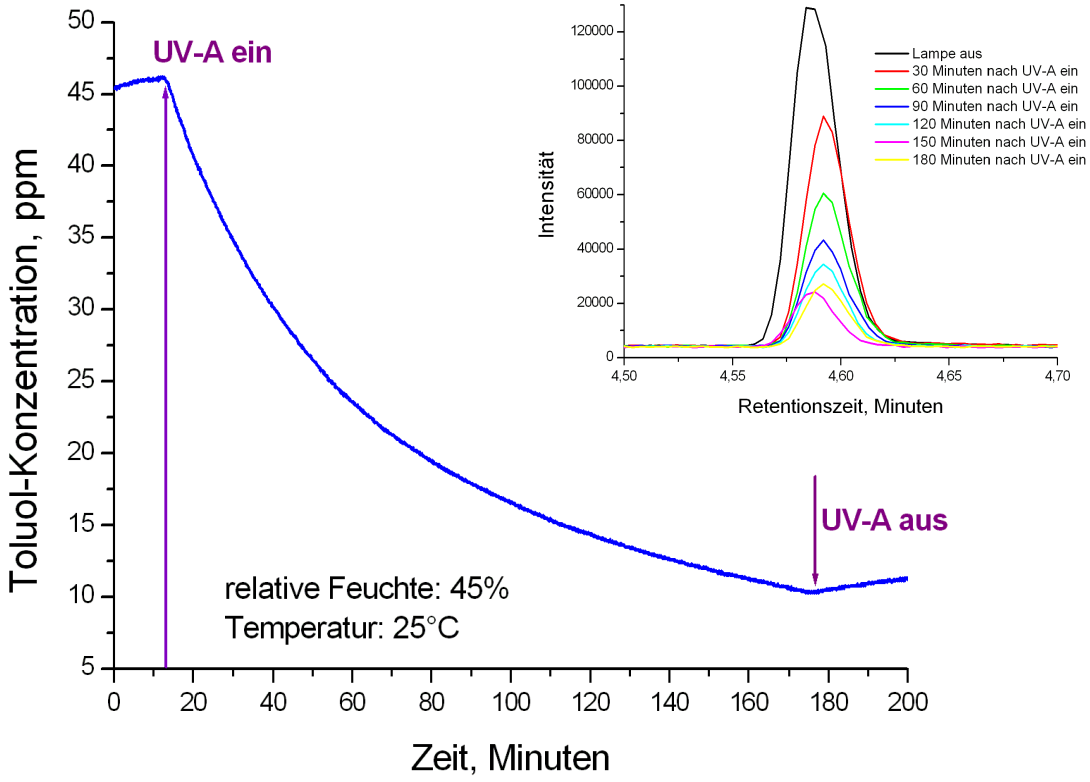


Abbildung 9: *Abbau von Toluol an einem mit TKC304 beschichteten Vlies in einem 1-Lampen-Reaktor. Kleine Abbildung: Abnahme des Toluol-Peaks im GC-Spektrum.*

einer solchen Messung dargestellt. Der Toluol-Peak konnte im GC-Spektrum mit Hilfe des Massenspektrums identifiziert werden. Über den gesamten Verlauf der Messung wurden keine neuen Peaks in dem GC-Spektrum gefunden. Abbauprodukte wie Formaldehyd oder auch Acetaldehyd konnten mit Hilfe der verwendeten Säule nicht detektiert werden, da deren Auflösung hierfür nicht geeignet war. Die Peaks dieser Stoffe sind in dem ersten Peak des Spektrums, der durch die Luftbestandteile gebildet wird, enthalten. Die Säule war für aromatische Kohlenwasserstoffe sowie für längerkettige Polymere ausgelegt worden. Aus diesem Grund konnte auch nicht der Aufbau von CO_2 beobachtet werden.

Der Versuch, zu dem die Diagramme in Abbildung 9 dargestellt sind, wurde mit Heptan, 2-Propanol, und Oktan wiederholt. Auch hier zeigte sich ein Abbau bis zum völligen Verschwinden des Peaks aus dem GC-Spektrum, wobei keine neuen Peaks während des Versuches entstanden sind. Im weiteren Verlauf wurden schließlich Versuche zum gleichzeitigen Abbau von drei Substanzen durchgeführt. Hierzu wurden 2-Propanol, Heptan und Toluol mit jeweils einer Startkonzentration von 25-30ppm gleichzeitig in den Exsikkator injiziert. Das Ergebnis dieses Versuches ist in Abbildung 10 dargestellt.

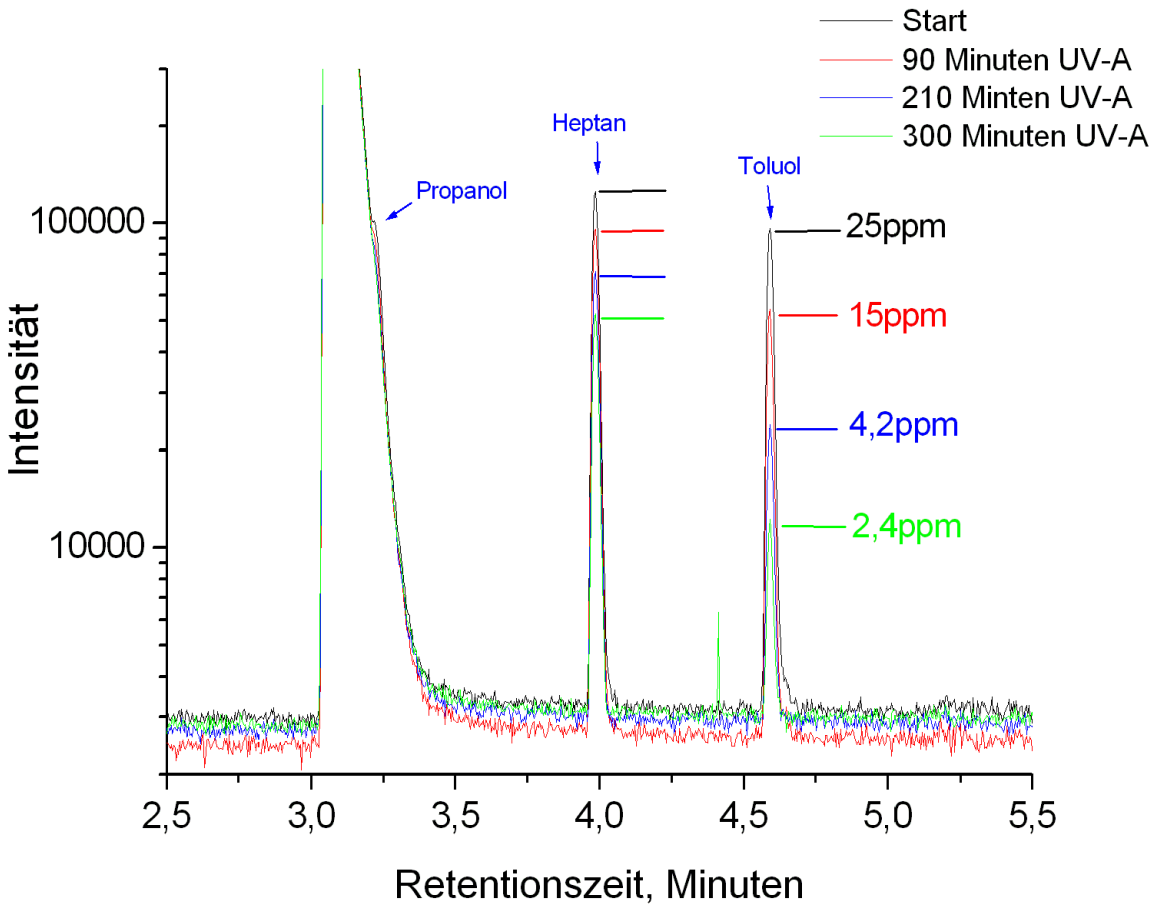
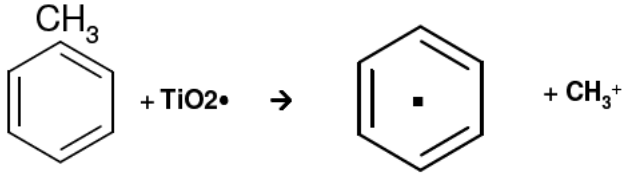


Abbildung 10: *Gleichzeitiger Abbau von Toluol (25ppm), n-Heptan (30ppm) und 2-Propanol (30ppm) über einem Solectro-beschichteten Aluminium-Streckgitter.*

Als Katalysator wurde ein Solectro®-beschichtetes Aluminium-Streckgitter verwendet. Das Ergebnis zeigt, dass in diesem Fall das Toluol am schnellsten abgebaut wird. Dieses Ergebnis stimmt mit den Versuchen mit den einzelnen Gaskomponenten (siehe Abbildung 6) gut überein. Auch hier wurden wieder keine anderen Komponenten in der Gasphase gefunden. Dieser Versuch wurde nun nochmals wiederholt, wobei diesmal die Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration auf 1500ppm eingestellt wurde. Dem Katalysator wurde bewusst eine extrem hohe Konzentration angeboten, um zu untersuchen, ob unter diesen Bedingungen noch ein Abbau stattfindet. Als Ergebnis erhält man auch unter diesen Bedingungen einen Abbau der einzelnen Komponenten, wobei hier das Toluol wiederum am schnellsten abgebaut wurde.
Da in der Gasphase keine Abbauprodukte gefunden wurden, sollte nachfolgend die Katalysatoroberfläche untersucht werden. Hierzu wurde der Träger samt Titandioxid nach der Messung zunächst mit Aceton eluiert und 5μl manuell in das GC-MS injiziert. Für die Untersuchung der Eluate wurde folgendes Messprogramm verwendet:

Säule: HP5 30m
Trägergas: Helium
Flow: 2ml/min
Injektion: Splitless
Starttemperatur: 45°C für 3 min
Aufheizrate: 10K/min
Endtemperatur: 250°C für 36,5 min
Gesamtdauer: 60 min

Die Elutionsmessungen zeigten unterschiedliche Ergebnisse. Bei einer niedrigen Beladung und nachfolgendem vollständigem Abbau hat man im Falle des Solectro®-Alu-Mikromasche-Systems kaum nennenswerte Produkte gefunden. Im Falle des Tayca TKC304 auf dem Vlies wurden Bruchstücke von Polyethylenteraphthalat (PET) und von Polyamid (PA) gefunden. Da das Vlies aus Biko-Fasern mit PA-Kern und PET-Hülle besteht, ist davon auszugehen, dass hier der Träger selbst angegriffen wird. Nach der sehr starken Beladung mit Toluol, Heptan und 2-Propanol (Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration von 1500ppm) wurden auf dem Solectro®-Gitter eine Vielzahl von Reaktionsprodukten, welche aus der Oxidation der aufgegebenen VOCs stamen, beziehungsweise als Sekundärreaktionsprodukte des radikalischen Abbaus der VOCs identifiziert werden können, gefunden. In Tabelle 6 sind die wichtigsten nach diesem Versuch auf dem Katalysator gefundenen Substanzen zusammengestellt. Bei den meisten Substanzen kann deren Entstehung während des Abbaus erklärt werden. Das Benzol, das allerdings nur in einer extrem niedrigen Konzentration gefunden wurde, könnte zunächst aus einer Aufspaltung eines Toluol in zwei Radikale entstehen:



Durch das anschließende Eluieren mit Aceton könnte sich das Benzol-Radikal das fehlende Proton geholt haben. Um solche Abbaureaktionen genauer erklären zu können, sind weiterführende und wesentlich detailliertere Testreihen notwendig, welche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren.

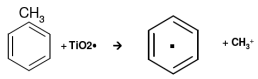
Ethylacetat	Produkt aus radikalischem Abbau von Alkanen und Alkoholen
Toluol	Beladungskomponente
Benzol	
Orthoameisensäuretriisobutylester	Kondensationsprodukt aus Propanol und aus Bruchstücken des Heptan
Benzylalkohol	Oxidationsprodukt des Toluol
2-Butoxyethylacetat	Entsteht aus radikalischen Abbauprodukten des Propanol und des Heptan
Benzosäure	Oxidationsprodukt des Toluol
1,6-Dimethyldodecan	Kondensationsprodukt aus zwei radikalisch reagierten Heptan-Molekülen

Tabelle 6: Gefundene Abbaukomponenten und Erläuterungen zu deren möglicher Entstehung während des Abbautestes.

5.3 Durchströmtest am Fraunhofer IBP

Die dargestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass ein funktionierender Photokatalysator aufgebaut werden konnte. Dieses System wurde beim Fraunhofer Institut für Bauphysik in Holzkirchen noch einmal abschließend getestet. Zweck dieser abschließenden Versuche war, mit einem realistischen Gemisch aus Substanzen, wie sie typischerweise in einem Neuwagen vorkommen, das katalytische System zu testen. Weiterhin sollte mit realistischen Konzentrationen gearbeitet und nach möglichen Abbauprodukten gesucht werden. Es wurde mit einer Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration von 8 ppm

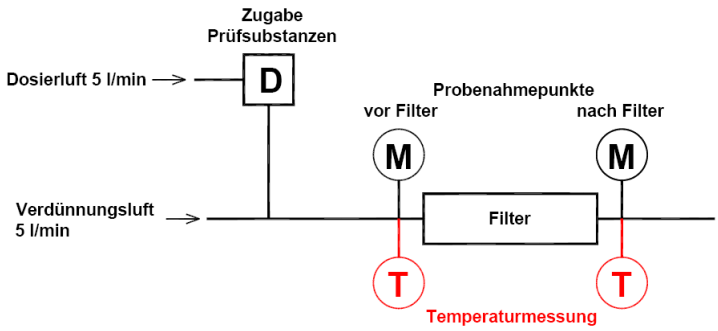


Abbildung 11: *Aufbau des IBP für den Test des 1-Lampen-Reaktors [6].*

gearbeitet. Der 1-Lampen-Reaktor wurde dabei mit einem Volumenstrom von 10 l/min durchströmt.

Es wurde somit die Abbaurate des Katalysators bei einmaliger direkter Durchströmung ermittelt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 11 dargestellt. In Tabelle 7 sind die verwendeten Substanzen, sowie ihre Massenanteile in der in den Versuchen eingesetzten Lösung [6] aufgelistet.

Substanz	CAS	Einwaage [mg]	Massenanteil [% Gesamtmasse]
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	13475-82-6	373,6	12,5
Styrol	100-42-5	600,9	20,1
m-Xylol	108-38-3	605,8	20,2
Octan	111-65-9	298,5	10,0
Butylacetat	123-86-4	153,4	5,1
1,3-Dimethylcyclohexan	591-21-9	150,3	5,0
2,5-Dimethyl-1,5-hexadien	627-58-7	148,9	5,0
2-Methylhexan	591-76-4	369,7	12,3
2-Butanon	78-93-3	145,0	4,8
Ethanol	64-17-5	150,8	5,0

Tabelle 7: Massenanteile der Prüfsubstanzen für den Durchströmtest [6].

Es hat sich über den Verlauf des Versuches eine Reduktion der Gesamtkohlenwasserstofkonzentration um 20% ergeben. Zu Beginn lag diese Effektivität bei knapp 30% . Die Abbaurate hat sich somit

Substanz	CAS	c (vor Filter) [µg/m³]	c(nach Filter) [µg/m³]	Geruchsschwelle [µg/m³]
Formaldehyd	50-00-0		175	200
Acetaldehyd	75-07-0		374	41
Ethanol	64-17-5	1052		
Aceton	67-64-1		95	
Propanal	123-38-6		29	20
Butanal	123-72-8		59	42
2-Butanon	78-93-3	1072	892	
2-Methylhexan	951-76-4	2875	2652	
2,5-Dimethyl-1,5-hexadien	627-58-7	1159	669	
1,3-Dimethylcyclohexan	591-21-9	931	855	
Octan	111-65-9	2422	2151	
Butylacetat	123-86-4	1171	489	30
m-Xylol	108-38-3	4537	3437	
Styrol	100-42-5	4532	1868	200
Benzaldehyd	100-52-7		194	600
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	13475-82-6	2062	1633	

Tabelle 8: Substanzkonzentration vor und nach 1-Lampen-Reaktor [6].

über den Verlauf des Experimentes abgeschwächt, was darauf hindeutet, dass ein Teil der Katalysatoroberfläche mit Abbauprodukten belegt wurde. Dies deckt sich mit dem Ergebnis der Elutionsversuche. Die Abbaurate bzw. Abscheideleistung des Photoreaktors lag am Ende des Versuches

bei $15\mu l/min$. Eine Auflistung der Substanzkonzentrationen vor und nach Filter ist in Tabelle 8 dargestellt. Wie sich zeigt, werden die Prüfsubstanzen deutlich unterschiedlich abgebaut. Gleichzeitig treten nach dem Filter neue Substanzen auf. Im Gegensatz zu den GC-MS-Messungen bei helsa-automotive findet man hier nun die Abbbauprodukte Acetaldehyd und Formaldehyd in der Gasphase. Von den Prüfsubstanzen wurde Ethanol komplett abgebaut. Ein deutlicher Abbau konnte bei 2,5-Dimethyl-1,5-Hexadien (-42 %), Butylacetat (-58 %) und Styrol (-59%) beobachtet werden. Ein Abbau kann vermutet werden für 2-Butanon (-17 %), m-Xylol (-24,2 %) und 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan (-20,8 %). Eine nur sehr geringe Abbauleistung zeigte der 1-Lampen-Reaktor bei 2-Methylhexan, 1,3-Dimethylcyclohexan und Oktan. Letzteres Ergebnis deckt sich wieder mit den Ergebnissen der PID-Messungen bei helsa-automotive.

5.4 Zusatzadsorber

Um kurzzeitig hohe Konzentrationen an Geruchs- oder Schadgasen abzupuffern, wurde der Einsatz eines Zusatzelementes mit Aktivkohle untersucht. Dieses Zusatzelement sollte die Eigenschaften haben, kurzzeitig hohe Konzentrationen an Kolenwasserstoffen zu binden und diese über die Laufzeit bei niedrigen Konzentrationen wieder in geringen Mengen abzugeben. Die geringen abgegebenen Mengen sollen dann von dem photokatalytischen System angebaut werden.
Um diese Eigenschaften zu erhalten, wurde als Adsorber eine Aktivkohle mit einem hohen Mesoporenanteil gewählt, wie sie normalerweise in der Tankentlüftung und auch der Lösemittelrückgewinnung eingesetzt wird. Sie besitzt eine aktive Oberfläche von 1500 m^2/g und wird aus Olivenkernen über eine Säureaktivierung hergestellt. Als Filterstruktur wurde eine Honigwabenstruktur gewählt. Diese stellt eine sehr große Adsorptionsfläche zur Verfügung und weist gleichzeitig einen sehr geringen Gegendruck auf. Eine solche Aktivkohlewabe mit einer Dicke von nur 5 mm, einem Durchmesser von 42 mm und einer Zelldichte von 200cpsi wurde in dem Laborreaktor (100 cm^3 Volumen) hinter der UV-Lampe angeordnet. Bei ausgeschalteter Lampe wurde insgesamt vier mal Toluol aufgegeben und der Abbau durch den Aktivkohlefilter beobachtet. Der Filter hat dabei insgesamt 6,8 mg an Toluol aufgenommen. Anschließend wurde die UV-Lampe eingeschaltet. Es zeigte sich aufgrund der Temperaturerhöhung durch die UV-Lampe sofort ein Desorptionseffekt. Nach kurzer Zeit stellte sich ein Gleichgewicht zwischen dem desorbierten Toluol und dem Abbau durch den Photokatalysator ein. Über einen Zeitraum von 9 Stunden konnte man einen leichten Abbau der Toluolkonzentration feststellen. Zwischenzeitlich ist ein Peak in der Toluolkonzentration aufgetreten. Hierbei handelte es sich offensichtlich um das Durchtreten der Massenübergangszone des zuvor adsorbierten Toluols. Hätte man den Filter vor der Lampe eingebaut, so wäre dieser Desorptionseffekt deutlich abgeschwächter gewesen.
Dieser Versuch zeigt, dass eine Kombination eines Zusatzadsorbers durchaus sinnvoll sein kann und dass schon geringe Mengen an Aktivkohle ausreichen, um nennenswerte Adsorptionspeaks abzupuffern. Allerdings wird ein solcher Aktivkohlefilter früher oder später immer in seiner Kapazität erschöpft sein, so dass der gewünschte Effekt immer nur im Neuzustand eintreten wird. Höhersiedende Substanzen werden auch auf einer grobporigen Kohle, wie sie in diesem Fall verwendet wurde,

langfristig Sorptionsplätze belegen und zur Alterung führen.

6 Test des ersten Prototypen

6.1 Abbau in 880-l-Box

Der erste Test eines großen Prototypen fand in der 880-L-Box bei helsa-automotive statt. Getestet wurde der 3-Lampen-Reaktor, der mit Aluminium-Minipleats, beschichtet mit dem TKC304, aus-

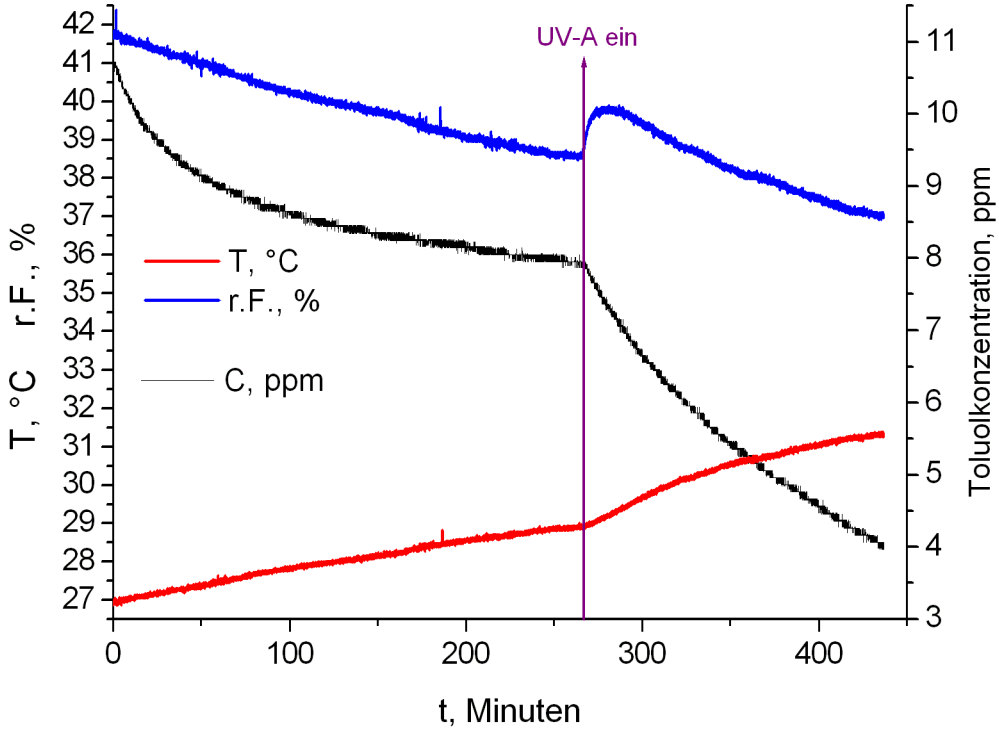


Abbildung 12: *Einregelphase sowie Abbauphase mit eingeschalteten Lampen des 3-Lampen-Reaktors mit Toluol als Testsubstanz.*

gestattet war (siehe Abbildung 4). Mit Hilfe eines Klimaanlagengebläses wurde Luft aus der Box angesaugt und durch den Photoreaktor wieder zurück in die Box geleitet. Der Volumenstrom wurde auf 10 l/min eingestellt. Getestet wurde sowohl mit Toluol als auch mit Acetaldehyd. In Abbildung 12 ist das Diagramm für die Einregelphase als auch die Abbaukurve für Toluol dargestellt. Wie zu erkennen ist, dauert es realtiv lange, bis sich eine konstante Toluolkonzentration in der Box einstellt. Bei der dargestellten Messung musste mehr als 4 Stunden gewartet werden, bevor die Lampen eingeschaltet werden konnten. Ein entscheidender Nachteil dieses Versuchsaufbaues war die Verwendung des Klimaanlagengebläses, das zu einer Temperaturerhöhung von 2°C über die 4 Stunden Einregelphase geführt hat. Durch das Einschalten der UV-Lampen wurde die Temperatur in der Box noch einmal um weitere 2°C angehoben. Dies ist auf die sehr hohe Wärmeabgabe der UV-Lampen zurückzuführen.

Ansonsten zeigt sich der erwartet gute Abbau des Toluols über einen Zeitraum von 3 Stunden.

Im weiteren Verlauf der Messungen hat sich gezeigt, dass das Toluol an den Wänden der 880-L-Box adsorbiert und durch die Temperaturerhöhung bedingt durch die UV-Lampen wieder undefiniert desorbiert. Messungen ohne Katalysator haben gezeigt, dass durch die Erwärmung nach Einschalten der Lampen der Toluolwert stets noch einmal angestiegen ist. Dieser Anstieg fiel mit zunehmender Anzahl von Versuchen immer stärker aus, so dass keine reproduzierbare Messunge mehr möglich war. Es wurde deswegen beschlossen, den 4-Lampen-Prototypen nicht mehr in dieser Box, sondern direkt am Fraunhofer Institut in der 1 m^3-Box zu vermessen.

6.2 Abbau in 1m^3-Box am Frauhofer IBP

Auf Basis der Ergebnisse des 3-Lampen-Reaktors wurde der verbesserte 4-Lampen-Reaktor ausgelegt (siehe Kapaitel 4.2, Abbildung 4). Als Katalysator wurde in diesem Fall ein Aluminium-Streckgitter beschichtet mit Hilfe des Solectro®-Verfahrens eingesetzt. Dieser Photoreaktor wurde mit einem eigenen Querstromlüfter ausgestattet, der im Gegensatz zu dem Klimaanlagengebläse keine Abwärme produzierte. Der Prüfaufbau für den Test in der 1 m^3 Emissionsprüfkammer beim Fraunhofer Institut für Bauphysik ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt.

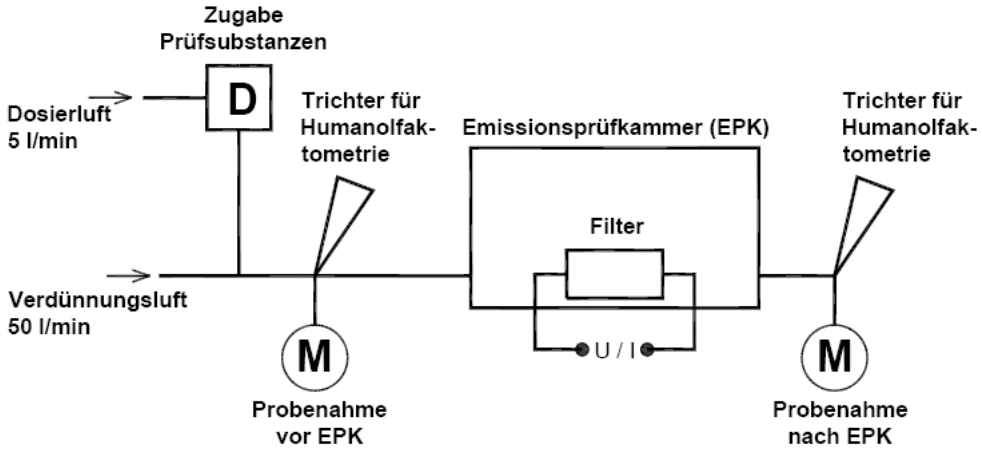


Abbildung 13: *Aufbau des IBP für den Test des 4-Lampen-Reaktors [6].*

Im Gegensatz zu den Versuchen in der 880-L-Box bei helsa-automotive wurde hier die Prüfkammer während des Versuches dynamisch durchströmt. Es wurden zwei Versuche durchgeführt, einmal mit einer Luftwechselrate von 3,3 pro Stunde und einmal von 0,5 pro Stunde. 3,3 h^{-1} entspricht einem gut belüfteten parkenden Fahrzeug, bei dem z.B. die Scheiben einen Spalt breit geöffnet sind. Eine Luftwechselrate von 0,5 h^{-1} entspricht einem geparkten und vollständig geschlossenen Fahrzeug. Im Falle von 3,3 h^{-1} ergab sich für den Gesamtkohlenwasserstoffgehalt vor der Prüfkammer ein Wert von 8,17 ppm und nach der Prüfkammer wurden 7,40 ppm gemessen. Hieraus ergibt sich die Filtereffektivität 9,5 %. Bei der niedrigen Luftwechselrate von 0,5 h^{-1} wurde vor der Kammer ein

Ausgangswert von 11,75 ppm und nach der Kammer ein Wert von 6,7 ppm gemessen, was einer Effizienz von 43 % entspricht. Die entsprechenden Abbauraten bzw. Abscheideleistungen wurden wie folgt errechnet:

$$3{,}3\ \mathrm{h}^{-1}\text{: } 41{,}7\ \mu l/min$$
$$0{,}5\ \mathrm{h}^{-1}\text{: } 46{,}4\ \mu l/min$$

Die Zusammensetzung des Substanzgemisches am Eingang der Prüfkammer entsprach wieder derjenigen, die auch bei dem Durchströmtest des 1-Lampen-Reaktors verwendet wurde (siehe Tabelle 7). Die Konzentrationen, die nach der Prüfkammer bei 3,3 h^{-1} gemessen wurden, sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Substanz	CAS	c (vor EPK) [µg/m³]	c(nach EPK) [µg/m³]	Geruchsschwelle [µg/m³]
Formaldehyd	50-00-0		145	200
Acetaldehyd	75-07-0		170	41
Ethanol	64-17-5	964		
Aceton	67-64-1		13	
Propanal	123-38-6		13	20
Butanal	123-72-8		28	42
2-Butanon	78-93-3	1184	1114	
2-Methylhexan	951-76-4	2746	2724	
2,5-Dimethyl-1,5-hexadien	627-58-7	1107	910	
1,3-Dimethylcyclohexan	591-21-9	870	881	
Octan	111-65-9	2306	2286	
Butylacetat	123-86-4	1105	702	30
m-Xylol	108-38-3	4143	3819	
Styrol	100-42-5	4147	2549	200
Benzaldehyd	100-52-7		227	600
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	13475-82-6	2185	2138	

Tabelle 9: Substanzkonzentration vor und nach der Emissionsprüfkammer mit dem 4-Lampen-Reaktor [6]. Luftwechselrate: 3,3 h^{-1}

Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei dem 1-Lampen-Reaktor. Das Fraunhofer Institut hat den beobachteten Abbau in insgesamt 4 Kategorien eingeteilt [6], welche nachfolgend aufgeführt sind.

Kategorie 1: Kein signifikanter Abbau, Reduzierung der Substanzkonzentration durch den Filter von ca. 10 % oder weniger.
Trifft zu auf 2-Butanon , 2-Methylhexan, 1,3-Dimethylcyclohexan, Octan, m-Xylol und 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan (längerkettige, geringverzweigte Alkane mit wenigen reaktiven Zentren, Ketone, Alkylaromaten, stark verzweigte Alkane)

Kategorie 2: Abbau kann vermutet werden, Reduzierung der Substanzkonzentration durch den Filter zwischen ca. 10 % und 20 %.
Trifft zu auf, 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (verzweigte Alkene)

Kategorie 3: Deutlicher Abbau, Reduzierung der Substanzkonzentration durch den Filter zwischen ca. 20 % und 90 %.
Trifft zu auf, Butylacetat und Styrol (Ester, Alkenylaromaten)

Kategorie 4: Vollständiger Abbau, Reduzierung der Substanzkonzentration durch den Filter um 90 % oder mehr.
Trifft zu auf Ethanol (niedermolekulare Alkohole)

Zur Beurteilung der Auswirkung des Filters auf den Gesamtgeruchseindruck wurden die humansensorischen Parameter empfundene Luftqualität, Geruchsintensität und hedonische Geruchswirkung durch ein 15 Personen umfassendes Panel bestimmt. Die Beprobung erfolgte vor und nach der Prüfkammer jeweils mit und ohne Zudosierung der Prüfsubstanzen. Hier zeigte sich, dass die Starter für die Lampen selbst einen Eigengeruch entwickelten, was dazu führte, dass der Filter selbst als Geruchsquelle eingestuft wurde. Dieser Effekt hat leider die gesamte olfaktometrische Bewertung negativ beeinflusst.

Bei Zugabe von Prüfsubstanzen unterschieden sich die humanolfaktorischen Bewertungen vor und nach der Prüfkammer unter Berücksichtigung der zu erwartenden Messunsicherheit nicht. An beiden Messpunkten wurde der Geruch als stark und unangenehm empfunden [6]. Mehrere Probanden gaben jedoch an, dass der Geruch vor der Prüfkammer etwas lösemittelartig empfunden wurde, während nach der Prüfkammer ein eher fettig-frischer und plastikartiger Geruch wahrzunehmen war [6]. Der Geruchseindruck vor der Prüfkammer wurde vermutlich hauptsächlich durch die Prüfsubstanzen Styrol und Butylacetat getragen, während die fettig-frische Note nach der Prüfkammer auf die Wahrnehmung von Aldehyden hindeutet, was sehr gut mit den chemisch-analytischen Messungen korreliert. Die plastikartige Note nach der Prüfkammer ist vermutlich der Eigengeruch, der durch die Starter hervorgerufen wurde.

7 Zusammenfassung

Die systematischen Untersuchungen an dem 1-Lampen-Reaktor sowohl mit dem PID als auch dem GC-MS-System haben gezeigt, dass das entwickelte photokatalytische Filtersystem eine Reihe von Prüfsubstanzen in einem Zeitintervall von einer halben bis drei Stunden vollständig abbaut. Es wurde bewiesen, dass mit konventionellen Mitteln nur eine sehr beschränkte Menge an ausleuchtbarar Katalysatoroberfläche pro Volumen untergebracht werden kann. Weiterhin hat es sich als unvorteilhaft erwiesen, ein organisches Material wie ein Vlies als Katalysatorträger zu verwenden, da dieses selbst durch den photokatalytischen Prozess über die Zeit abgebaut wird. Durch die Verwendung des am ITUC neu entwickelten Materials, bei dem mit dem Solectro®-Prozess photokatalytisch aktives Titandioxid direkt auf Aluminium aufgebracht werden kann, konnte das Oberflächen/Volumen-Verhältnis deutlich verbessert werden. Dieser Vorteil gegenüber den konventionellen Katalysatoren zeigt sich in der Tatsache, dass mit einer geringeren plissierten Fläche gleich gute bzw. bessere Abbauraten erzielt

werden können.

Ein Zusatzadsorber kann so gestaltet werden, dass er quasi nur als Zwischenpuffer für hohe Kohlenwasserstoffkonzentrationen dient. Hierzu muss eine grobporige Aktivkohle und eine möglichst offene Filterstruktur gewählt werden. Allerdings zeigen Aktivkohlen bei höhersiedenden Substanzen Alterungseffekte, so dass der Puffereffekt über die Laufzeit abnehmen wird. Ein teurer Austausch-Aktivkohlefilter würde jedoch nicht in das Konzept dieses Luftreinigungsverfahrens passen.

Die Untersuchungen mit Hilfe des GC-MS-Systems haben die Ergebnisse der Messungen mit dem PID bestätigt. Leider war die verwendete GC-Säule nicht dazu geeignet, die Stoffe Acetaldehyd und Formaldehyd zu messen, sonst hätte man schon in dieser Phase des Projektes das Entstehen dieser Abbauprodukte beobachtet. Die Untersuchung der Katalysatoren zeigte, dass eine Reihe von Zwischenprodukten entstehen, die jedoch nur auf der Katalysatoroberfläche und nicht in der Gasphase gefunden wurden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an dem 1-Lampen-Reaktor haben eine sehr gute Korrelation zu den Ergebnissen bei helsa-automotive gezeigt. Im direkten Durchströmtest hat man bei helsa-automotive für Toluol eine Effizienz von 10% und für Acetaldehyd eine von 15% bei 5 l/min gefunden. Beim Fraunhofer Institut wurde für das spezielle Gasgemisch eine Effizienz von 20% ermittelt. Das IBP hat schließlich die Substanzen Acetaldehyd und Formaldehyd in der Gasphase gefunden. Für einige Substanzen vermutet das IBP lediglich einen photokatalytischen Abbau, Messungen bei helsa-automotive haben aber am Beispiel des Oktan gezeigt, dass dieser tatsächlich stattfindet.

Für den 4-Lampen-Reaktor hat man am IBP bei einer Luftwechselrate von 3,3 h^{-1} eine Effizienz von 9,5% und für 0,5 h^{-1} eine Effizienz von 43% gefunden. Analog zu den Versuchen im kleinen Reaktor wurden auch hier Aldehyde als Abbauprodukte in der Gasphase gefunden. Die zusätzliche humanolfaktometrische Untersuchung hat gezeigt, dass hier tatsächlich zunächst eine Geruchsumwandlung statfindet; der ursprünglich aromatische Geruch des Styrol geht in den fettig-frischen Geruch des Acetaldehyd über. Eine tatsächliche Geruchsminderung konnte nicht festgestellt werden. Allerdings wurden diese Untersuchungen durch die Tatsache behindert, dass die Starter der Lampen einen Eigengeruch entwickeln. Dies war bei helsa-automotive nicht aufgefallen, da sich die Starter stets außerhalb der Prüfkammer befunden hatten.

Im persönlichen Gespräch mit Herrn Mair vom IBP, der diese Untersuchungen durchgeführt hat, wurde von diesem die sehr gute Umsetzrate des Systems gewürdigt. Als Schwachpunkte sind aus heutiger Sicht die hohe Wärmeentwicklung der verwendeten UV-Lampen sowie das Entstehen der Aldehyde als Zwischenprodukte zu sehen. Das Entstehen von Form- und Acetaldehyd kann durch eine weitere Optimierung des Photoreaktors sehr wahrscheinlich weiter reduziert werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich Acetaldehyd am schnellsten abbauen lässt. Hier muss die

Weglänge, die das Gas durch den Reaktor nimmt, deutlich verlängert werden, damit das entstehende Aldehyd gleichzeitig im hinteren Teil des Reaktors wieder abgebaut wird. Bei den UV-Lampen muss man die Entwicklungen auf dem Markt beobachten. Da gibt es einerseits positive Ansätz bei der LED-Technologie (siehe hierzu den Teilbericht des ITUC) und andererseites die Planon-Technologie von Osram, mit deren Hilfe man den Bauraum deutlich reduzieren könnte.

Die in der letzten Phase des Projektes durchgeführte Ökobilanzierung hat gezeigt, dass ein photokatalytisches System im Vergleich zu den heutigen in Serie laufenden Aktivkohle-Wechselfiltern ökologisch nachteilig ist. Dies liegt im Wesentlichen an den hohen Betriebskosten als auch an den hohen Herstellungskosten des Systems. Hier wird es erst eine Wende geben, wenn UV-A-Quellen verfügbar sind, die deutlich weniger Abwärme produziern und dadurch mit wesentlich geringerem Energieaufwand betrieben werden können.

Insgesamt sind unsere Entwicklungen als erfolgreich zu bewerten. Es wurde ein System geschaffen, das ohne Zusatzadsorber deutlich messbare Effizienzen gegenüber Kohlenwasserstoffen aufweist und dadurch gegenüber den heute im Stand der Technik bekannten Systemen einen großen Schritt voraus ist. Aufgrund des nicht unbeträchtlichen Energieaufwandes (140 W für 4-Lampen-System) weist es aktuell für den Einsatz im PkW noch einen ökologischen Nachteil im Vergleich zu den heutigen Wechselfiltern auf. Jedoch wird es durch gezielte Weiterentwicklung der Lampentechnologie in der Zukunft eine echte Alternative in diesem Anwendungsbereich darstellen.

Dr. Thomas Wolff
helsa-automotive GmbH & Co KG

Literatur

[1] Autotest Global 2000, „Schadstoffbelastung in Neuwagen“ September 2005

[2] A. V. Vorontsov, E.N. Savinov, G.B. Barannik, V.N. Troitsky, V.N. Parmo *Catalysis Today* (1997) **39** 207-218

[3] José Peral, Xavier Domènech, David F. Ollis *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (1997) **70**, 118-140

[4] Paul Chin, Lao P. Yang, David F. Ollis *Journal of Catalysis* (2006) **237** 29-37

[5] Photo-Deodorizing Air Purifier, Toyoda Gosei Co. Ltd., *SAE-paper* **2002-01-0509**

[6] Ergebnisbericht Fraunhofer Institut für Bauphysik, **31.05.2007**