

Herstellung, Charakterisierung und Einsatz katalytisch aktiver Membranen für Dreiphasenreaktionen

Katalytischer Diffusor und durchströmter, mikrostrukturierter Membrankatalysator im Vergleich

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Martin Georg Reif

Erlangen 2004

Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 30. April 2004
Tag der Promotion: 12. Juli 2004
Dekan: Prof. Dr. A. Winnacker
Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. R. Dittmeyer
Prof. Dr. R. Schomäcker

Die vorliegende Arbeit entstand am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e. V. in Frankfurt am Main unter Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Dittmeyer in der Zeit von Januar 2000 bis März 2003.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Dittmeyer möchte ich mich besonders für die sehr gute Betreuung meiner Arbeit bedanken und dafür, dass er mich stets gefördert und gefordert hat. Durch seine zahlreichen Anregungen und Hinweise in gemeinsamen Diskussionen sind viele Ergebnisse dieser Arbeit erst möglich geworden.

Herrn Prof. Dr. G. Emig danke ich recht herzlich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. R. Schomäcker möchte ich meinen besonderen Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens aussprechen.

Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Meinen Kolleginnen und Kollegen in der Arbeitsgruppe Technische Chemie, namentlich M. Boder, A. Davison, M. Hanebuth, V. Höllein, Y. Huang, T. Löffler, I. Sellien und K. Svajda, danke ich für die effektive Zusammenarbeit in vielen Bereichen, für zahlreiche, anregende Diskussionen und für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Den Herren M. Jusek und W. Rüth danke ich für die Unterstützung bei vielen analytischen und praktischen Problemen. Durch ihren Erfahrungsreichtum und eine Vielzahl kreativer Ideen trugen sie entscheidend zur Umsetzung dieser Arbeit bei.

Allen anderen Mitarbeitern des Karl-Winnacker-Instituts, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei es durch anregende Diskussionen oder praktische Unterstützung, spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus.

Schließlich möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung bedanken. Diese Arbeit wurde von der DECHEMA e.V. und vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen – Otto von Guericke e. V. (AiF) unter der Projektnummer AiF-12413 N gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1	ÜBERBLICK & ZUSAMMENFASSUNG	1
2	ANORGANISCHE MEMBRANEN UND MEMBRANREAKTOREN.....	7
2.1	Anorganische Membranen und deren Herstellung.....	7
2.2	Kombination von Reaktor und Membran	9
3	WASSERKREISLAUF, STICKSTOFFKREISLAUF & NITRATPROBLEMATIK	17
3.1	Wasser – Quelle des Lebens	17
3.2	Kreislauf des Wassers	17
3.2.1	Trinkwasseraufbereitung	18
3.2.2	Nutzung von Trinkwasser.....	22
3.2.3	Abwasserreinigung in Kläranlagen.....	22
3.3	Globaler Kreislauf des Stickstoffs	25
3.4	Nitratproblematik und Toxizität des Nitrats	28
3.5	Trinkwasserverordnung	29
4	VERFAHREN ZUR NITRATENTFERNUNG & KATALYTISCHE NITRATREDUKTION	33
4.1	Nitratentfernungsverfahren – Stand der Technik.....	33
4.1.1	Physikalisch-chemische Verfahren.....	33
4.1.2	Biologische Denitrifikation	34
4.2	Weitere Nitratentfernungsverfahren in der Literatur	35
4.3	Wasserwirtschaftliche Maßnahmen	39
4.4	Maßnahmen zur langfristigen Nitratreduzierung.....	40
4.5	Katalytische Nitrat- und Nitritreduktion	41
4.5.1	Reaktion und Katalysator [65-96]	41
4.5.2	Katalysatorformen für den technischen Einsatz	46
4.5.3	Langzeitstabilitätsprobleme der katalytischen Nitratreduktion	50
5	EINSATZ KERAMISCHER MEMBRANEN ALS KATALYTISCHER DIFFUSOR.....	53
5.1	Verwendung von asymmetrischen, keramischen Membranen für Hydrierreaktionen	53
5.2	Membranaufbau	54
5.3	Katalytischer Diffusor – Besonderheiten und Vorteile.....	55

6	BESCHICHTUNG KERAMISCHER MEMBRANEN MIT KATALYTISCH AKTIVEN METALLEN.....	59
6.1	Probleme bei der Beschichtung keramischer Membranen.....	59
6.2	CVD-Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von Palladium.....	63
6.2.1	Beschreibung des Verfahrensprinzips	63
6.2.2	Chemische Gasphasenabscheidung von Palladium auf keramischen Membranen	64
6.2.3	Steuerung des Abscheideortes und der Eindringtiefe in eine poröse keramische Struktur	66
6.2.4	Palladiumabscheidung auf reaktiven Materialien.....	69
6.2.5	Herstellung von dichten Palladium-Membranen	70
6.3	Zinn-Abscheidung durch kontrollierte Oberflächenreaktion.....	72
7	CHARAKTERISIERUNG VON MEMBRAN UND BESCHICHTUNG.....	75
7.1	Durchflussporometrie.....	75
7.2	Röntgendiffraktometrie	81
7.3	CO-Pulschemisorption	85
7.4	Rasterelektronenmikroskopie.....	87
7.5	Transmissionselektronenmikroskopie.....	88
7.6	Elektronenstrahl-Mikroanalyse	94
8	REAKTORAUFBAU UND ANALYTIK.....	99
9	NITRITREDUKTION MIT DEM KATALYTISCHEN DIFFUSOR	103
9.1	Abhängigkeit der katalytischen Nitritreduktion vom pH-Wert	108
9.2	Zudosierung von CO ₂ zur Abpufferung der entstehenden Hydroxidionen.....	111
9.3	Einfluss des H ₂ :CO ₂ -Verhältnisses auf die Reaktion.....	113
9.4	Abhängigkeit vom Deckschichtmaterial und der Porengröße	117
9.5	Stoffübergang der gasförmigen Reaktanden H ₂ und CO ₂	119
9.6	Dosierung der gasförmigen Reaktanden über die Flüssigphase	124
9.7	Temperaturabhängigkeit der katalytischen Nitritreduktion	126
9.8	Vergleich von katalytischer Membran und Pulverkatalysator	128
9.9	Kinetik & Stofftransport – Abschätzung der Konzentrationsprofile in der Membran	133
9.10	Steuerung der Aktivität durch den Gasdruck in der Membran	143
9.11	Abhängigkeit der Nitritreduktion von der Pd-Clustergröße.....	146
9.12	Nitritreduktion im kontinuierlich betriebenen Rührkessel.....	147
9.13	Änderung der katalytischen Aktivität bei längerer Betriebszeit	149
9.14	Nitritreduktion mit "realem" Wasser	150
9.15	Abbau der Zwischenprodukte NO und N ₂ O	152

9.16 Rückoxidation von Nitrit bzw. Ammonium zu Nitrat	155
10 DURCHSTRÖMTER, MIKROSTRUKTURIERTER MEMBRANKATALYSATOR.....	157
10.1 Besonderheiten und Vorteile des <i>Forced Through Flow</i> -Konzepts	157
10.2 Nitritreduktion – <i>Forced Through Flow</i> und <i>katalytischer Diffusor</i> im Vergleich .	160
11 NITRATREDUKTION MIT KATALYTISCH AKTIVEN MEMBRANEN.....	163
11.1 Vorstellungen zum Reaktionsablauf	163
11.2 Katalytische Nitratreduktion – Einfluss der Präparation	165
11.3 pH-Wert-Abhängigkeit der katalytischen Nitratreduktion.....	166
11.4 Abhängigkeit der Nitratreduktion vom $H_2:CO_2$ -Verhältnis.....	168
11.5 Nitratreduktion mit dem durchströmten Membrankatalysator.....	169
12 DEHALOGENIERUNG HALOGENIERTER KOHLENWASSERSTOFFE	173
12.1 Ursache für CKW im Grundwasser und deren Problematik.....	173
12.2 Grenzwerte für organische Chlorverbindungen in der Trinkwasserverordnung.....	174
12.3 Entfernung von halogenierten CKW aus Boden und Grundwasser – Stand der Technik.....	175
12.4 Reduktive Dehalogenierung von CKW	178
12.5 Deaktivierung von Palladium-Katalysatoren durch Schwefelverbindungen	179
12.6 Reduktive Dechlorierung an katalytisch aktiven Membranen	180
12.7 Reduktive Dechlorierung – Katalytischer Diffusor & <i>Forced Through Flow</i> im Vergleich.....	183
13 SYNTHESE VON WASSERSTOFFPEROXID.....	189
13.1 Verwendung von Wasserstoffperoxid.....	189
13.2 Industrielle Herstellung von H_2O_2	189
13.3 H_2O_2 -Direktsynthese aus den Elementen.....	192
13.4 Herstellung von Propylenoxid	196
13.5 Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid mit H_2O_2	197
13.6 H_2O_2 -Direktsynthese mit katalytisch aktiven Membranen	200
13.6.1 Herstellung eines Furanharzes.....	200
13.6.2 Aufbringen von hydrophoben Kohlenstoffschichten auf keramischen Membranen & Pd-Abscheidung	202
13.6.3 H_2O_2 - Synthese-Experimente	203
14 TECHNISCHES MODUL-DESIGN FÜR KATALYTISCHE MEMBRANEN.....	207
SYMBOLVERZEICHNIS.....	211
LITERATURVERZEICHNIS	213

1 Überblick & Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Herstellung, Charakterisierung und den Einsatz keramischer, katalytisch aktiver Membranen für Dreiphasenreaktionen. Dabei erfolgt ein Vergleich der beiden Membranreaktor-Konzepte *katalytischer Diffusor* und *durchströmter, mikrostrukturierter Membrankatalysator*. Die Anwendung dieser beiden Konzepte wird anhand der katalytischen Nitrit- und Nitratreduktion, der Dechlorierung chlorierter Kohlenwasserstoffe und der H_2O_2 -Direktsynthese aus den Elementen diskutiert.

Zunächst erfolgt ein kurzer Überblick über die Herstellung anorganischer Membranen und deren Kombination mit katalysierten Reaktionen in Membranreaktoren.

Als Reaktionen wurden nicht beliebige Testreaktionen gewählt, sondern Reaktionen von technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Besonders ausführlich erfolgte die Untersuchung der katalytischen Reduktion von Nitrit und Nitrat. Nitrat kommt vor allem in Gebieten mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung in hohen Konzentrationen im Grundwasser vor. Trinkwasser wird in Deutschland zum größten Teil aus Grundwasser gewonnen und hohe Nitratkonzentrationen im Trinkwasser bergen gesundheitliche Risiken für den Menschen. In der vorliegenden Arbeit wird daher auf den Kreislauf des Wassers einschließlich Wassergewinnung und Wasseraufbereitung, auf den Stickstoffkreislauf sowie der Nitratproblematik eingegangen. Es wird detailliert erläutert wie es zu steigenden Nitratgehalten im Grundwasser kommt und worin die Gefahr hoher Konzentrationen im Trinkwasser liegt. Herkömmliche Verfahren sind für die Nitrat- und Nitritentfernung nur bedingt geeignet. Die katalytische Reduktion stellt eine Alternative zu diesen Verfahren dar. Der Stand der Technik und der Literatur bezüglich der Vielzahl von Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser wird hier ausführlich geschildert. Der Literaturstand zur katalytischen Nitratreduktion mit Vorteilen und Problemen des Verfahrens wird ebenfalls im Detail erläutert.

Zur Herstellung katalytisch aktiver Membranen wurde ein neuartiges CVD-Verfahren zur Abscheidung von Palladium in poröse, keramische Strukturen entwickelt, das entscheidende Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren aufweist. So kommt das neue Verfahren mit einem sehr geringem apparativen Aufwand aus und erreicht bei hoher Abscheideeffizienz hohe Dispersionsgrade des Metalls und eine besonders gute Haftung der katalytisch aktiven Metallpartikel auch auf inerten keramischen Materialien mit geringer spezifischer innerer Oberfläche. Ein weiteres, wesentliches Merkmal des neuen Verfahrens ist die Möglichkeit, die Abscheidung hinsichtlich Ort und Intensität bzw. Eindringtiefe in poröse Strukturen gezielt zu steuern. Darüber hinaus ist eine zuverlässige Präparationsmethode für bimetallische Palladium-Zinn-Katalysatoren in Membranform ausgearbeitet worden, die auf einer kontrollierten Oberflächenreaktion von Tetrabutylzinn mit an Palladium aktiviertem Wasserstoff

beruht und zur Abscheidung von Zinn ausschließlich in unmittelbarer Nachbarschaft vorhandenen Palladiums führt. Der kombinierte Einsatz der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) zur Abscheidung von Palladium und der kontrollierten Oberflächenreaktion (CSR) zur Abscheidung von Zinn stellt eine geeignete Methode dar, ein aktives und selektives bimetalliches Katalysatorsystem für die Nitratreduktion zu erhalten.

Die Charakterisierung der so hergestellten katalytisch aktiven Membranen erfolgte mit Hilfe der Durchflussporometrie, Röntgenpulverdiffraktometrie, CO-Puls-Chemisorption, Elektronenstrahl-Mikroanalyse sowie durch REM- und insbesondere TEM-Aufnahmen. Bei der Beschichtung der Membranen mit Palladium ist ein kleiner Durchmesser der Palladiumcluster erwünscht, um eine hohe Metalloberfläche für die Reaktion zur Verfügung zu stellen. Mit Hilfe der beschriebenen CVD-Methode ist es möglich, kleine Palladiumcluster zwischen 5 und 15 nm zu erzeugen. Durch Messung der Verteilung der katalytischen Metalle mittels Elektronenstrahlmikroanalyse konnte zudem gezeigt werden, dass bei der Beschichtung der porösen Deckschicht kaum Konzentrationsgradienten nach innen hin auftreten.

Beim Konzept des *katalytischen Diffusors* übernimmt die asymmetrische Membran nicht nur die Aufgabe der Katalysatorfixierung, sondern auch die Funktion einer gezielten Dosierung von Wasserstoff. Dies erlaubt eine Steuerung der katalytischen Aktivität sowie eine vereinfachte Verfahrensgestaltung. Der zur Reaktion benötigte Wasserstoff wird dabei über den grobporösen Träger an die katalytisch aktiven Komponenten in der feinporösen Deckschicht der Membran herangeführt. Die Flüssigphase mit den zu reduzierenden Reaktanden befindet sich auf der Katalysatorseite der Membran und wird aufgrund der Kapillarkräfte in die Porenstruktur der katalytisch aktiven Schicht eingesaugt. Wasserstoff geht an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit in Lösung und diffundiert zu den aktiven Zentren, an denen die Umsetzung der Reaktanden erfolgt. Die Fixierung des Katalysators ausschließlich in einer dünnen, porösen Schicht ermöglicht kurze Diffusionswege und damit eine verringerte Stofftransportlimitierung. Zudem entfällt die bei feindispersen Pulverkatalysatoren auftretende Abtrennproblematik. Der katalytische Diffusor kann daher auch problemlos im kontinuierlichen Betrieb eingesetzt werden.

Nitrit ist ein Zwischenprodukt bei der katalytischen Nitratreduktion zu Stickstoff. An monometallischen Palladium-Membrankatalysatoren erfolgte zunächst die Untersuchung des Nitritabbaus unter Ermittlung der wesentlichen Einflüsse der Betriebsbedingungen. Die Membranen wurden somit zunächst detailliert an einem einfacheren System, basierend auf nur *einer* katalytischen Komponente (Palladium) untersucht. Dadurch konnten Effekte ausgeschlossen werden, die von einer uneinheitlichen Zusammensetzung verschiedener bimetallicher Partikel herrühren.

Zunächst wurde die pH-Abhängigkeit der Reaktion genauer betrachtet. Sowohl Aktivität als auch Stickstoff-Selektivität zeigen bei der katalytischen Reduktion von Nitrit eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert. Beide nehmen mit niedrigerem pH-Wert zu. Simulationsrechnungen zur Abschätzung der Konzentrationsprofile in der katalytischen Schicht der

Membran konnten zeigen, dass sich bei der Nitritreduktion mit dem katalytischen Diffusor nur sehr geringe Konzentrationsgradienten ausbilden. Allerdings führt bereits ein geringer Gradient der Hydroxidionen-Konzentration zu einem deutlichen Anstieg des pH-Werts in der porösen, katalytischen Deckschicht der Membran. Dies resultiert beim katalytischen Diffusor in einer verringerten Aktivität und einer vermehrten Ammoniumbildung.

Um pH-Gradienten innerhalb der Membranschicht zu vermeiden, wurde dem Wasserstoff in der Membran Kohlendioxid zugemischt. Es konnte gezeigt werden, dass die bei der Reaktion entstehenden Hydroxidionen durch die hierbei entstehende Kohlensäure effektiv abgepuffert werden können. Dieser Effekt bewirkt eine Verbesserung der Selektivität zu Stickstoff. Mit zunehmendem Anteil an Kohlendioxid wird die unerwünschte Ammoniumbildung immer weiter unterdrückt. Die katalytische Aktivität der Membranen nimmt zunächst mit zunehmendem Kohlendioxidanteil zu bis nicht mehr genügend Wasserstoff zur Verfügung steht und die Reaktionsgeschwindigkeit wieder abnimmt.

Weitere Einflüsse, wie die Abhängigkeit der Aktivität vom Gasdruck in der Membran, die Größe der Metallcluster, die Standzeit der Membran, der Einsatz der Membranen bei Verwendung von mit Nitrit versetztem Leitungswasser ("Realwasserexperiment"), etc. wurden ebenfalls untersucht.

Versuche zum Abbau der Zwischenprodukte Stickstoffmonoxid (NO) und Lachgas (N₂O) mit dem katalytischen Diffusor zeigten, dass NO zu den Endprodukten Stickstoff und Ammonium reduziert wird. Die Reduktion von Lachgas liefert kein Ammonium, sondern nur Stickstoff, da dort das Stickstoffmolekül N₂ schon vorgebildet vorliegt und bei der Reduktion nur das Sauerstoffatom aus dem N₂O entfernt werden muss. Diese Ergebnisse bekräftigen die Richtigkeit des in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionsschemas.

Neben dem Einsatz asymmetrischer, katalytisch aktiver Membranen als *katalytischer Diffusor* wurde das Konzept des *durchströmten, mikrostrukturierten Membrankatalysators* untersucht, das hier auch *Forced Through Flow*-Konzept genannt wird. Bei diesem wird das Reaktionsgemisch durch einen mit den katalytischen Komponenten beschichteten porösen, keramischen Träger gepumpt, wodurch Stofftransporteffekte eliminiert werden können und eine sehr kurze Kontaktzeit am Katalysator ermöglicht wird. Das Forced Through Flow-Konzept zeigt gegenüber dem katalytischen Diffusor Aktivitäts- und Selektivitätsvorteile, unter bestimmten Bedingungen aber auch eine gewisse Verstopfungsneigung und generell einen höheren Energiebedarf.

Die Reduktion von Nitrat an bimetallicen Palladium-Zinn-Membranen wurde ebenfalls studiert und die wichtigsten Einflussfaktoren bestimmt. Die Ergebnisse der mittels CVD/CSR-Technik hergestellten Membranen bei der Nitratreduktion belegen, dass diese in der Lage sind, Nitrat mit guter Selektivität zu Stickstoff zu reduzieren. Für eine technische Anwendung zur Trinkwasseraufbereitung ist die erzielte Stickstoff-Selektivität allerdings nicht ausreichend, da der Ammonium-Grenzwert von 0.5 mg/L bei hohen Nitrat-Umsatz-

graden nicht eingehalten werden kann. Auch aus der Literatur ist bislang kein für ein kontinuierliches Verfahren geeignetes Katalysatorsystem bekannt, das auf Dauer in der Lage ist, die Ammoniumbildung weit genug zurückzudrängen, um auch bei hoher Nitrat-Ausgangskonzentration und hohem Umsatzgrad den Grenzwert für Ammonium einzuhalten.

Weiterhin wurden beide Membranreaktorarten für die Dechlorierung chlorierter Kohlenwasserstoffe (CKW) eingesetzt. CKWs können an Altstandorten als Kontamination im Grundwasser vorkommen. Aufgrund ihrer Toxizität sind die CKWs kaum biologisch abbaubar. Durch die reduktive Dechlorierung mit Wasserstoff an Palladium-Katalysatoren können sie allerdings in leicht abbaubare Kohlenwasserstoffe überführt werden. Auch hier zeigt der durchströmte Membrankatalysator im satzweise betriebenen Reaktor Aktivitätsvorteile gegenüber dem katalytischen Diffusor. Für einen kontinuierlichen Betrieb kann das Durchfluss-Konzept in einem Schlaufenreaktor realisiert werden. Allerdings wird bei diesem aufgrund der Kreislaufführung der Reaktionslösung die Ausgangskonzentration unmittelbar nach Eintritt in den Reaktor auf Endkonzentration verdünnt, wodurch sich für den durchströmten Membrankatalysator im kontinuierlichen Betrieb niedrigere Abbauraten ergeben können.

Unter Laborbedingungen bei Verwendung von Reinstwasser als Lösemittel zeigten die mit Palladium beschichteten, keramischen Membranen keine Desaktivierung. Bei Aufbereitung von kontaminierten Grundwasser kann jedoch eine Vergiftung des Palladiums mit sulfidischen Verbindungen erfolgen. Auch das Aufwachsen von Mikroorganismen (Biofilm) kann zu einem schnellen Aktivitätsverlust führen. Die damit verbundenen Probleme der Katalysator-Regenerierung machen deutlich, dass die Umsetzung der katalytischen Nitratreduktion und der reduktiven Dechlorierung nur mit einem hohen technischen Aufwand möglich wäre.

Der Einsatz der entwickelten, katalytisch aktiven Membranen für Reaktionen, bei denen eine Desaktivierung durch Fremdstoffe ausgeschlossen werden kann, hat daher größere Erfolgsaussichten auf eine technische Realisierung. In der vorliegenden Arbeit wurde daher auch die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen ausführlich diskutiert und erste Versuche durchgeführt. Aufgrund der getrennten Zuführung von Wasserstoff und Sauerstoff von gegenüberliegenden Seiten an die katalytische Schicht ist mit dem katalytischen Diffusor eine sichere Reaktionsführung möglich. Die Synthese von H_2O_2 könnte an einer katalytischen Membran auch unmittelbar mit einer weiteren Reaktion, z. B. der Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid, gekoppelt werden. Die Herstellung und Anwendung eines Furanharzes zur Erzeugung einer hydrophoben Kohlenstoffschicht mit hoher innerer Oberfläche wird hier ebenfalls erläutert. Kenntnisse aus der Literatur geben zudem Hinweise, wie höhere H_2O_2 -Konzentrationen und -Selektivitäten erhalten werden können.

Schließlich wurden für die beiden Membranreaktorarten *katalytischer Diffusor* und *Forced Through Flow-Membrankatalysator* Überlegungen zur Übertragung dieser Konzepte in den technischen Maßstab (Moduldesign) angestellt. Beim katalytischen Diffusor bietet sich die Verwendung keramischer Mehrkanalelemente an, die normalerweise für Flüssigfiltrationen eingesetzt werden. Mehrere solcher Elemente können zu einem Modul kombiniert werden.

Für den durchströmten Membrankatalysator ist eine ausreichend hohe Überströmung der Retentatseite notwendig, um eine Verstopfung des porösen Trägers zu vermeiden. Module, basierend auf rotierenden Scheibenfiltern, die von einigen Herstellern ebenfalls für Filtrationszwecke entwickelt wurden, könnten eventuell bei der technischen Realisierung des Forced Through Flow-Konzepts zur Anwendung kommen.

2 Anorganische Membranen und Membranreaktoren

2.1 Anorganische Membranen und deren Herstellung

Anorganische Membranen werden in mikroporöse Membranen, meso- und makroporöse Membranen, dichte Metallmembranen und Festelektrolytmembranen unterteilt [1]. Weiterhin können anorganische Membranen nach ihrem Aufbau und nach ihrer Bauform unterschieden werden. Bei porösen, **symmetrischen Membranen** liegt ein einheitlicher Porendurchmesser über die gesamte Membrandicke vor. **Asymmetrische Membranen** sind aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen Porengrößen aufgebaut. Aus verschiedenen Materialien, z. B. einer dünnen Palladiumschicht auf einer mesoporösen Aluminiumoxid-Membran, bestehen **Kompositmembranen**. Neben Keramik-Metall sind aber auch weitere Materialkombinationen wie Keramik-Keramik, Glas-Metall, Metall-Metall möglich. Anorganische Membranen werden als Flach- oder Rohrmembranen, in Form von Kapillaren oder Hohlfasern, oder als Mehrkanalelemente eingesetzt.

Anorganische, **mikroporöse Membranen** können unter anderem durch Pyrolyse von organischen Polymeren erzeugt werden [2]. Das Polymer wird dazu auf einen porösen, keramischen Träger aufgebracht. Nach der Pyrolyse erhält man eine mikroporöse, anorganische Deckschicht. Auf diese Weise können z. B. Siliciumdioxidmembranen aus Silikonen oder Kohlenstoffmembranen aus Phenol- oder Furanharzen erhalten werden. Auch mit Hilfe von Sol-Gel-Methoden oder durch die Aufkristallisation von Zeolithen ist es möglich, mikroporöse Deckschichten zu erzeugen. Aufgrund des geringen Porendurchmessers können mikroporöse Membranen zur Trennung von Gasgemischen eingesetzt werden.

Meso- und makroporöse keramische Membranen werden hauptsächlich in der Abwasserbehandlung und in der Lebensmittelverarbeitung für Filtrationszwecke eingesetzt [1]. Im Gegensatz zu mikroporösen Membranen mit Porendurchmessern unterhalb von 2 nm verfügen mesoporöse Membranen über Poren im Durchmesserbereich von 2 nm bis 50 nm, makroporöse Membranen weisen mittlere Porendurchmesser über 50 nm auf. Die Membranen werden in einer sogenannten Cross-Flow-Filtration eingesetzt, bei der die zu reinigende Flüssigkeit quer über die Filtrationsebene strömt. Ein Teil der Flüssigkeit fließt durch die Membran und wird dadurch von Feststoffen gereinigt, der Rest fließt tangential über die Membran und verhindert durch die auftretenden Scherkräfte die Ausbildung eines Filterkuchens und somit ein Zusetzen der Membran. Hergestellt werden diese Membranen meist durch Eintauchen eines keramischen Trägers in eine Partikelsuspension (Schlickergießen, Slip Casting) [2]. Die Membran wird danach zunächst getrocknet und anschließend bei hohen Temperaturen kalziniert, um eine feste Verbindung der feinen Partikel mit dem grobporösen Träger zu erreichen. In der Partikelsuspension befinden sich neben den feingemahlten,

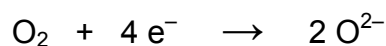
keramischen Partikeln mit einer gewissen Partikelgrößenverteilung auch oberflächenaktive Stoffe, um eine stabile Dispersion der Partikel zu ermöglichen, organische Bindemittel zur Stabilisierung der getrockneten Partikelschicht vor der Kalzinierung der Membran und Plastifizierungsmittel, die Rissbildungen bei der Kalzinierung vermeiden sollen. Die Porengröße der so aufgetragenen Deckschicht wird hauptsächlich durch die Größe der eingesetzten keramischen Partikel bestimmt. Als Membranmaterial werden häufig Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkonoxid (ZrO_2) und Titanoxid (TiO_2) eingesetzt. Mesoporöse Membranen mit Porendurchmessern von etwa 5 nm lassen sich auch über Sol-Gel-Verfahren herstellen.

Dichte Metallmembranen verfügen z. B. über eine dünne Schicht aus Palladium oder einer Palladium-Silber-Legierung und werden zur selektiven Abtrennung von Wasserstoff aus einem Gasgemisch eingesetzt [3]. Bei Kompositmembranen wird die Palladiumschicht durch nasschemische Abscheidung ("Electroless Plating"), physikalische Gasphasenabscheidung, thermisches Spritzen oder anderen Methoden auf poröse Edelstahl-, Keramik- oder Glasträger aufgebracht.

Keramische **Festelektrolytmembranen** sind unporöse Membranen, die bei hohen Temperaturen (600 - 1000°C) über Ionenleitfähigkeit verfügen [2, 7]. Durch Perowskite, perowskit-ähnliche Materialien oder z. B. Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid kann ein Transport von Sauerstoffionen erfolgen. In sogenannten gemischtleitenden Materialien erfolgt gleichzeitig ein Transport von Ionen und Elektronen. Diese Membranen werden z. B. für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas vorgeschlagen. Als Oxidationsmittel kann Luft verwendet werden. Auf der einen Seite der Membran werden aus dem Sauerstoff der Luft mit Hilfe eines Katalysators Sauerstoffionen (O^{2-}) gebildet. Durch die Membran erfolgt der Transport der Sauerstoffionen auf die Methanseite. Dort findet an einem weiteren Katalysator die partielle Oxidation von Methan zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff statt.



Die entstehenden Elektronen werden durch die Festelektrolytmembran zurück zur Luftseite transportiert und stehen dort für die Reduktion des Luftsauerstoffs zur Verfügung.



Schließlich bleibt anzumerken, dass die Herstellung anorganischer Membranen für Hochtemperaturanwendungen mit einigen Problemen verbunden ist [7]. Vor allem die Präparation sehr dünner, defektfreier, dichter oder mikroporöser Schichten (z. B. Zeolithschichten) gestaltet sich besonders schwierig. Bei häufigem Temperaturwechsel können durch die auftretenden Spannungen leicht Defekte entstehen oder die Schicht kann sich vom Trägermaterial ablösen. Auch die Übertragung der im Labor angewendeten Präparationsmethoden

auf große Membranflächen und die Entwicklung geeigneter Hochtemperaturabdichtungssysteme stellt eine Herausforderung dar.

2.2 Kombination von Reaktor und Membran

Membrantrennverfahren sind in industriellen Prozessen weit verbreitet. Die bedeutendsten Verfahren sind Mikro-, Ultra- und Nanofiltration, Umkehrosmose, Dialyse, Elektrodialyse, Gastrennung und Pervaporation.

Häufig wird eine chemische Reaktion oder ein biologischer Prozess mit der Abtrennung eines gewünschten Produktes oder eines Nebenproduktes über eine permselektive Membran in einem Schlaufenreaktor gekoppelt. Diese Anordnung ist in Abbildung 2-1 dargestellt und wird z. B. bei biotechnologischen Verfahren angewendet, bei denen eine zu hohe Konzentration eines Produktes inhibierend auf die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen wirkt.

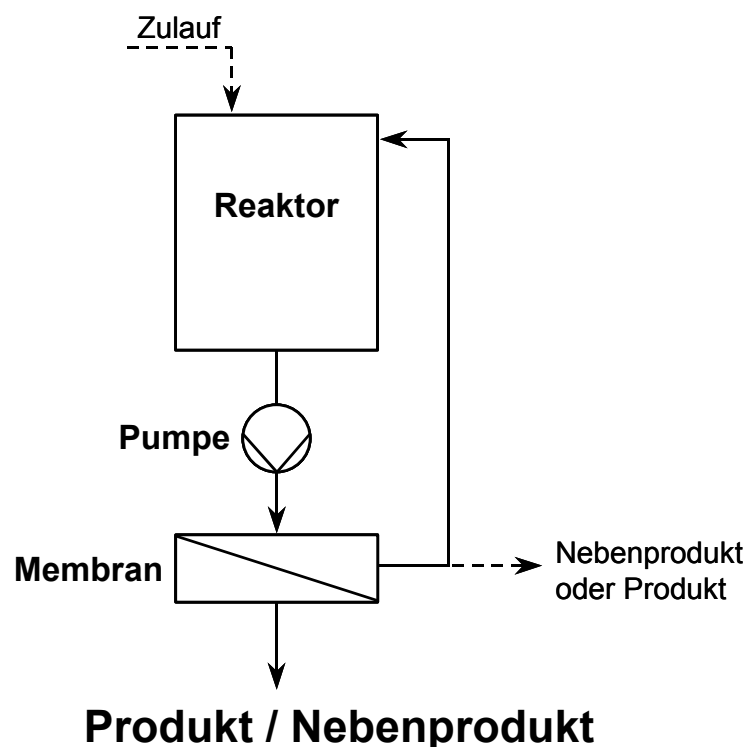


Abbildung 2-1: Reaktor und Membran kombiniert im Schlaufenreaktor

Als Beispiel sei die Fermentation von Glukose zu Ethanol erwähnt [11]. Eine zu hohe Ethanolkonzentration hemmt die Aktivität der eingesetzten Mikroorganismen. Über eine Pervaporationsmembran kann das Ethanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, die

Inhibierung wird so verhindert. Zudem bewirkt die selektive Entfernung eines Produktes bei chemischen Reaktionen durch die damit verbundene Gleichgewichtsverschiebung eine Umsatzgrad- bzw. Ausbeutesteigerung. Vorteil der getrennten Anordnung im Schlaufenreaktor ist die Möglichkeit, Reaktor und Membran bei unterschiedlichen, optimierten Bedingungen betreiben zu können, z. B. bei unterschiedlichen Verweilzeiten oder bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bei den meisten technisch realisierten Verfahren werden Polymermembranen eingesetzt. Diese haben den Vorteil, dass sie einfach, kostengünstig und reproduzierbar hergestellt werden können. Sie sind flexibel und widerstandsfähig und stehen für verschiedenste Anwendungen zur Verfügung. Ein Nachteil von Polymermembranen ist jedoch, dass ihr Einsatz auf Temperaturen von unterhalb 200°C beschränkt ist.

Neben der getrennten Anordnung von Reaktor und Membran, wie sie in Abbildung 2-1 dargestellt ist, ist auch die Integration von Reaktor und Membran in einem Apparat, einem sogenannten Membranreaktor möglich [4]. Abbildung 2-2 zeigt eine solche Kombination, in diesem Fall die Integration eines Katalysatorfestbettes mit einer Membran, über die ein Produkt oder Nebenprodukt entfernt wird. Die Integration von Reaktor und Membran in einem System und damit die Möglichkeit, das Produkt direkt am Reaktionsort abzuziehen, ist vor allem bei schnellen Reaktionen vorteilhaft. Durch die Verwendung von keramischen Membranen können Membranreaktoren auch bei hohen Temperaturen betrieben werden.

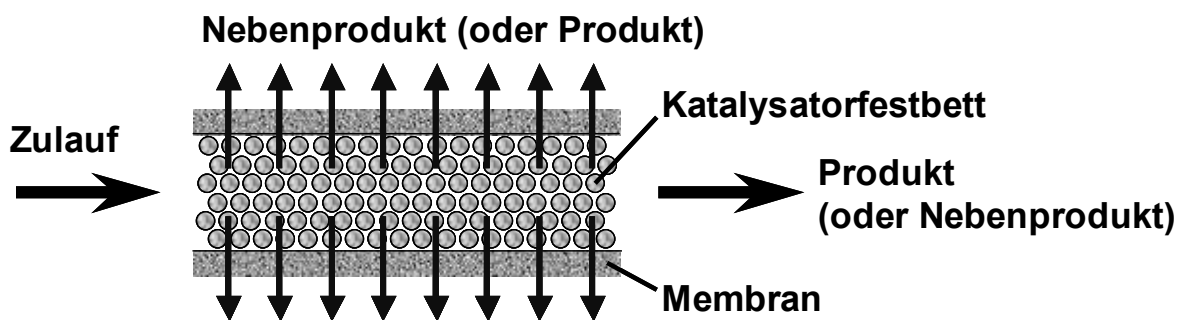


Abbildung 2-2: Membranreaktor – Kombination von Reaktionsort und Membran

In Verbindung mit chemischen Reaktionen übernehmen anorganische Membranen verschiedenste Aufgaben. Sie können eingesetzt werden, um Edukte oder Produkte aufzureinigen, Edukte zuzudosieren, gewünschte Produkte oder Nebenprodukte abzutrennen oder sie stellen die für eine Reaktion nötige katalytische Oberfläche zur Verfügung. Die Membranen können dabei selbst katalytisch aktiv oder für die Reaktion inert sein.

Im Folgenden soll ein Überblick über Einsatzmöglichkeiten und Verfahrensvarianten von anorganischen Membranen in Membranreaktoren gegeben werden:

Dehydrierungen und Hydrierungen im inerten Membranreaktor

In einem inerten Membranreaktor ist die Membran selbst nicht katalytisch aktiv, sondern dient zur selektiven Abtrennung eines Produktes. Diese Art von Reaktor kann für katalytische Dehydrierungen eingesetzt werden [4]. Abbildung 2-3 zeigt eine Anordnung, bei der die Dehydrierungsreaktion an einem Katalysatorfestbett abläuft. Das Reaktionsprodukt Wasserstoff wird während der Reaktion selektiv und kontinuierlich über eine Membran abgezogen, wodurch sich eine Gleichgewichtsverschiebung und damit eine Umsatzgradsteigerung ergibt.

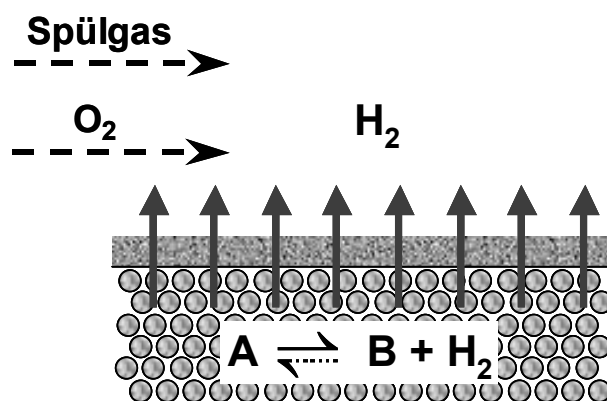


Abbildung 2-3: Dehydrierungsreaktionen im Membranreaktor

Zur Abtrennung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen werden vorzugsweise dichte Metallmembranen aus Palladium oder Palladium-Silber-Legierungen oder mikroporöse Membranen eingesetzt. Auf der Permeatseite wird der Wasserstoff z. B. durch ein inertes Spülgas oder durch Oxidation mit einem sauerstoffhaltigen Gemisch entfernt. Wird der Wasserstoff auf der Permeatseite oxidiert, ist die treibende Kraft für den Wasserstofftransport durch die Membran und damit auch die pro Zeiteinheit entfernte H₂-Menge größer. Die Gleichgewichtsverschiebung wird dadurch verstärkt. Gleichzeitig kann die Wasserstoffverbrennung die Wärme für die endotherme Dehydrierungsreaktion liefern. Der Einsatz von dichten Palladiummembranen für Dehydrierungsreaktionen wurde unter anderem bei der katalytischen Dampfspaltung von Methan zu Synthesegas, bei der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol, bei der Ethylbenzoldehydrierung zu Styrol und bei der Dehydrierung von Propan zu Propen untersucht [3].

Weiterhin ist es auch möglich, zwei verschiedene Reaktionen, eine Dehydrierung und eine Hydrierung in einem Membranreaktor an den gegenüberliegenden Seiten der Membran miteinander zu verbinden (siehe Abbildung 2-4). Neben der chemischen Kopplung der beiden Reaktionen durch den übergehenden Wasserstoff findet zusätzlich die thermische Kopplung

der exothermen Hydrierungsreaktion mit der endothermen Dehydrierungsreaktion statt. Basov und Gryaznov [8-10] untersuchten neben vielen anderen Reaktionskombinationen die Kopplung der Cyclohexanol-Dehydrierung zu Cyclohexanon mit der Hydrierung von Phenol zum selben Produkt über eine Palladium-Ruthenium-Membran und konnten damit den potentiellen Nutzen dieses Konzepts demonstrieren.

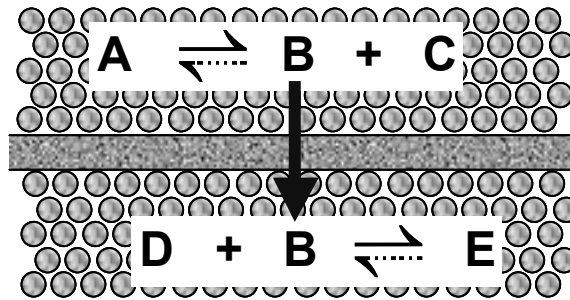


Abbildung 2-4: Reaktionskopplung im Membranreaktor

Selektivitätssteigerung durch Produktabführung

In Abbildung 2-5 ist dargestellt, wie in Membranreaktoren auch eine Selektivitätssteigerung erreicht werden kann. Durch Entfernen eines gewünschten Produkts über die Membran wird eine unerwünschte Folgereaktion verhindert [4].

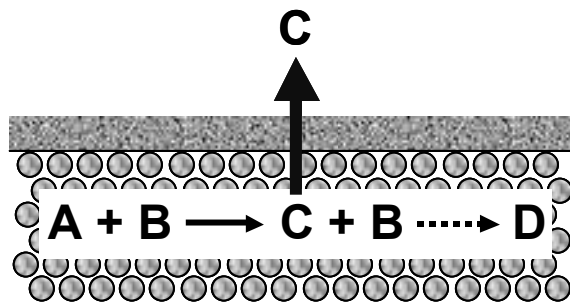


Abbildung 2-5: Vermeiden von Folgereaktionen durch Produktabzug

Selektivitätssteigerung durch kontrollierte Eduktzuführung

Membranreaktoren können vorteilhaft bei der partiellen, selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Der Sauerstoff oder ein anderes Oxidationsmittel wird verteilt über eine inerte, poröse Membran einem Katalysatorfestbett zudosiert. Dies ist in Abbildung 2-6 dargestellt.

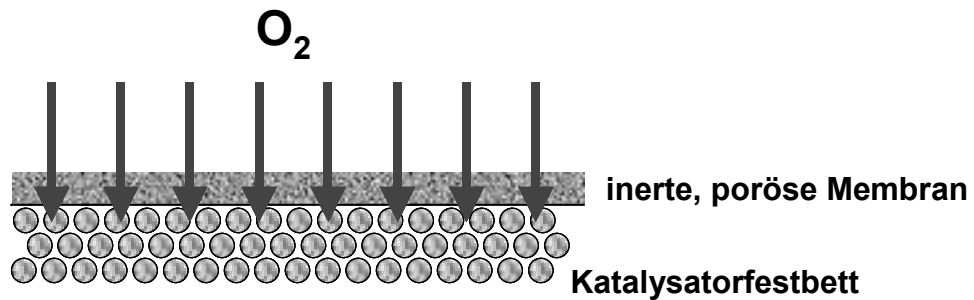


Abbildung 2-6: Zuführung von Sauerstoff über die gesamte Membranlänge

Durch den niedrigeren Partialdruck des Oxidationsmittels im Reaktionsraum wird die selektive, partielle Oxidation des Kohlenwasserstoffs gegenüber der vollständigen Oxidation zu CO_2 und H_2O begünstigt [4]. Mit dieser Membranreaktorvariante wurde unter anderem die Methan-Oxidation zu Synthesegas, die oxidative Kopplung von Methan und die oxidative Dehydrierung von Alkanen zu Alkenen untersucht [7]. So ergaben sich bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethen durch die verteilte Zudosierung von Sauerstoff über eine inerte, keramische Membran höhere Umsätze und Selektivitäten im Vergleich zu einem herkömmlichen Festbettreaktor mit Vormischung der Edukte Ethan und Sauerstoff. Diesen Effekt schreiben Coronas und Santamaría [5] der besseren Verteilung der Reaktionswärme entlang der gesamten Länge des Reaktors zu. "Hot Spots" am Reaktoreingang werden vermieden. Bei Verwendung einer Membran zur Sauerstoffdosierung in den Reaktor ist zudem eine sichere Reaktionsführung möglich, da die Bildung eines explosionsfähigen Gemisches vermieden werden kann [7].

Alternativ zur Kombination einer inerten Membran mit einem Festbettkatalysator ist es auch möglich, eine inerte, keramische Schicht mit einer katalytisch aktiven Schicht zu kombinieren. Dies ist in Abbildung 2-7 dargestellt. Die katalytische Schicht kann selbst aus katalytisch aktivem Material bestehen oder aus einem inerten Material, das zuvor mit katalytisch aktiven Komponenten beschichtet wurde.

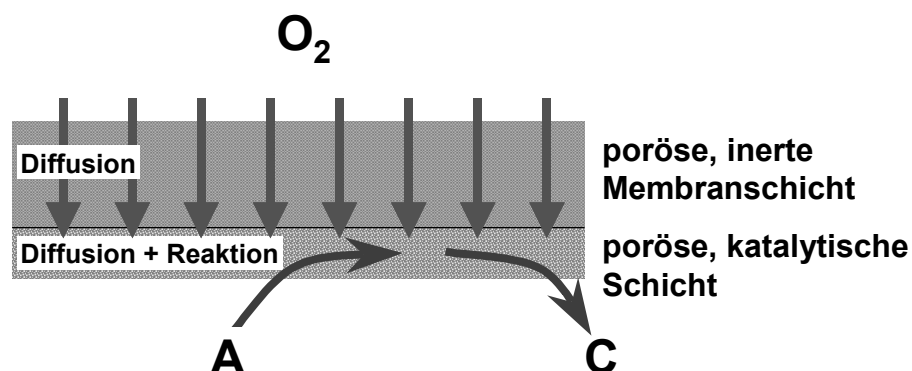


Abbildung 2-7: Kombination von inerten und katalytischer Membranschicht

Zuführung zweier Reaktanden an eine katalytisch aktive Membran

Zwei gasförmige Reaktanden können von gegenüberliegenden Seiten an eine poröse, katalytisch aktive Schicht, z. B. eine mit katalytisch aktiven Komponenten beschichtete, symmetrische, keramische Membran, herangeführt werden. Die beiden Edukte sind durch die Membran voneinander getrennt, gelangen durch Diffusion in die poröse Schicht und die Reaktion der beiden Edukte findet dann innerhalb dieser Schicht statt (siehe Abbildung 2-8).

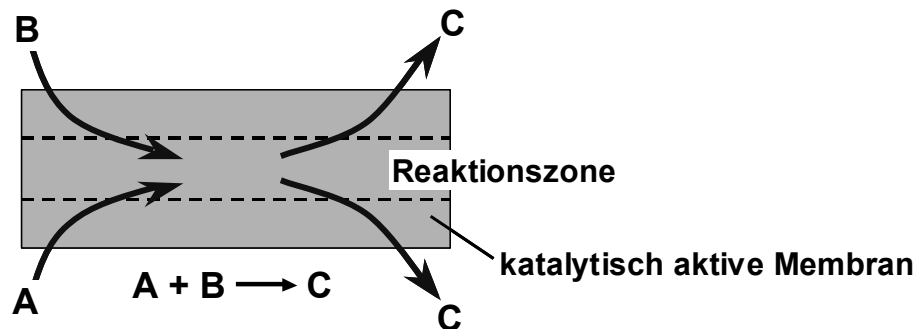


Abbildung 2-8: Getrennte Zuführung zweier Reaktanden an eine katalytisch aktive Membran

Bei schnellen Reaktionen, im Vergleich zum Stofftransport, wird ein Übertreten einer Komponente auf die andere Seite verhindert. Für Oxidationsreaktionen ist diese Art der Kontaktierung zweier gasförmiger Reaktanden sicherer, da auch hier die Vermischung und damit die Bildung eines explosionsfähigen Gemisches entfällt. Durch Änderung des Partialdrucks einer Komponente kann die Reaktionszone in der katalytischen Schicht verschoben werden. Beispielhaft wurde diese Membranreaktorvariante für die selektive, katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak untersucht [7].

Keramische Membranen im Knudsen-Diffusions-Regime

Mit Platin beschichtete, mikro- und mesoporöse, keramische Membranen wurden für die effektive katalytische Verbrennung von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (Volatile Organic Compounds, VOCs) eingesetzt [6]. Der in geringen Konzentration in Luft enthaltene, organische Schadstoff wurde direkt durch die katalytische Membran geleitet (siehe Abbildung 2-9). Bei solchen kleinen Poren liegt Knudsen-Diffusion in den Poren vor, d. h. der Porendurchmesser liegt deutlich unterhalb der mittleren freien Weglänge der diffundierenden Moleküle. Es findet daher ein intensiver Kontakt des organischen Schadstoffes mit dem katalytisch aktiven Metall an den Porenwänden und somit eine effektive Umsetzung statt. Nachteilig ist jedoch der hohe Druckverlust. Der Einsatz einer solchen Membran kann daher

in Kombination mit einer Gasfiltration sinnvoll sein, bei der ohnehin ein merklicher Druckverlust auftritt.

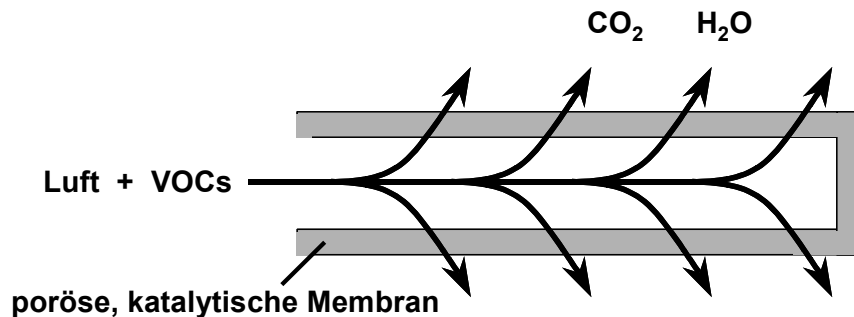


Abbildung 2-9: Intensivierter Gas-Wand-Kontakt in Knudsen-Diffusion-Membran

Katalytisch aktive Membranen für Gas-Flüssig-Reaktionen

Für Gas-Flüssig-Reaktionen können ebenfalls katalytisch aktive Membranen eingesetzt werden (siehe Abbildung 2-10). Die beiden Phasen werden von gegenüberliegenden Seiten an die katalytisch aktive Membran herangeführt und reagieren dort am Katalysator an den Porenwänden der porösen Membran. Diese Verfahrensvariante zielt darauf ab, einen guten Gas-Flüssigkeit-Feststoff-Kontakt zu ermöglichen. Die Membran dient dabei zur Fixierung des Katalysators und zur Kontaktierung der Reaktanden.

Der Einsatz katalytisch aktiver Membranen für Gas-Flüssig-Reaktionen ist entscheidender Bestandteil der vorliegenden Arbeit und wird ausführlich in Kapitel 5 bei der Erläuterung des *katalytischen Diffusors* beschrieben.

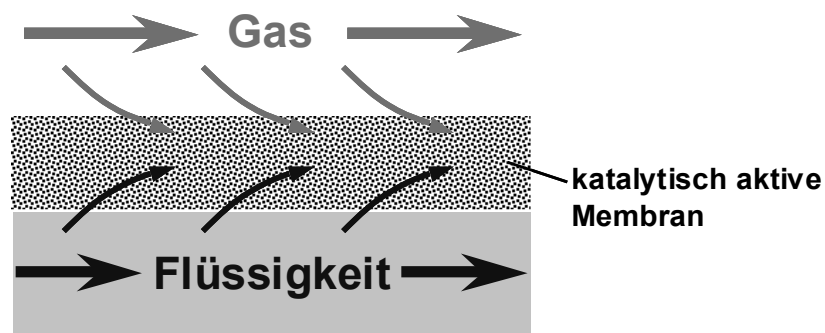


Abbildung 2-10: Poröse, katalytische Membran für Gas-Flüssig-Reaktionen

Katalysatorabtrennung mit Membranen

Neben den bisher beschriebenen Verfahrensvarianten der Membran-Reaktor-Kombination ist es auch möglich, Membranen zur Abtrennung eines feindispersen Katalysators einzusetzen. Eine asymmetrische, keramische Mikrofiltrationsmembran könnte z. B. direkt in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel integriert werden, um einen pulverförmigen Katalysator zurückzuhalten. Mit integrierten Nanofiltrationsmembranen wäre sogar die Abtrennung und Rückhaltung von homogenen Katalysatoren möglich [11].

3 Wasserkreislauf, Stickstoffkreislauf & Nitratproblematik

3.1 Wasser – Quelle des Lebens

Vor mehr als 3 Milliarden Jahre produzierten Mikroorganismen (Algen, Bakterien) in den Ur-Ozeanen Sauerstoff aus Wasser, wodurch sich die Atmosphäre mit Sauerstoff anreicherte und so schließlich Leben außerhalb des Wassers möglich wurde [15].

Für Organismen ist Wasser unentbehrlich, da es als Lösungs-, Transport- und Quellungsmittel die Vielfalt der chemischen und kolloidchemischen Zellreaktionen ermöglicht. Der menschliche Körper besteht zu ca. 60 % aus Wasser [14] und täglich nimmt der erwachsene Mensch etwa 2.2 Liter Wasser zu sich. 1.2 Liter werden dabei flüssig aufgenommen und etwa 1 Liter über die Nahrung [13]. Weitere 0.3 Liter entstehen durch die Verbrennung von Nährstoffen, so dass insgesamt 2.5 Liter wieder ausgeschieden werden.

3.2 Kreislauf des Wassers

Wasser bewegt sich in einem immerwährenden Kreislauf. Einen vereinfachten Überblick über diesen Kreislauf zeigt Abbildung 3-1. Wasser steigt als Wasserdampf in die Atmosphäre auf und bildet Wolken. Die Verdunstung findet über Flüssen und Seen, Böden und Wäldern, hauptsächlich aber über dem Meer statt. Etwa $\frac{3}{4}$ des über dem Meer verdunsteten Wassers fällt als Regen wieder ins Meer zurück, $\frac{1}{4}$ wird jedoch in Wolkenform mit dem Wind auf die Kontinente getrieben und kehrt dort als Niederschlag zur Erde zurück [15]. Der Niederschlag erfolgt hauptsächlich in Form von Regen oder Schnee. Das Niederschlagswasser wird zum Teil im Boden aufgenommen und dient somit zur Bewässerung der Vegetation. Ein Teil sickert durch das Erdreich und gelangt ins Grundwasser.

Die Wassergewinnung nutzt den natürlichen Wasserkreislauf und gewinnt Trinkwasser aus Grund-, Oberflächen- oder Quellwasser. Zum Süßwasser aus Oberflächengewässern zählt Wasser aus Bächen, Flüssen, Talsperren und Seen.

In Deutschland werden etwa 70 % des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen. Bei Grundwasser handelt es sich um unterirdisches Wasser, das Hohlräume (Poren, Klüfte, Höhlen) im Erdinnern ausfüllt [16]. In der Erde können durch undurchlässige Tonschichten getrennte sogenannte **Grundwasserstockwerke** in unterschiedlichen Tiefen vorliegen. Befindet sich das Grundwasser in den Zwischenräumen von Sand-, Kies- oder Schotterschichten spricht

man von einem **Porengrundwasserleiter**. Besteht der Untergrund aus verfestigten Gesteinen (z. B. Sandsteinen oder vulkanischen Gesteinen) und bewegt sich das Wasser in den Fugen zwischen den Steinen, so liegt ein **Kluftgrundwasserleiter** vor. In löslichen Gesteinsschichten (Kalk oder Gips) kann Wasser das Gestein auflösen. Die Fugen zwischen den Gesteinen werden größer, im Extremfall kommt es zur Ausbildung von Höhlen. Man spricht dann von einem **Karstgrundwasserleiter**.

Quellwasser ist ein örtlich begrenzter, natürlicher Grundwasseraustritt [16].

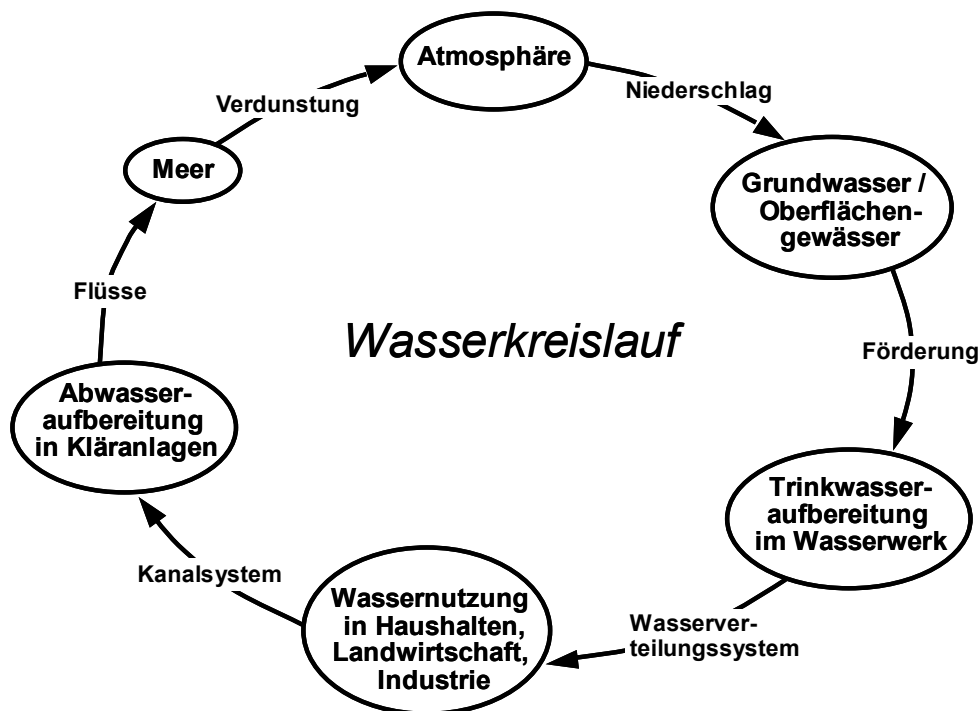


Abbildung 3-1: Kreislauf des Wassers

3.2.1 Trinkwasseraufbereitung

Trinkwasser unterliegt strengen Kontrollen und in der Trinkwasserverordnung (siehe Kap. 3.5) ist eine Vielzahl von Grenzwerten für Inhaltsstoffe im Trinkwasser vorgegeben, die nicht überschritten werden dürfen. Der Verwendung von Grund-, Oberflächen- oder Quellwasser als Trinkwasser muss daher heutzutage eine aufwendige Aufbereitung vorausgehen. Eine Trinkwasseraufbereitung im Wasserwerk ist erforderlich für den Schutz des Verbrauchers vor Krankheitserregern und anderen schädlichen Stoffen sowie für den Schutz von Trinkwasserleitungen vor Korrosion und Verstopfung. Trinkwasser soll nach DIN 2000 ("Leitsätze für die zentrale Trinkwasserversorgung") [17] appetitlich, zum Genuss anregend, farblos, klar, kühl, geruchlos und geschmacklich einwandfrei sowie frei von Krankheitserregern und arm an Keimen sein. Je nach Wasserbeschaffenheit können unterschiedliche Verfahrensschritte in

unterschiedlicher Abfolge erforderlich sein. Im Folgenden wird ein Überblick über häufig eingesetzte Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung gegeben.

Das Wasser wird im Wasserwerk zunächst mechanisch durch **Filtration** mit Hilfe von Sand- und Kiesschichten unterschiedlicher Körnung von Trübungen und Schwebstoffen gereinigt. Bei Grundwasser kann diese Filtration schon im Grundwasserleiter durch die natürliche Bodenfiltration in Sand- und Kiesschichten oberhalb undurchlässiger Tonschichten geschehen sein.

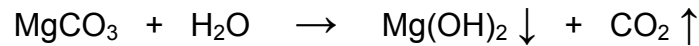
Abhängig von der Wasserherkunft wird anschließend häufig das Wasser durch Versprühen oder Luftenblasen belüftet, wodurch Bestandteile wie Kohlensäure (CO_2) oder Schwefelwasserstoff (H_2S) ausgestrippt werden [15]. Dieser Vorgang wird auch als **Entsäuerung** bezeichnet. Eine Entsäuerung kann auch durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zudosierung oder durch Filtration über Marmor oder Dolomit erfolgen.

Eisen und Mangan kommen häufig als Fe^{2+} und Mn^{2+} -Ionen gelöst in sauerstoffarmen Grundwässern größerer Tiefe vor. Vorhandenes Eisen und/oder Mangan werden durch die Belüftung als schwerlösliche Hydroxide oder Oxide ausgefällt. Die Abscheidung der Eisen- und Manganbestandteile und anderer feinverteilter Trübstoffe kann zusätzlich durch Zugabe von Flockungsmitteln unterstützt werden. Anschließend wird der eisen- und manganhaltige Schlamm z. B. in einem Absetzbecken oder in einem Fließbettseparator und in einem nachgeschalteten Sandfilter abgetrennt. Die **Enteisenung** und **Entmanganung** ist notwendig, um eine spätere Abscheidung von Eisen- oder Manganoxiden bei Luftzutritt zu verhindern, die zu Ablagerungen in Sammelbecken und Rohrleitungen und zur Verfärbung des Trinkwassers führen würde [18].

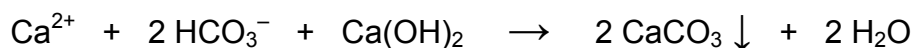
Bei sehr hohen Konzentrationen an Härtebildnern kann eine **Teilenthärtung** im Wasserwerk vorgesehen sein. Unter der **Härte des Wassers** versteht man den Gehalt der Erdalkalitionen Calcium und Magnesium im Wasser. Die **Carbonathärte** oder temporäre Härte sind die Calcium- und Magnesiumionen, die als Hydrogencarbonate oder Carbonate vorliegen. Durch Erhitzen oder pH-Wert-Erhöhung kann diese Härte teilweise entfernt werden. So fällt beim Erhitzen des löslichen Calciumhydrogencarbonats schwerlösliches Calciumcarbonat aus. Als Nichtcarbonathärte oder permanente Härte werden die Calcium- und Magnesiumsalze bezeichnet, die als Chloride, Sulfate oder Nitrate vorliegen. Diese können nicht durch Erhitzen entfernt werden. Die Teilenthärtung im Wasserwerk wird vorgenommen, um starke Ablagerung in Rohrleitungen, Heizkesseln oder in Haushaltsgeräten zu verhindern. Zudem wird ein erheblicher Anteil an Reinigungs- und Waschmitteln in den Haushalten durch die Härte des Wassers unwirksam gemacht. Als **physikalische Entcarbonisierung** versteht man die Entfernung von Hydrogencarbonat durch Strippen mit Luft [18]. Durch den Austrag des Kohlendioxids mit der Luft wird das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht entsprechend folgender Gleichung verschoben und Calciumcarbonat fällt als schwerlöslicher Niederschlag aus.



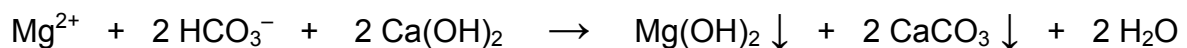
Entsprechend entsteht MgCO_3 , das zum Teil unter Bildung eines Mg(OH)_2 -Niederschlags hydrolysiert.



Bei der **chemischen Entcarbonisierung** wird das Hydrogencarbonat durch Zugabe von Kalkmilch (8-20 Gew.-% Ca(OH)_2) oder Kalkwasser (0.15 Gew.-% Ca(OH)_2) entfernt [18].



Magnesiumhydrogencarbonat reagiert mit Calciumhydroxid nach folgender Gleichung, wobei schwerlösliches Magnesiumhydroxid und Calciumcarbonat entsteht:



Die entstehenden Niederschläge liegen in Form kleiner Kristalle vor und können in einem Absetzbecken und einer nachgeschalteten Filtration entfernt werden.

Die Entfernung eventuell in Spuren vorhandener gelöster organischer Stoffe oder organischer Halogen-Verbindungen kann durch **Adsorption an Aktivkohle** erfolgen. Die Aktivkohle wird dabei pulverförmig oder als körniges Material eingesetzt. Auch zur Geruchs- und Geschmacksverbesserung kann die Adsorption unerwünschter Stoffe an Aktivkohle eingesetzt werden.

Unmittelbar vor der Desinfektion durchläuft das Wasser eine Sandfiltration. Der sogenannte **Schnellsandfilter** dient zur Abtrennung von Partikeln. Durch gelegentliche Rückspülung können diese wieder aus dem Filter entfernt werden. Für die sogenannte **Langsamsandfiltration** wird feiner Quarzsand verwendet. Bei dieser Filtration werden an der Oberfläche Feststoffpartikel und mikrobielle Keime zurückgehalten. Zusätzlich können an den Sandpartikeln kolloide Stoffe und Keime adsorbiert werden. Organische Stoffe werden im Langsamsandfilter aufgrund der vorhandenen Biologie durch Bakterien teilweise zu Kohlendioxid und Wasser, Ammonium und Nitrit zu Nitrat oxidiert. Voraussetzung hierfür ist, dass genügend Sauerstoff zur Verfügung steht, weswegen der Sandfiltration unmittelbar eine Belüftung des Wassers vorgeschaltet ist.

Eine **Entkeimung** oder **Desinfektion** durch Oxidation wird im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung vorgenommen, um krankheitserregende oder krankheitsübertragende Bakterien oder Viren im Wasser abzutöten. Allerdings können bei der Anwendung von Desinfektionsmitteln auch organische und anorganische Wasserbestandteile oxidiert werden. Als häufigste Des-

infektionsmittel werden **Chlor**, **Chlordioxid** oder **Ozon** eingesetzt [18]. Chlor kann als Gas, als wässrige Lösung von Chlorgas in Wasser oder als Hypochlorit-Lösung (NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$) eingesetzt werden. Chlorgas löst sich in Wasser unter Bildung von Salzsäure (HCl) und hypochloriger Säure (HOCl). Als Vorteil beim Einsatz von Chlor als Desinfektionsmittel ist die einfache Dosierung und sichere Desinfektion bei niedrigen Investitionskosten zu nennen. Ein Restgehalt an Chlor im aufbereiteten Trinkwasser verhindert außerdem eine Wiederverkeimung des Wassers im Verteilungssystem. Nachteilig ist jedoch die Erzeugung von gesundheitlich bedenklichen chlororganischen Verbindungen und der hohe Verbrauch an Chlor. Bei der Verwendung von Chlor werden auch anorganische Bestandteile im Wasser oxidiert. Teilweise werden Nitrit zu Nitrat, Sulfid (S^{2-}) zu Sulfat (SO_4^{2-}) oder Schwefel (S), und Sulfit (SO_3^{2-}) zu Sulfat oxidiert. **Ammoniumionen** werden **durch die hypochlorige Säure zu Chloramin** (NH_2Cl) **oxidiert**, was bei hohen Ammoniumkonzentrationen zu einem raschen Chlorverbrauch führt. Chlordioxid als Alternative zu Chlor hat den Vorteil, dass es nicht mit Ammonium reagiert. Es ist zudem weniger geruchs- und geschmacksintensiv als Chlor und wirkt besser desinfizierend, allerdings sind die Kosten und der Aufwand höher. Ozon als Oxidationsmittel ermöglicht eine schnelle Desinfektion, die Kosten für das Verfahren sind jedoch hoch. Zudem ist eine Wiederverkeimung im Trinkwasserleitungssystem eher möglich. Alternativ kann eine Entkeimung des Wassers auch durch **Bestrahlung mit UV-Licht**, eventuell in Kombination mit der Verwendung von Ozon oder Wasserstoffperoxid, erfolgen.

Im Fall von reinem Quellwasser als Trinkwasserquelle kann eine Wasseraufbereitung evtl. nur die Schritte Belüftung, Filtration über einen Quarzsandfilter und Chlorung enthalten. Eine "**Sicherheitschlorung**" ist häufig bei der Trinkwasseraufbereitung vorgesehen, um eine Reinfektion des aufbereiteten Wassers im Trinkwasserverteilungssystem zu verhindern.

Anschließend wird das aufbereitete Trinkwasser in **Wasserbecken** oder **Wassertanks** gesammelt, um den Unterschied zwischen Wasserzufluss und Wasserverbrauch auszugleichen und die Trinkwasserversorgung auch bei Spitzenverbrauch sicherzustellen.

Über das Wasserverteilungsnetz gelangt das Trinkwasser vom Wasserwerk zum Verbraucher. Zur Gewährleistung eines ausreichenden Förderdrucks im Verteilungsnetz können verschiedene Methoden zum Einsatz kommen. Eventuell kann ein **geografischer Höhenunterschied** genutzt werden oder das Wasser wird in einem **Wasserhochbehälter** (Wasserturm) gespeichert. Alternativ wird eine sogenannte **Drucksteigerungsanlage** verwendet [21]. Bei dieser Anlage wird das Wasser in einen Druckbehälter gepumpt. Im Behälter über dem Wasser befindet sich Luft. Der Behälter und damit auch die Luft befindet sich unter einem Überdruck von etwa 2.5 bis 3 bar. Fällt der Druck im Behälter durch Abfluss des Wassers unter einen gewissen Wert (ca. 2 bar), wird Wasser über Pumpen in den Druckbehälter gefördert, bis der Druck wieder den oberen Grenzwert erreicht. Bei einem hohen Trinkwasserverbrauch können mehrere Pumpen hinzugeschaltet werden. Somit bleibt der Druck im Verteilungsnetz in einem gewissen Bereich konstant.

3.2.2 Nutzung von Trinkwasser

Über das Verteilungssystem gelangt das aufbereitete Trinkwasser in die Haushalte, zur Industrie und in die Landwirtschaft.

Zum Trinken oder zum Bereiten von Speisen verbraucht der Mensch pro Tag nur etwa 3-6 Liter Trinkwasser. Allerdings liegt der Haushaltswasserverbrauch in Deutschland deutlich höher, nämlich bei etwa 127 Liter pro Person und Tag [22]. Dieser Verbrauch kommt durch die Nutzung von Trinkwasser als Bade-, Spül- und Waschwasser zustande.

Global betrachtet beträgt der Verbrauch an Wasser, das für den menschlichen Gebrauch geeignet ist, in den privaten Haushalten nur ca. 6 % [33]. Bedeutend mehr wird in der Landwirtschaft (73 %), hauptsächlich zur Bewässerung, und in der Industrie (21 %) verbraucht.

3.2.3 Abwasserreinigung in Kläranlagen

Nach der Nutzung fließt das in Haushalten, Gewerbebetrieben, in der Industrie und Landwirtschaft anfallende, verunreinigte Wasser über die Kanalisation in die Kläranlage. Daneben gelangt auch Niederschlagswasser über das Kanalsystem in die Kläranlage. Dort erfolgt eine **mechanische, biologische und chemische Reinigung** des verschmutzten Wassers [23-28].

Für spezielle, in der Industrie anfallende Abwässer kann eine Vielzahl an Abwasseraufbereitungsverfahren wie Neutralisation, Fällung, Flockung, Flotation, Sedimentation, Filtration, chemische Oxidation, Extraktion, Adsorption, Ionenaustausch, Membranverfahren, Eindampfen, Pyrolyse, Verbrennung usw. zum Einsatz kommen. Im Folgenden soll jedoch die Abwasserbehandlung in einer typischen, kommunalen Kläranlage beschrieben werden. Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Verfahrensschritte.

Tabelle 3-1: Verfahrensschritte in einer kommunalen Kläranlage

mechanisch	biologisch	chemisch
Rechenanlage Sandfang (Sedimentation)	Aerober Abbau und Nitrifikation im Belebungsbecken	Phosphorelimination durch Fällung
Vorklärbecken (Sedimentation)	Denitrifikation	
Nachklärbecken (Sedimentation)		

Mit Hilfe eines **Schneckenpumpenwerks** wird zunächst das Abwasser aus dem Kanal auf ein höheres Niveau gefördert, um die ersten Reinigungsstufen im freien Gefälle durchlaufen zu können. In der ersten mechanischen Reinigungsstufe werden mit Hilfe von **Grob- und Feinrechen** größere, feste Bestandteile wie Holz, Papier, Kunststoffe, Hygieneartikel und sonstiger Unrat entfernt. Bei starken Regenfällen gelangt ein Teil des Wassers in ein **Regenüberlaufbecken** und wird dort zwischengespeichert, bis es der Kläranlage später wieder zugeführt werden kann. Halten die Regenfälle länger an und läuft das Becken voll, fließt das Wasser über den **Regenüberlauf** direkt in ein offenes Gewässer, z. B. einem Fluss. Zuvor findet allerdings im Regenüberlauf teilweise eine Sedimentation von Schmutzstoffen statt.

Durch Undichtigkeiten im Kanalsystem und durch Regenfälle gelangt Sand in das Abwasser. Dieser wird im **Sandfang** durch Sedimentation entfernt. In vielen Fällen ist der Sandfang belüftet, wodurch die Fließgeschwindigkeit des Wassers und der darin vorhandenen Feststoffe so hoch gehalten wird, dass sich nur Sandpartikel am Boden absetzen, aber nicht die leichteren organischen Bestandteile. Die eingeblasene Luft unterstützt zudem den biologischen aeroben Abbau im Vorklärbecken bzw. verhindert dort eine Faulung. Die Entfernung des Sandes ist notwendig, da dieser den Betrieb der Kläranlage stören könnte. Der Sand würde in Pumpen zu einem erhöhten Verschleiß führen und bei der späteren Klärschlammaufbereitung als unnötiges Inertmaterial vorliegen.

Die festen organischen Bestandteile werden anschließend im **Vorklärbecken** durch Sedimentation abgeschieden. Die Verweilzeit in der Vorklärung beträgt ca. 2 Stunden und die Fließgeschwindigkeit ist dort so stark erniedrigt, dass ein Absetzen nahezu aller ungelöster Stoffe stattfindet. Der dort am Boden sich absetzende Schlamm, der sogenannte Frischschlamm, wird mit Hilfe eines Räumers kontinuierlich in einen Schlammsammeltrichter geschoben. Zusammen mit dem Überschussschlamm aus dem Nachklärbecken kann dieser Schlamm weiter verarbeitet werden.

In der **biologischen Reinigungsstufe** wird die Fähigkeit von Mikroorganismen genutzt, organische Substanzen abzubauen, d. h. sie in niedermolekulare Stoffe wie Kohlendioxid und Wasser umzusetzen. Dieser Prozess ist der natürlichen Selbstreinigung in Gewässern oder im Boden nachgeahmt. In der Kläranlage wird er durch Erhöhung der Konzentration der abzubauenen Substanzen und der Mikroorganismen entscheidend intensiviert. Beim aeroben Abbau muss dazu für eine ausreichende Belüftung gesorgt werden. In der Kläranlage erfolgt der **aerobe Abbau** von organischen Substanzen z. B. in einem Belebungsbecken, in dem durch Lufteinblasen für einen ausreichenden Sauerstoffgehalt gesorgt wird. Neben den organischen Substanzen wird hier auch Ammonium (NH_4^+), das in Gewässern stark sauerstoffzehrend wirkt, in Nitrat (NO_3^-) umgewandelt. Dieser Vorgang wird als **Nitrifikation** bezeichnet. Neben dem Belebungsbecken kann der aerobe biologische Abbau auch in einem Tropfkörper oder in einem Bio-Hochreaktor realisiert werden. In einem Tropfkörper befinden sich Füllkörper aus Kunststoff, vulkanischem Gestein oder einem anderen Material auf einem Gitterrost [28]. Das Abwasser wird über eine sich kreisförmig drehende Sprinkleranlage auf

der Oberfläche verteilt und rieselt über die Füllkörper nach unten. Die Mikroorganismen befinden sich als Biofilm auf den Füllkörpern und bewirken den biologischen Abbau. Wachsen die Bakterien zu dicht auf, wird ein Teil durch das herabfließende Wasser ausgeschwemmt und im Nachklärbecken abgetrennt. Durch die Kaminwirkung im Tropfkörper steigt Luft über das Bodengitter nach oben. Der Bio-Hochreaktor ist ein in die Höhe gebautes Belebungsbecken, in dem ein verbesserter Lufteintrag realisiert ist; zudem benötigt dieses Verfahren eine geringe Baugrundfläche.

Der biologische, aerobe Abbau ist in den meisten Fällen mit einem **anoxischen Abbau** gekoppelt, bei dem die Mikroorganismen wegen des Sauerstoffmangels chemisch gebundenen Sauerstoff veratmen und organische und anorganische Stoffe somit reduktiv abbauen. Das zuvor entstandene Nitrat wird in der als **Denitrifikation** bezeichneten Stufe zu elementarem Stickstoff (N_2) umgesetzt. In einem Belebungsbecken kann die Denitrifikation nach der Nitrifikation durch Abstellen der Lufteinblasung und Anschalten von langsam laufenden Rührwerken erfolgen. Neben dieser zeitlichen Trennung ist auch eine räumliche Trennung von aerobem und anoxischem biologischem Abbau möglich. In den meisten Fällen ist dabei die Denitrifikation der Nitrifikation vorgeschaltet. Im unbelüfteten Denitrifikationsbecken wird das Nitrat abgebaut, das mit dem im Belebungsbecken anfallenden Schlamm zurückgeführt wird. Neben Nitrat kann bei der Denitrifikation auch teilweise Phosphat umgesetzt werden.

Im **Nachklärbecken** wird das Wasser-Belebtschlamm-Gemisch durch Sedimentation getrennt. Der sich absetzende Schlamm wird durch Räumschilde in einen Schlammstammtrichter gefördert und zum größten Teil als sogenannter Rücklaufschlamm wieder in die Belebungs- oder Denitrifikationsstufe zurückgeführt.

Ein Teil jedoch, der Überschussschlamm, wird zusammen mit dem Frischschlamm aus der Vorklärung zur Schlammbehandlung geleitet. Der anfallende Schlamm wird zunächst über einen **Voreindicker** entwässert und dann in einen **Faulturm** gefördert. Dort verbleibt der Schlamm etwa 30 Tage, und die im Faulschlamm enthaltenen organischen Stoffe werden unter **anaeroben Bedingungen** abgebaut. Bei der Faulung entsteht Methangas (CH_4), das zur Energieversorgung der Kläranlage genutzt werden kann. Über ein angeschlossenes Heizkraftwerk ist es so möglich, Strom und Wärme zu erzeugen. Die Wärme kann unter anderem auch zur Beheizung des Faulturms (ca. $40^\circ C$) genutzt werden.

Der ausgefaulte Schlamm wird anschließend mit Hilfe von Siebbandpressen, Kammerfilterpressen oder Zentrifugen weitgehend entwässert. Der so behandelte Klärschlamm wird danach durch Verbrennen oder durch Deponierung entsorgt oder kann in der Landwirtschaft als Dünger eingesetzt werden, falls die Anteile an Schwermetallen und organischen Chlorverbindungen unbedenklich sind.

Durch menschliche Ausscheidungen und die Verwendung von Waschmitteln gelangen große Mengen Phosphat ins Abwasser. Phosphate und Nitrate sind Pflanzennährstoffe und fördern

das Algenwachstum in Gewässern. Es kommt zu einem unerwünschten und nutzlosen Pflanzenwachstum. Durch diesen als **Eutrophierung** bezeichneten Prozess kommt es zur Sauerstoffarmut in Gewässern und damit zu einer Störung des biologischen Gleichgewichts. Phosphate werden in der biologischen Abwasserbehandlung nur ungenügend abgebaut. Deshalb werden sie dem Abwasser mit einem speziellen Verfahren, der **Phosphorelimination**, entzogen. Das Phosphat wird chemisch durch **Fällung mit Fe-III-Salzen**, z. B. mit Eisensulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, abgeschieden. Bei Verwendung von Fe-II-Salzen können diese im Belebungsbecken oder in einem belüfteten Sandfang zu Fe-III oxidiert werden. Für die Dosierung des Fällungsmittels gibt es drei verschiedene Möglichkeiten [29]. Die Zugabe kann vor oder im Sandfang (Vorfällung) erfolgen. Das gefällte Phosphat wird dann mit dem Frischschlamm im Vorklärbecken abgeschieden. Häufig erfolgt die Zudosierung des Fällungsmittels im Zulauf zum Belebungsbecken. Man spricht dann von einer Simultanfällung. Das gefällte Phosphat gelangt schließlich mit dem Frisch- oder Überschussschlamm in die Schlammbehandlung. Der mit Phosphat angereicherte Klärschlamm kann so eventuell als wertvoller Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Die Zudosierung des Fällungsmittels in den Ablauf der Nachklärung (Nachfällung) ist hinsichtlich der Fällung der Phosphate am effektivsten. Allerdings ist dann eine zusätzliche Sedimentations- oder Filtrationsstufe notwendig.

Nach der Reinigung in der Kläranlage wird das Wasser meist in ein offenes Gewässer, z. B. einen Fluss, eingeleitet oder man lässt es durch den Boden ins Grundwasser versickern. Natürliche Gewässer wie Flüsse oder Seen sowie Grundwasser verfügen über Mechanismen der Selbstreinigung, so dass das Wasser weiter gereinigt wird. Über die Flüsse setzt das Wasser seine Reise in Richtung Meer fort. Der Wasserkreislauf beginnt wieder von vorne.

3.3 Globaler Kreislauf des Stickstoffs

Der Gesamtstickstoffgehalt auf der Erde beträgt etwa 10^{15} Tonnen. 99 Gewichts-% davon befinden sich als gasförmiger Stickstoff (N_2) in der Atmosphäre. Mit etwa 78 Volumen-% macht er den Hauptbestandteil der Luft aus. Weniger als 1 % liegt in der Lithosphäre (Erdmantel) als anorganisches Material, z. B. als Chilesalpeter (NaNO_3), vor. Der Rest verteilt sich auf die Hydrosphäre. Ein Stickstoffeintrag in die Atmosphäre kann auch durch vulkanischen Ausstoß erfolgen. Die dabei freigesetzten Gase können neben anderen Bestandteilen N_2 , NO_x und N_2O (Lachgas) enthalten.

Stickstoff ist ein wesentlicher Bestandteil von Aminosäuren, Proteinen, Nukleinsäuren und den meisten Vitaminen und somit unverzichtbar für alle Lebewesen. Abbildung 3-2 stellt grafisch den Kreislauf des Stickstoffs auf der Erde dar [29-34].

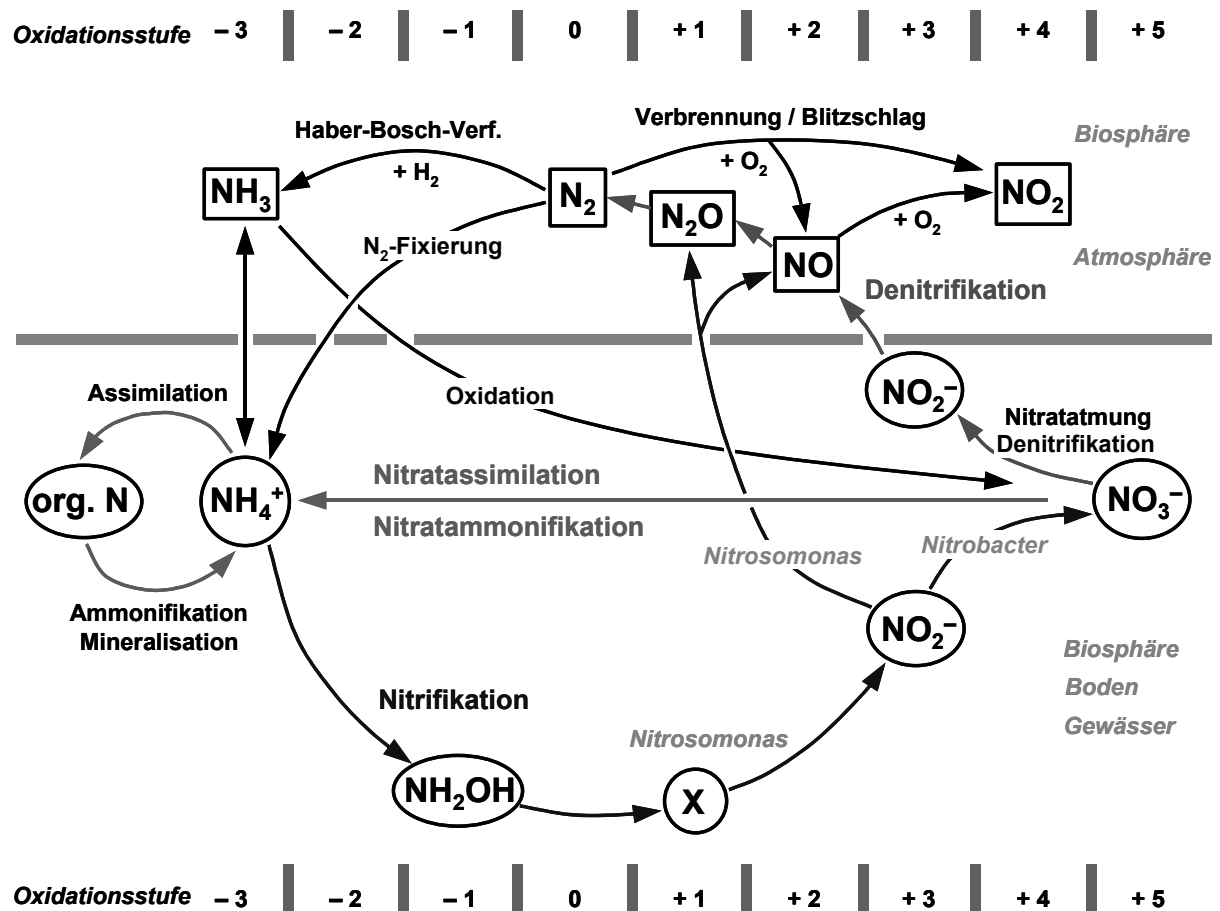
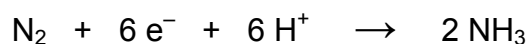
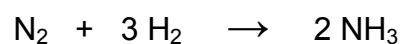


Abbildung 3-2: Kreislauf des Stickstoffs [32]

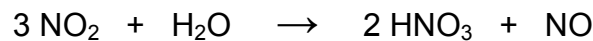
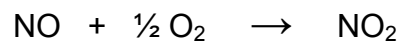
Der Luftstickstoff aus der Atmosphäre kann auf verschiedene Weise fixiert werden. Einige Bakterien (z. B. Azotobacter und Azospirillum) können gasförmigen Stickstoff biologisch direkt zu Ammoniak bzw. Ammonium reduzieren.



Durch einen Nitrogenase-Enzymkomplex wird diese Reaktion katalysiert. Die N_2 -reduzierenden Bakterien existieren häufig in Symbiose mit Pflanzen, z. B. in Form von Knöllchen an den Wurzeln. Der Ammoniak wird von den Bakterien in eigene Aminosäuren eingebaut oder an die Pflanze abgegeben, wodurch es zu einer natürlichen Düngung der Pflanze kommt. Technisch wird Ammoniak aus Luftstickstoff und Wasserstoff nach dem **Haber-Bosch-Verfahren** synthetisiert.



Die Synthese erfolgt bei Temperaturen von etwa 500°C und Drücken bis zu 450 bar an einem eisenhaltigen Katalysator. Der so hergestellte Ammoniak wird zu einem großen Teil für die Herstellung von Ammoniumdünger oder nach vorheriger Oxidation für die Herstellung von nitrathaltigen Düngemitteln verwendet. Luftstickstoff kann in der Atmosphäre durch Blitzschlag oder bei Verbrennungsvorgängen mit dem Sauerstoff der Luft reagieren und Stickoxide bilden. Entstehendes Stickstoffmonoxid (NO) wird in Luft sofort zu Stickstoffdioxid oxidiert. In Anwesenheit von Wasser entsteht Salpetersäure (HNO₃)



Die biologischen Umwandlungsprozesse des natürlichen Stickstoffkreislaufs können unterteilt werden in Nitrifikation, assimilatorische Nitratreduktion bzw. Nitratammonifikation und Denitrifikation.

Bei der **Nitrifikation** wandeln aerob arbeitende Bakterien im Boden oder im Wasser Ammonium zu Nitrat um. Bakterien der Gattung Nitrosomonas bilden aus Ammonium Nitrit.



Diese Umsetzung zu Nitrit verläuft über Hydroxylamin (NH₂OH) und ein instabiles Zwischenprodukt mit der Oxidationsstufe +1 (siehe Abbildung 3-2). Nitrobacter-Bakterien oxidieren Nitrit zu Nitrat.

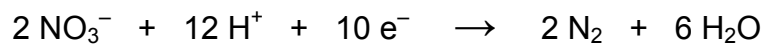


Die beiden Bakteriengattungen wirken im Normalfall symbiotisch zusammen, so dass größere Mengen an Nitrit kaum auftreten. Als Nebenprodukte der Nitrifikation können allerdings N₂O oder NO entstehen.

Nitratammonifikation ist die Reduktion von Nitrat zu Ammonium. **Nitratassimilation** ist die Reduktion von Nitrat zu organischen Stickstoffverbindungen (R-NH₂). Pflanzen, Bakterien, Pilze und Algen nutzen diesen Vorgang zum Aufbau von Proteinen und somit zum eigenen Zellaufbau. Die assimilatorische Nitratreduktion läuft nur ab, falls kein Ammonium zur Verfügung steht. Bei Anwesenheit von Ammonium können aus diesem organische Stickstoffverbindungen durch Assimilation aufgebaut werden.

Menschen und Tiere nehmen Stickstoff-Verbindungen mit der Nahrung (Proteine) auf. In Form von Harnstoff (z. B. als Jauche), Exkrementen, verwesenden Kadavern oder abgestorbenen Pflanzen gelangen die organischen Stickstoffverbindungen zurück in den Boden. Sogenannte **Destruenten** (Bakterien, Pilze) zersetzen die organischen Stickstoffverbindungen wieder, und es findet eine Ammonifikation oder Mineralisierung zu anorganischem Ammonium statt.

Zum Schließen des globalen Stickstoffkreislaufs und damit es nicht zu einer Stickstoff-Verarmung der Atmosphäre und einer Stickstoff-Akkumulation im Boden und in Gewässern kommt, ist ein weiterer Umwandlungsprozess, die **Denitrifikation**, notwendig. Unter Sauerstoffmangel-Bedingungen wird durch Bakterien Nitrat über Nitrit, Stickstoffmonoxid und Lachgas zu elementarem Stickstoff (N₂) reduziert. Die Bakterien veratmen Nitrat zur Sauerstoffgewinnung. Der entstehende Stickstoff gelangt zurück in die Atmosphäre.



3.4 Nitratproblematik und Toxizität des Nitrats

Infolge zu starker Düngung landwirtschaftlicher Flächen mit natürlichem Dünger (Dung, Jauche), Mineraldünger und Klärschlamm steigt der Nitratgehalt im Grundwasser an. Stickoxidemissionen aus Industrie und Verkehr tragen ebenfalls zu einer Zunahme des Nitratgehaltes bei. Hohe Nitratkonzentrationen im Grundwasser treten vor allem in Gegenden mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung und Massentierhaltung auf [67].

Über das Trinkwasser einerseits, aber wesentlich auch über Fleisch, Gemüse und vor allem Salat nimmt der Mensch Nitrat auf. Nitrat selbst hat nur eine geringe Primärtoxizität. So liegt die letale Dosis für Erwachsene bei 8-30 g [72]. Allerdings kann im Körper durch chemische oder mikrobielle Reduktion Nitrit gebildet werden, was die Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins stören kann. Hämoglobin ist ein Bestandteil des Blutes und für die Aufnahme und den Transport von Sauerstoff zuständig. Durch Nitrit kommt es zu einer Oxidation des Hämoglobins zum Methämoglobin und somit zu einer Verringerung des Hämoglobinanteils bzw. zu einer Vermehrung des Methämoglobinanteils (Methämoglobinämie). Folge ist eine verminderte Fähigkeit des Blutes, Sauerstoff aufzunehmen und zu transportieren. Gefährdet sind vor allem Säuglinge, da bei diesen die enzymatische Reduktion des Methämoglobins zurück zum Hämoglobin langsamer verläuft als bei Erwachsenen [35]. Bei Säuglingen können 10-20 mg Nitrit bereits zu Sauerstoffmangelerscheinungen (Blausucht) führen. Aus sekundären Aminen und Nitrit können außerdem im Körper stark karzinogene Nitrosamine (–N–NO) entstehen (Tertiärtoxizität des Nitrats). Abbildung 3-3 gibt einen Überblick über den Nitratpfad und dessen Auswirkungen auf den Menschen.

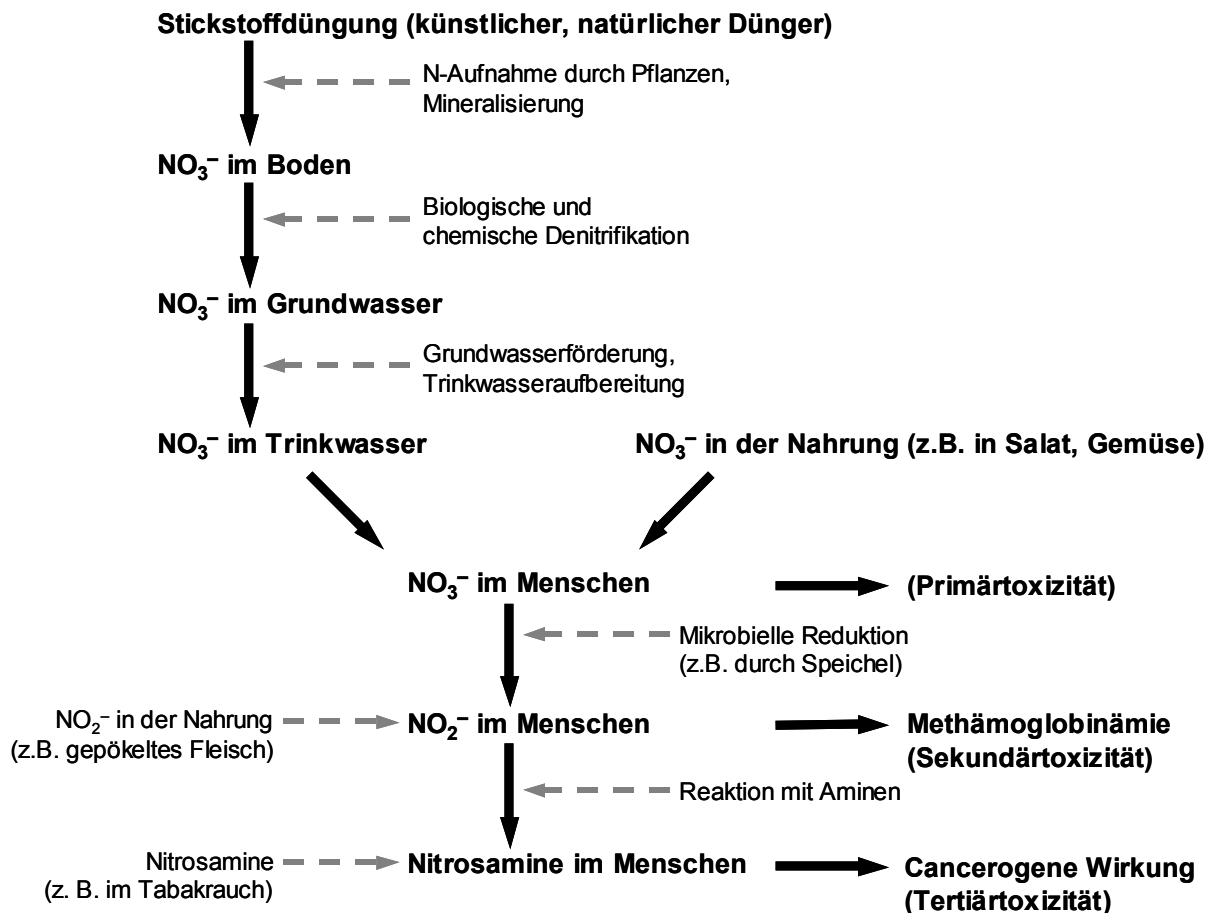


Abbildung 3-3: Nitratpfad und Nitrattoxizität [33]

3.5 Trinkwasserverordnung

Zweck der Trinkwasserverordnung ist es, die menschliche Gesundheit vor den nachteiligen Einflüssen zu schützen, die sich aus einer Verunreinigung des Wassers ergeben würden, das für den menschlichen Gebrauch bestimmt ist. Dies wird durch die Gewährleistung der Reinheit und Genussfähigkeit des Trinkwassers erreicht [36].

Die Trinkwasserverordnung dient der Umsetzung der EG-Trinkwasserrichtlinie, in der eine Anpassung der einzelstaatlichen Regelungen an das EG-Recht gefordert wird. Im Dezember 1998 trat die neue Richtlinie 98/83/EG über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch in Kraft [39]. Dadurch kam es 2001 zu einer Novellierung der Trinkwasserverordnung von 1990 [37]. Diese ist seit dem 01.01.2003 gültig. Tabelle 3-2 enthält einen Auszug aus der Trinkwasserverordnung von 1990 und den Änderungen durch die neue Trinkwasserverordnung.

Tabelle 3-2: Grenzwerte für chemische Stoffe laut Trinkwasserverordnung von 1990 [36] und 2001 [37]

Chemischer Stoff		TVO 1990	TVO 2001
		Grenzwert [mg/L]	
Arsen	As	0.01	
Ammonium	NH ₄ ⁺	0.5	
Blei	Pb	0.04	0.01
Cadmium	Cd	0.005	
Chrom	Cr ³⁺	0.05	
Cyanid	NC ⁻	0.05	
Fluorid	F ⁻	1.5	
Nickel	Ni ²⁺	0.05	0.02
Nitrat	NO ₃ ⁻	50	
Nitrit	NO ₂ ⁻	0.1	0.5 (0.1)
Quecksilber	Hg	0.001	
pH-Wert		6.5 – 9.5	

Die angegebenen Werte dürfen beim Verbraucher nicht überschritten werden. Für Nitrat im Trinkwasser gilt ein Grenzwert von 50 mg pro Liter. Bei der katalytischen Nitratreduktion, die später noch ausführlich beschrieben wird, da sie elementarer Bestandteil dieser Arbeit ist, kann Nitrit als Zwischenprodukt auftreten. Aufgrund seiner hohen Toxizität bestand nach der alten Trinkwasserverordnung für Nitrit ein Grenzwert von 0.1 mg/L. Nach der Trinkwasserverordnung von 2001 gilt für Nitrit ein neuer Grenzwert von 0.5 mg/L, der beim Verbraucher nicht überschritten werden darf. Allerdings darf am Ausgang des Wasserwerks ein Wert von 0.1 mg/L nicht überschritten werden. Die beiden unterschiedlichen Werte ergeben sich dadurch, dass der Gehalt an Nitrit durch Reduktion von Nitrat im Wasserverteilungsnetz ansteigen kann.

Erwünschtes Produkt bei der katalytischen Nitratreduktion ist Stickstoff. Als unerwünschtes Nebenprodukt kann Ammonium entstehen. Sein Grenzwert liegt bei 0.5 mg/L, da es bei erhöhten Ammoniumkonzentrationen zu einer Zehrung des Desinfektionsmittels Chlor (siehe Kapitel 3.2.1) kommt und Ammonium die Korrosion in den Wasserleitungen fördert. Wird das Wasser nicht gechlort, ergäbe sich bei zu hohen Ammoniumkonzentrationen im Trinkwasser ein mikrobiologisches Problem, da Bakterien und Algen mit dem Ammonium ein verwertbares Nährsubstrat zur Verfügung gestellt werden würde.

In Tabelle 3-2 sind weitere wichtige Grenzwerte für Trinkwasser angegeben. Entscheidende Änderung in der neuen Trinkwasserverordnung ist die Herabsetzung der zulässigen Höchst-

konzentration von Blei im Trinkwasser von 0.04 mg/L auf 0.01 mg/L. Diese Änderung dient in erster Linie dem Schutz von Ungeborenen, Säuglingen und Kleinkindern vor den das Nervensystem schädigenden Wirkungen des Bleis, die sich in Intelligenzdefiziten sowie Lern- und Verhaltensproblemen äußern können [38]. Blei kann durch Bleirohre in alten Gebäuden in das Trinkwasser gelangen. Wird ein erhöhter Bleigehalt in einzelnen Haushalten festgestellt, kann eine Sanierung des Hausverteilungssystems notwendig werden.

Der Grenzwert für Nickel wurde in der Trinkwasserverordnung 2001 von derzeit 0.05 mg/L auf 0.02 mg/L herabgesetzt. Damit soll vermieden werden, dass eine Nickelbelastung im Trinkwasser zu einer weiteren Zunahme der in der Bevölkerung bereits weit verbreiteten Nickelallergie führt [38].

Trinkwasser muss auch einen bestimmten pH-Wert im Bereich von 6.5 bis 9.5 aufweisen, da das Wasser in den Rohrleitungen nicht korrosiv wirken darf. Dies ist von besonderer Bedeutung, da bei der katalytischen Nitratreduktion Hydroxidionen entstehen, die neutralisiert werden müssen.

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) legt ebenfalls Richtlinien für die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch fest [40,41]. In diesen Richtlinien wird für Nitrat ein Richtwert von 50 mg/L und für Nitrit ein Richtwert von 0.2 mg/L angegeben.

4 Verfahren zur Nitratentfernung & Katalytische Nitratreduktion

4.1 Nitratentfernungsverfahren – Stand der Technik

4.1.1 Physikalisch-chemische Verfahren

Für die Entfernung von Nitrat aus wässrigen Lösungen kommen verschiedene physikalisch-chemische Verfahren in Frage. Bei der **Umkehrosmose** wird Wasser mit hohem Druck durch eine für gelöste Inhaltsstoffe undurchlässige Membran gedrückt. Neben Nitrat werden dabei auch andere Salze aus dem Wasser entfernt. Man erhält ein nahezu salzfreies Permeat. Erst durch Vermischen mit Rohwasser kann ein zum Trinken geeignetes Wasser erhalten werden. Auf der Retentatseite erhält man ein stark salzhaltiges Konzentrat. Pro Kubikmeter gereinigtes Wasser entstehen 0.25-0.3 m³ konzentriertes Abwasser [96].

Durch Anlegen einer elektrischen Gleichspannung wird die Wanderung der Ionen durch permselektive Membranen bei der **Elektrodialyse** beschleunigt. Durch ein Hintereinanderschalten mehrerer anionen- und kationenselektiver Ionenaustauscher-Membranen lässt sich eine Entionisierung des Wassers bei gleichzeitigem Erhalt einer konzentrierten Salzlösung erreichen. Auch hier fallen etwa 0.3 m³ Salzwasser pro Kubikmeter aufbereitetes Wasser an [71].

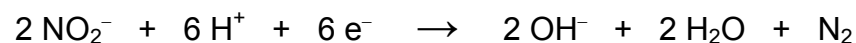
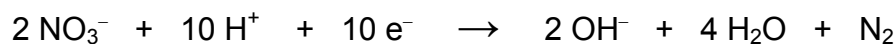
Ionenaustauscher können ebenfalls eingesetzt werden, um Nitrat aus Wasser zu entfernen. Die Nitrat-Ionen werden dabei an Anionentauscherharzen gegen Chlorid-Ionen oder wie beim CARIX-Verfahren gegen Hydrogencarbonat-Ionen ausgetauscht [71]. Allerdings werden neben Nitrat auch andere Ionen entfernt. Der Ionenaustauscher muss nach Beladung regeneriert werden, wobei wiederum salzhaltiges Abwasser erhalten wird.

Beim CARIX-Verfahren (Fa. Wabag) besteht das Ionenaustauscherharz aus einem Gemisch eines schwach sauren Kationenaustauschers und eines stark basischen Anionenaustauschers [71]. Am Kationenaustauscher wird ein Teil der Härtebildner Ca²⁺ und Mg²⁺ entfernt. Am Anionenaustauscher erfolgt die Fixierung von Nitrat neben Sulfat und Chlorid. Bei der Regeneration wird Kohlendioxid unter Druck in Wasser gelöst. Durch die dabei entstehenden H⁺- und HCO₃⁻-Ionen werden der Kationentauscher in die H-Form und der Anionentauscher in die Hydrogencarbonatform zurück überführt. Durch die Regeneration fällt ein nitratreiches Abwasser (ca. 0.1 m³ / m³ Rohwasser) an.

Mit Hilfe der physikalisch-chemischen Verfahren kann Nitrat zwar aus dem Trinkwasser entfernt werden, allerdings ist die Abtrennung nicht selektiv. Andere Salze werden ebenfalls aus dem Wasser entfernt, obwohl ein bestimmter Mineralsalzgehalt im Trinkwasser erwünscht ist. Gleichzeitig erhält man eine konzentrierte Nitrat- bzw. Salzlösung, die anschließend entsorgt werden muss.

4.1.2 **Biologische Denitrifikation**

Bei der biologischen Denitrifikation werden Bakterien (z. B. *Achromobacter*, *Denitrobacillus*, *Nitrococcus*, *Spirillum*) zum Abbau von Nitrat und Nitrit eingesetzt. Bei Sauerstoffmangel nutzen die Bakterien Nitrat statt Sauerstoff als Elektronenakzeptor; das Nitrat wird über verschiedene Zwischenstufen zu Stickstoff veratmet.



Biologische Denitrifikationsverfahren können in heterotrophe und autotrophe Denitrifikation unterteilt werden [96]. Bei der **heterotrophen Denitrifikation** werden organische Verbindungen als Kohlenstoffquelle (z. B. Methanol, Ethanol, Essigsäure) und zur Bereitstellung des nötigen Reduktionsäquivalents eingesetzt. Bei diesem Verfahren fällt relativ viel Biomasse an, die anschließend entsorgt werden muss. Die Biomasse sollte jedoch einfacher zu entsorgen sein als eine konzentrierte Salzlösung. Die **autotrophe Denitrifikation** ist dadurch gekennzeichnet, dass anorganisches Kohlendioxid als C-Quelle und Wasserstoff oder Schwefel als Elektronendonatoren genutzt werden. Dabei fällt weniger Biomasse als bei der heterotrophen Denitrifikation an, allerdings kann die geringe Löslichkeit des als Substrat verwendeten Wasserstoffs zu niedrigeren Raum-Zeit-Ausbeuten gegenüber heterotrophen Verfahren führen.

Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über einige auf dem Markt befindliche Verfahren zur biologischen Nitratentfernung aus Wasser zur Trinkwasseraufbereitung und deren Spezifikationen. Die Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich des Substrates, des eingesetzten Reaktortyps und der Fixierung der Bakterien.

Die biologische Denitrifikation zeichnet sich vor allem durch einen sehr selektiven Abbau des Nitrats zu Stickstoff aus. Allerdings weisen die Bakterien eine geringe Abbauleistung auf, weshalb große Anlagen notwendig sind. Die Aktivität der Mikroorganismen ist zudem stark von den Bedingungen des zugeführten Wassers (wie z. B. Temperatur, Anteil an organischem Kohlenstoff, pH-Wert) abhängig. Für die biologische Nitratentfernung ist die Zudosierung von organischem Kohlenstoff oder von anorganischen Reduktionsmitteln notwendig. Durch

die anfallende Biomasse, die Mikroorganismen, deren Stoffwechselprodukte sowie unverbrauchtes Substrat besteht außerdem die Gefahr einer Kontamination des Wassers, was besonders bei Trinkwasser ungünstig ist. Anschließend ist in jedem Fall eine aufwendige Nachreinigung des denitrifizierten Wassers erforderlich.

Tabelle 4-1: Überblick über einige kommerzielle, biologische Denitrifikationsverfahren [71]

Verfahren (Anbieter)	Substrat	Reaktor	Trägermaterial
DENIPOR (Preussag)	Ethanol	Festbett	Styropor-Kugeln
NITRAZUR (Degremont)	Ethanol oder Essigsäure	Festbett	Blähton
DENITROPUR (Sulzer)	Wasserstoff (6 bar)	Festbett	Mischelemente
BERKO-MFT (Berkefeld)	Wasserstoff	Wirbelschicht	Sand
AQUA-KATD (Noell)	Wasserstoff (6 bar)	Wirbelschicht	Perlen aus Ca-Alginat oder Polyvinylalkohol

Grundwasserleiter, die hochgradig mit Nitrat belastet sind und zu einem späteren Zeitpunkt für die Trinkwassergewinnung wieder nutzbar gemacht werden sollen, können durch eine **biologische in-situ-Denitrifikation** dekontaminiert werden [45]. Im Grundwasser selbst findet aufgrund der fehlenden Kohlenstoffquelle kein Nitratabbau statt. Durch Einbringen einer Kohlenstoffquelle in den Grundwasserleiter können die natürlich vorhandenen Bakterien für die biologische Denitrifikation aktiviert werden. Als geeignetes Substrat hierfür hat sich beispielsweise Natriumacetat erwiesen, da hier relativ wenig Biomasse anfällt [45]. Auch die Einbringung von preiswerten Holzspänen in porösen Reaktivwänden im Grundwasserablauf wurde in der Literatur [46] als geeignetes Verfahren beschrieben, die in-situ-Denitrifikation zu aktivieren.

4.2 Weitere Nitratentfernungsverfahren in der Literatur

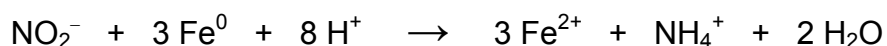
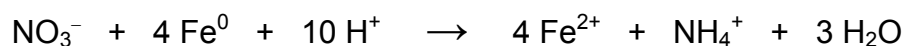
In der Literatur ist eine Vielzahl chemischer, katalytischer oder physikalischer Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser zu finden. Diese sind jedoch nicht oder nur bedingt für die Aufbereitung von Trinkwasser geeignet. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht gegeben:

Reduktion von Nitrat mit Aluminium

Zur Entfernung von Nitrat aus Wasser wurde die Verwendung von metallischem Aluminiumpulver vorgeschlagen [34,47]. Nitrat wird durch Aluminium über Nitrit zu Ammoniak und Stickstoff umgesetzt. Aluminium wird zu Aluminiumhydroxid oxidiert. Der optimale pH-Bereich für die Reaktion liegt zwischen 9.0 und 10.5. Bei einem pH-Wert unterhalb von 8.0 findet aufgrund der sich ausbildenden, schützenden Oxidschicht keine Nitratreduktion statt. Für die Trinkwasseraufbereitung scheint das Verfahren jedoch ungeeignet, da große Mengen Aluminium für die Reduktion eingesetzt werden müssen. Die entstehenden Aluminiumhydroxide müssen anschließend wieder aus dem Wasser entfernt werden. Zudem entsteht als Hauptprodukt unerwünschtes Ammoniak.

Reduktion durch Eisen

In [49] wird die Reduktion von Nitrat mit **Fe²⁺-Ionen als Reduktionsmittel** beschrieben. Durch Zugabe von Cu²⁺-Ionen oder Ag⁺-Ionen [47] in die Reaktionslösung wird die Reaktion beschleunigt. Als Produkt erhält man überwiegend Ammonium. Mehrere Arbeitsgruppen haben sich auch mit der Reduktion von Nitrat in Grundwasser durch **metallisches Eisen (Fe⁰)** beschäftigt [50-55]. Zum Einbringen des Eisens in nitratreiches Grundwasser haben die Autoren vor allem die Verwendung von Reaktivwänden in unterirdischen Grundwasserabflüssen vorgeschlagen. Nitrat wird in Grundwasser kaum durch biologische Denitrifikation abgebaut, wenn kein organischer Kohlenstoff als Elektronenquelle zur Verfügung steht. Diese Rolle kann metallisches Eisen übernehmen. Der Abbau von Nitrat und Nitrit erfolgt entsprechend folgender Reaktionsgleichung:

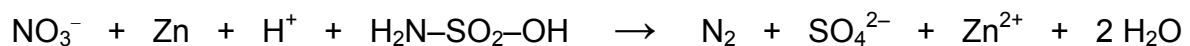


Die Reaktion ist stark vom pH-Wert abhängig. Die Abbaugeschwindigkeit nimmt mit zunehmenden pH-Wert ab. Der Abbau von Nitrit kommt bei einem pH-Wert oberhalb von 9 fast vollständig zum Erliegen [55]. Daher ist die Zudosierung von Säure oder die Verwendung eines Puffers notwendig. Zudem wird Nitrat nicht zu Stickstoff, sondern selektiv zu Ammonium umgesetzt. In [51] wird die Kombination von biologischer Denitrifikation mit der Verwendung von Eisenpulver vorgeschlagen, um so Nitrat selektiv zu Stickstoff statt zu Ammonium abzubauen. Allerdings konnte Devlin [53] zeigen, dass bei einer Natriumacetat-stimulierten, biologischen Denitrifikation, bei gleichzeitiger Verwendung von Eisen als Elektronendonator, weiterhin der abiotische Abbau von Nitrat zu Ammonium überwiegt. Khim et al. [54] führten Laborversuche zur Reduktion von Nitrat mit metallischem Eisen durch und fanden heraus, dass bei der Verwendung von nanoskaligem Eisenpulver mit

Partikelgrößen im Bereich von 1–100 nm als Endprodukt N₂ gebildet wird im Gegensatz zu makroskaligem Eisenpulver (75–150 µm), bei dem hauptsächlich NH₄⁺ entsteht.

Reduktion mit Zink und Amidosulfonsäure

In [56] wird über ein Verfahren berichtet, bei dem mit Nitrat verunreinigtes Wasser mit Zink und Amidosulfonsäure in Kontakt gebracht wird. Durch Zink wird Nitrat zunächst zu Nitrit reduziert, das darauf durch die Amidosulfonsäure weiter zu Stickstoff reduziert wird. Als Gesamtreaktionsgleichung ergibt sich:



Als Nebenprodukt entstehen auch geringe Mengen Ammonium. Die entstehenden Zinkkationen können in der Lösung verbleiben oder anschließend in einer elektrochemischen Zelle zurück zu metallischem Zink reduziert werden. Die Experimente wurden in einem pH-Wert-Bereich von 2 bis 4 durchgeführt, wobei der pH-Wert durch Zudosierung von Schwefelsäure konstant gehalten wurde. Bei einem pH-Wert oberhalb von 6 findet keine Reaktion statt.

Reduktion mit Borhydrid

Fanning [47,48] untersuchte die Reduktion von Nitrat mit Natriumborhydrid (NaBH₄) in alkalischer Lösung in Gegenwart von Cu²⁺-Ionen und bei einer Temperatur von 65°C. Nitrit war als intermediäres Produkt zu beobachten; als Endprodukt wurde Ammonium gebildet. In saurer Lösung fand keine Umsetzung von Nitrat mit Natriumborhydrid statt.

Ammoniak oder Harnstoff als Reduktionsmittel

Ein reduktiver Abbau von Nitrat mit Ammonium bzw. Ammoniak oder Harnstoff als Reduktionsmittel ist möglich, allerdings nur bei hohen Temperaturen und hohen Drücken [47]. Untersucht wurde unter anderem die Umsetzung mit Ammonium in der Nähe des kritischen Punktes von Wasser (374°C, 221.29 bar) und in überkritischem Wasser. So war z. B. die Reaktion einer wässrigen Lösung mit Ammonium- und Nitrationen bei einer Temperatur von 374°C und 218 bar innerhalb von 30 Sekunden abgeschlossen. Als Produkte wurden Stickstoff und Lachgas erhalten. Saure NH₄NO₃-Lösungen in Gegenwart von Chloridionen wurden in einem Druckreaktor auf 180°C aufgeheizt. Dabei entstand Lachgas und Stickstoff im Verhältnis 4:1. Bei zunehmender Säurekonzentration wird mehr Lachgas gebildet. Ohne Chloridionen fand bei 180°C keine Reaktion statt. Neben Ammoniak und Harnstoff können bei der thermochemischen Nitratreduktion auch Formiat, Glucose, Wasserstoff und Methan eingesetzt werden.

Photokatalytische Nitratreduktion

Photochemisch kann Nitrat durch UV-Strahlung mit Hg-Hochdruckstrahlern zu Nitrit umgesetzt werden. Bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels wie Ameisensäure, Ammoniak, Harnstoff oder Wasserstoff kann Nitrit weiter zu gasförmigen Produkten (hauptsächlich Stickstoff) sowie zu Ammonium reduziert werden [57]. Die Energiekosten für dieses Verfahren sind jedoch so hoch, dass eine technische Realisierung zur Trinkwasseraufbereitung nicht sinnvoll erscheint [72].

Elektrochemische Reduktion von Nitrat

Mehrere Arbeitsgruppen berichteten über die elektrochemische Reduktion von Nitrat [58-61]. Kreysa et al. [58-59] untersuchten die elektrochemische Reduktion von Salpetersäure an Graphit- und Titanelektroden. Bei der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen fallen hochaktive, salpetersaure Abfalllösungen an. Vor der Verfestigung der Spaltprodukte muss die Salpetersäure entfernt werden. An Graphitelektroden wurde hauptsächlich NO als Produkt erhalten, bei reinen Titanelektroden NO und N₂O. Durch Zugabe von Cu²⁺- oder Ag⁺-Ionen zur Reaktionslösung konnte die Reaktion beschleunigt werden. Bei Zugabe von Silberionen entstand hauptsächlich N₂O. Eine Cu²⁺-katalysierte elektrochemische Reduktion von Nitrat lieferte hauptsächlich Ammonium. Die Bildung von gasförmigem Stickstoff (N₂) wurde nicht beobachtet. Bei [60] wurde aufgrund seiner bekannten katalytischen Wirkung Kupfer als Elektrodenmaterial verwendet. Die Selektivität zu elementarem Stickstoff ist bei der elektrochemischen Reduktion jedoch äußerst gering; als Hauptendprodukt entsteht überwiegend Ammonium.

Die Firma **Vattenfall** [62] berichtete ebenfalls über ein elektrochemisches Reduktionsverfahren zur Nitratentfernung aus belastetem Grundwasser, bei dem das Nitrat zunächst mit einem Ionentauscher aus dem Wasser entfernt wird. Die Regenerierung des Ionenaustauscherharzes erfolgt mit einer Kochsalzlösung. Die mit Nitrat angereicherte Regenerationslösung durchfließt anschließend eine elektrochemische Zelle, in der an einer Kathode aus Nickel, Kupfer oder Kohlenstoff Nitrat zu Stickstoff, Lachgas und Ammonium reduziert wird. In den Informationsbroschüren der Firma Vattenfall werden allerdings keine Angaben zur Stickstoff-Selektivität und zur Anreicherung von Ammonium in der Regenerationslösung sowie der damit verbundenen Probleme gemacht.

Katalytische Reduktion und Ausfällung

In der Offenlegungsschrift DE 3830332 A1 der Hans Huber GmbH [63] wird ein Verfahren zur Nitratentfernung aus Trinkwasser beschrieben, bei dem das Nitrat zunächst mit Wasserstoff als Reduktionsmittel an einem geträgerten Mangan(IV)oxiddkatalysator zu

Ammonium reduziert wird. Alternativ kann auch ein Platin-Katalysator verwendet werden. Durch Zugabe von Phosphorsäure und Magnesiumoxid kann anschließend ein Magnesiumammoniumphosphatsalz ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) ausgefällt werden, das nach Abtrennung als Düngemittel Verwendung finden könnte.

Entfernung von Nitrat durch Nanofiltration

Van der Bruggen berichtete in [64] über die Anwendung der **Nanofiltration** für die Entfernung von Schadstoffen aus Oberflächen- und Grundwasser. Hauptanwendung der Nanofiltration für die Trinkwasseraufbereitung ist die Wasserenthärtung durch Entfernung der Härtesalze Ca^{2+} und Mg^{2+} . Das Rückhaltevermögen hängt stark von der Ladung der Ionen ab. Im allgemeinen ergibt sich für einwertige Kationen oder Anionen eine hohe Permeabilität, für zweiwertige Ionen eine hohe Rückhaltung. Aufgrund der Einwertigkeit des Ions wird von einer Nanofiltrationsmembran nur ein geringes Rückhaltevermögen für Nitrat erwartet. Allerdings konnte in Laborversuchen mit der Membran NF70 (Dow/Filmtec) ein Nitratrückhaltevermögen von bis zu 76 % erreicht werden. Die Entfernung von Calcium und anderen Mineralien wäre aber relativ groß im Vergleich zu Nitrat (bis zu 100 %). Dies ist allerdings nicht erwünscht; eine anschließende Remineralisierung des Trinkwassers wäre notwendig. Das salzreiche Retentat kann zudem bis zu 20 % des Feedvolumenstroms betragen.

Thermische Zersetzung

Bei Temperaturen über 600°C findet eine thermische Zersetzung von Nitraten zu Stickoxiden statt [47]. In einer Verbrennungs- oder Pyrolysereaktion könnten so die Nitratre in Stickoxide umgewandelt werden und anschließend in einer *Selektiven Katalytischen Reduktion* (SCR) mit Ammoniak oder Harnstoff zu elementarem Stickstoff umgesetzt werden. Der Energiebedarf dieses Verfahrens erscheint jedoch äußerst hoch, so dass es nur in bestimmten Anwendungsfällen, z. B. bei Sondermüllverbrennungsanlagen, sinnvoll erscheint.

4.3 Wasserwirtschaftliche Maßnahmen

Durch zunehmende Nitratgehalte im Grundwasser können Wasserwerke sich gezwungen sehen, durch wasserwirtschaftliche Maßnahmen die Einhaltung des Nitratgrenzwertes zu sichern [67].

Dies kann durch Vermischen von Wasser unterschiedlicher Herkunft, d. h. durch Verschneiden von hochbelastetem mit nitratarmen Wasser erfolgen. Weiterhin ist die Erschließung neuer Trinkwasserbrunnen in weniger belasteten Bereichen des Einzugsgebiets oder die Förderung von Grundwasser aus tieferen Grundwasserschichten möglich.

Bei zu hohen Nitratgehalten im Grundwasser kann es zur Schließung von Trinkwasserbrunnen kommen.

4.4 Maßnahmen zur langfristigen Nitratreduzierung

Auf Dauer gesehen muss eine zu hohe Belastung des Grundwassers mit Nitrat durch ein Angehen des Problems am eigentlichen Ursprung beseitigt werden. Dies ist möglich durch Beschränkung der Intensiv-Landwirtschaft und Einführung einer umweltgerechten Landwirtschaft. Im Folgenden sollen hierzu verschiedene Maßnahmen aufgeführt werden, allerdings ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Über die für den Standort geeigneten Schritte muss im Einzelfall entschieden werden:

- Förderung einer an den Standortbedingungen (Jahreszeiten, Bodenart, Niederschlagsmenge, etc.) und den Bedürfnissen der Kultur angepassten Düngung und Begrenzung der Düngung, so dass ein Nitrat-Grenzwert von 50 mg/L im Grundwasser nicht überschritten wird [43]

- Förderung des ökologischen Landbaus [43,44]
 - ⇒ Verzicht auf künstliche Mineraldünger und Verwendung von organischen Düngemitteln (Mist, Kompost)
 - ⇒ Vermeiden von Monokulturen (→ Fruchtwechsel, Mischkulturen)
 - ⇒ Vermeiden der Schwarzbrache (Auflassen un bebauter Ackerflächen nach der Ernte), da in der Übergangsphase zwischen zwei Kulturen der Stickstoffverlust durch Auswaschen ins Grundwasser am größten ist
 - ⇒ stattdessen Zwischenpflanzung von Deckfrüchten und Pflanzen zur Gründüngung; diese binden Reststickstoffmengen im Boden und können vor der Pflanzung der Folgefrucht untergepflügt werden.

- Ökologische, artgemäße Tierhaltung bzw. Beschränkung der Massentierhaltung [42]
 - ⇒ Begrenzung der Nutztierdichte (Schweine, Rinder)
(z. B. Beschränkung der Milchproduktion auf unter 14000 kg Milch pro Hektar Weideland und Jahr führt zu einer maximalen Belastung von 50 mg Nitrat pro Liter Grundwasser)

- Umwandlung von Ackerflächen zu Weideland (Wiesen)

- Einstellung der landwirtschaftlichen Nutzung in kritischen Gebieten [43], z. B. in unmittelbaren Trinkwassereinzugsgebieten und Umwandlung der Flächen zum Naturschutzgebiet
- Einführung eines Stickstoff-Buchführungssystems zur Erfassung aller Stickstoffeinträge in den Boden und Abgabenerhebung bei zu hohen Stickstoffeinträgen [42]

4.5 Katalytische Nitrat- und Nitritreduktion

4.5.1 Reaktion und Katalysator [65-96]

Die katalytische Nitrat-/Nitritreduktion (KNR-Verfahren) wurde zuerst von **Vorlop et al.** (TU Braunschweig) 1989 [65] beschrieben und in Zusammenarbeit mit der Solvay Umweltchemie GmbH entwickelt. Nitrit (NO_2^-) wird dabei an edelmetalldotierten Trägerkatalysatoren mit Wasserstoff als Reduktionsmittel zu Stickstoff reduziert. Als Nebenprodukt kann Ammonium (NH_4^+) entstehen. Zur katalytischen Nitritreduktion werden Palladium-Trägerkatalysatoren eingesetzt. Zum Abbau von Nitrat (NO_3^-) ist die Anwesenheit eines zweiten Metalls notwendig, vorzugsweise Kupfer, Zinn oder Indium [73]. Für den Abbau des Nitrats wurde folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:

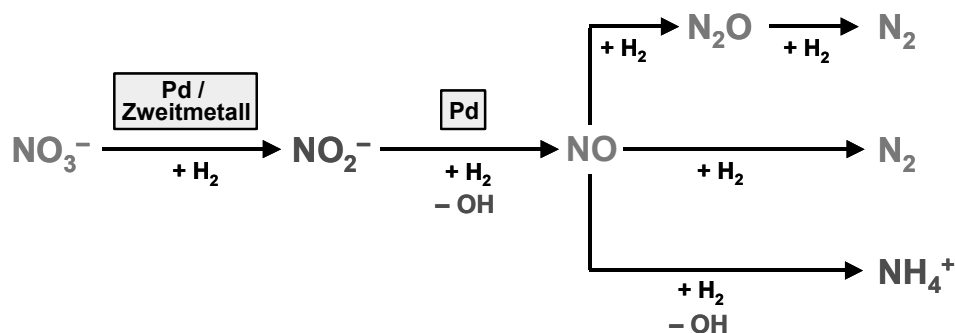
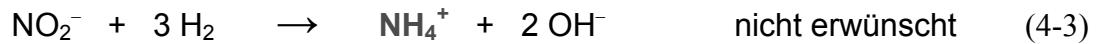
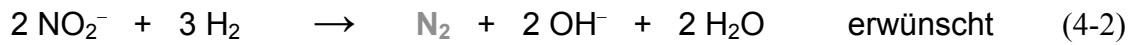
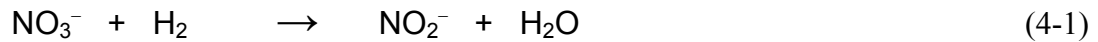


Abbildung 4-1: Reaktionsschema der katalytischen Nitratreduktion

Nitrat wird zunächst an einem bimetalischen Katalysator (Palladium + Cu, Sn oder In) mit Wasserstoff zu Nitrit reduziert. Nitrit kann dann an monometallichem Palladium weiter zu Stickstoff reduziert werden, wobei NO und N_2O (Lachgas) als intermediäre Produkte auftreten können. Ammonium kann als unerwünschtes Nebenprodukt entstehen.

Wie die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen, werden bei der Reduktion von Nitrat und Nitrit Hydroxidionen gebildet.



Dies bedeutet, dass während der Reaktion der pH-Wert ansteigt, falls die entstehenden Hydroxidionen nicht durch Zudosieren einer Säure neutralisiert werden.

Tacke [66] untersuchte die Nitritabbauaktivität an verschiedenen geträgerten Hydrierkatalysatoren (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Cu, Ni). SiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendete er als Trägermaterial in Form von feingemahlten Pulvern mit Partikelgrößen unterhalb von 32 μm . Palladium stellte sich als das geeignetste Metall heraus, das in der Lage ist, Nitrit mit genügend hoher Geschwindigkeit umzusetzen. Aktivität und Selektivität hängen dabei auch vom verwendeten Trägermaterial und der Herstellungsmethode ab [76]. So konnten mit Hilfe einer Imprägnierungsmethode bei Verwendung von SiO_2 -Trägern deutlich aktivere und N_2 -selektivere Katalysatoren erhalten werden. Bei Verwendung einer Fällungsmethode zum Aufbringen des Palladiums auf den Träger war es jedoch mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial möglich, aktivere Katalysatoren herzustellen.

Geträgertes Palladium alleine, ohne ein weiteres Metall, war inaktiv für die Reduktion von Nitrat. Für die Nitratreduktion erwiesen sich Palladium-Kupfer-Katalysatoren als besonders aktiv. Bei der Nitritreduktion stellten sich monometallische Pd-Katalysatoren als deutlich N_2 -selektiver im Vergleich zu Pd-Cu-Katalysatoren heraus. Durch die Verwendung eines Mischkatalysators, einer Mischung eines geträgerten, monometallischen Pd-Katalysators und eines bimetallichen Pd-Cu-Katalysators, konnte die Ansammlung von intermediär gebildetem Nitrit und die Bildung von Ammonium deutlich vermindert werden.

Im Vergleich zur autotrophen Denitrifikation mit Mikroorganismen kann nach Tacke [66] Nitrit an Palladium-Katalysatoren mit einer bis zu 50-fach höheren Volumenaktivität abgebaut werden. Die Reduktion von Nitrat an Cu-dotierten Pd-Katalysatoren kann mit einer bis zu 40-fach höheren Volumenaktivität erfolgen. Allerdings wird im Gegensatz zum biologischen Abbau bei der katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion Ammonium als Nebenprodukt gebildet.

Abbauaktivität und Stickstoff-Selektivität werden stark von den Reaktionsbedingungen beeinflusst [66,69]. Neben der Temperatur, der Nitratanfängskonzentration und der Wasserstoffkonzentration hat vor allem der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die

Nitratreduktion. Die Abbauaktivität nimmt mit steigendem pH-Wert ab, die Bildung von Ammonium hingegen zu.

Höroid [69] untersuchte die Reduktion von Nitrit in Abhängigkeit von der Partikelgröße des Katalysators. Mit zunehmender Partikelgröße ist eine Verringerung des Katalysatorwirkungsgrades festzustellen, die Nitritabbauaktivität nimmt ab und die Ammoniumbildung steigt an. Höroid erklärte dies mit einem **sich im Porensystem des Katalysators ausbildenden pH-Wert-Gradienten**. Durch die bei der Reaktion freigesetzten Hydroxidionen steigt der pH-Wert im Korninnern gegenüber dem pH-Wert im Reaktionsgemisch an, was wiederum eine verringerte Aktivität und eine erhöhte Ammoniumbildung bewirkt.

Von **Prüsse** [71,73] wurde die Abhängigkeit der Nitratreduktion vom Zweitmetall untersucht. Als Trägermaterial verwendete er pulverförmiges Aluminiumoxid mit einer Partikelgröße im Bereich von 2-3 μm . Bei Verwendung einer Fällungsmethode zur Katalysatorpräparation zeigten Zinn und Indium als Zweitmetall höhere Nitratabbauaktivitäten und Stickstoffselektivitäten als Kupfer. Pd-Sn- und Pd-In-Katalysatoren ermöglichten zudem eine deutlich geringere Bildung des unerwünschten und treibhausrelevanten Zwischenproduktes N_2O im Vergleich zu Pd-Cu-Katalysatoren [72]. Bei Herstellung der Katalysatoren mit Hilfe einer Imprägnierungsmethode wiesen Pd-In- und Pd-Cu-Katalysatoren jedoch höhere Aktivitäten als ein Pd-Sn-Katalysator auf [76].

Die Nitratabbauaktivität hängt auch vom Verhältnis Palladium/Zweitmetall ab. Für alle Katalysatorsysteme existieren optimale Pd-Zweitmetall-Verhältnisse, bei denen maximale Stickstoffselektivitäten erhalten werden. Diese sind aber auch von der verwendeten Herstellungsmethode abhängig.

Zur Vermeidung von pH-Wert-Gradienten in den makroskopischen Katalysatorpartikeln wurde von Prüsse [71] und **Hähnlein** [72] Ameisensäure statt Wasserstoff als Reduktionsmittel eingesetzt. Ameisensäure zerfällt an metallischem Palladium in Wasserstoff und Kohlendioxid. Durch das freiwerdende Kohlendioxid findet am katalytischen Metall innerhalb des Porensystems des porösen Katalysators eine Neutralisation der bei der Reaktion entstehenden Hydroxidionen statt. Ein pH-Wert-Anstieg kann so besser verhindert werden. Weitere Vorteile der Ameisensäure sind die einfache Dosierung, die druckunabhängige und unbegrenzte Löslichkeit sowie die einfache und sichere Reaktionsführung.

Neben dem Arbeitskreis um Professor Vorlop an der TU Braunschweig haben sich eine Vielzahl anderer Arbeitsgruppen mit der katalytischen Nitratreduktion beschäftigt. Die wichtigsten erhaltenen Ergebnisse sollen hier wiedergegeben werden.

Pintar [78-85] untersuchte die katalytische Nitratreduktion an pulverförmigen, geträgerten Pd-Cu-Bimetallkatalysatoren mit Wasserstoff als Reduktionsmittel. Als Träger verwendete er $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer mittleren Partikelgröße von 25 μm . Der Einsatz verschiedener Nitratsalze zeigte eine Abhängigkeit der Nitratreduktion von dem vorhandenen Kation. Danach erfolgt

der Nitratabbau schneller mit zunehmendem Ionisierungspotential des Kations und nahm in der Reihenfolge $K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$ zu [78]. Bei Anwesenheit von Hydrogencarbonat gingen Abbauaktivität des Katalysators und Selektivität zu Stickstoff zurück, was nach Pintar auf eine konkurrierende Adsorption des Hydrogencarbonats zum Nitrat aufgrund der ähnlichen Struktur zurückzuführen sein könnte. Für eine geringere Ammoniumbildung wird in [79] zur Präparation des bimetalischen Pd-Cu-Katalysators die Beschichtung des Trägers zuerst mit Kupfer und dann mit Palladium empfohlen. Pintar berichtete weiterhin, dass bei seinen Untersuchungen an reinem Kupfer keine Reduktion von Nitrat oder Nitrit stattfand, aber eine Umsetzung von Nitrat an einer mechanischen Mischung eines Pd- γ -Al₂O₃-Katalysators mit pulverförmigem Kupfer zu beobachten war.

Zur Umsetzung der katalytischen Nitratreduktion in den technischen Maßstab untersuchte Pintar in [85,86] die Kombination eines Anionenaustauschers mit der katalytischen Nitratreduktion. Die Regenerierung des Ionenaustauschers erfolgte mit NaCl-Lösung. In einem weiteren Reaktor wurde anschließend das angereicherte Nitrat mit Hilfe der katalytischen Nitratreduktion abgebaut, wobei der pH-Wert durch Zudosierung von Salzsäure konstant gehalten und die Chloridionen ersetzt wurden. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass entstandenes Nitrit und Ammonium nicht direkt in das zu behandelnde Wasser gelangen. Allerdings verliert der verwendete bimetalische Palladium-Kupfer-Katalysator unter diesen Bedingungen mit jedem Zyklus an Aktivität. Pintar erklärte dies durch die Akkumulation von Ammonium, Chlorid und Hydroxid auf der Katalysatoroberfläche. Zudem fällt bei diesem Verfahren immer noch eine zu entsorgende konzentrierte Salzlösung an, auch wenn diese geringer ausfällt als bei einem reinen Ionenaustauschprozess.

Bei Epron [87-89] konnte Nitrat und Nitrit an einem frisch reduzierten, Al₂O₃-geträgerten Katalysator, der nur Kupfer als katalytisch aktives Metall enthielt, reduziert werden [87]. Bei dieser Reaktion entstand hauptsächlich Ammonium. Allerdings verlor dieser Katalysator sehr schnell seine Aktivität völlig, so dass nach sehr kurzer Zeit kein weiterer Abbau von Nitrat oder Nitrit stattfand. Weiterhin stellte Epron fest, dass ein Abbau von Nitrat und Nitrit auch an einem Pd-Katalysator erfolgt, der als Trägermaterial Ceroxid (CeO₂) enthält [88]. Bei der Aktivierung des Nitrats spielt das Redoxpaar $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$ eine entscheidende Rolle. Nitrat soll demnach durch dreiwertige Cer-Spezies (Ce³⁺) zu Nitrit reduziert werden, wodurch diese zu Ce⁴⁺ oxidiert wird. Durch den am Palladium aktivierten Wasserstoff wird Ce⁴⁺ wieder zu Ce³⁺ reduziert. Allerdings verlief die Umsetzung von Nitrat an dem Pd-CeO₂-Katalysator sehr selektiv zu Ammonium. Um den pH-Wert während der Reaktion zu kontrollieren, wurde in einem Experiment ein H₂-CO₂-Gemisch im Verhältnis 1:1 in die Reaktionslösung dosiert. Der Nitratabbau am Pd-CeO₂-Katalysator kam nach kürzester Zeit zum Erliegen. Der Abbau von Nitrit wurde überraschenderweise dagegen nicht negativ durch die Anwesenheit von CO₂ beeinflusst. Dieses Ergebnis ist möglicherweise durch eine erfolgte, starke Adsorption des Kohlendioxids an der CeO₂-Oberfläche zu erklären. Die Umsetzung des Nitrats erfolgte weiterhin an der unveränderten Palladiumoberfläche des Katalysators. Im Grundwasser sind allerdings immer Anteile von Kohlensäure, Carbonat oder Hydrogencarbonat vorhanden, die an der Oberfläche des Ceroxids adsorbieren können. Deshalb und wegen der hohen Selektivität

tivität zu Ammonium sind Pd-CeO₂-Katalysatoren nicht für die Entfernung von Nitrat aus Trinkwasser geeignet.

Chadwick et al. [90] untersuchten die katalytische Nitratreduktion an Palladium-Indium- und Palladium-Zinn-Katalysatoren mit Aktivkohle als Trägermaterial. Die verwendeten Katalysatorpartikel wiesen Partikelgrößen unter 13 µm auf. Diese Katalysatoren zeigten eine ähnlich hohe Aktivität wie Metalloxid-geträgerte Katalysatoren, allerdings wurde intermediär sehr viel Nitrit gebildet.

Mönnich [91,92] stellte Pd-Sn-Al₂O₃-Katalysatoren für die katalytische Nitratreduktion mit Hilfe einer kontrollierten Oberflächenreaktion (CSR = Controlled Surface Reaction) mit Tetrabutyl-Zinn als Zinnvorstufe her. Diese Katalysatoren zeigten im Vergleich zu Katalysatoren, die durch Nassimprägnierung hergestellt wurden, deutlich höhere Aktivitäten. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass hohe Nitratabbauaktivitäten möglich sind, wenn Palladium und Zinn auf dem Träger in unmittelbarer Nähe nebeneinander vorliegen.

In der Patentschrift DE 19815669 C2 der **Technischen Universität Dresden** [93] wird als entscheidender Nachteil einer rein elektrochemischen Nitratreduktion die unvermeidbare Überhydrierung zu Ammonium genannt. Nachteil bei der alleinigen katalytischen Nitratreduktion an Pd-Cu-Katalysatoren sei die Oxidation des Kupfers bei der Reduktion von Nitrat zu Nitrit. Dadurch komme es vor allem bei höheren Nitratkonzentrationen verstärkt zu einer Auflösung der Kupfer-Komponente des Katalysators. Durch Reduktion mit Wasserstoff kann das Kupfer zwar wieder reduziert werden, scheidet sich dann aber möglicherweise unkontrolliert auf der Palladium-Oberfläche ab. Der Katalysator verliert so mit der Zeit an Aktivität und Selektivität. Daher wird im Patent eine Kombination aus elektrochemischer und katalytischer Reduktion von Nitrat in wässrigen, insbesondere hochkonzentrierten Lösungen, wie sie z. B. bei der Regenerierung von Ionenaustauschern anfallen, vorgeschlagen. Nitrat wird dabei zunächst elektrochemisch an einer Kathode aus Silber oder einem anderen leitfähigen Material reduziert. Das Kathodenpotential wird so gewählt, dass Nitrat zunächst nur zu Nitrit reduziert wird. Anschließend wird das entstandene Nitrit katalytisch mit Wasserstoff an einem Edelmetallkatalysator mit hoher Selektivität zu Stickstoff reduziert. Durch diese Kombination sollen die oben erwähnten Nachteile vermieden werden.

Beim **EKNR-Verfahren der ELWATEC Elektrolyse- und Wassertechnik GmbH** [94,95] wird der für die katalytische Nitrat- und Nitritreduktion notwendige Wasserstoff separat in einer Elektrolyseanlage elektrochemisch erzeugt und in das Wasser eingebracht. Als Katalysatoren werden metallisches Palladium und Kupfer eingesetzt [96].

Beim **EKN-Verfahren der Fachhochschule Gießen** [96] wird Nitrat in einem elektrokatalytischen Verfahren durch die Bildung von atomarem Wasserstoff an einer Kathode reduziert. An der Graphitanode wird in verdünnter Schwefelsäure Wasser zu Sauerstoff und Oxoniumionen (H₃O⁺) umgesetzt. Der Anoden- und Kathodenraum wird durch eine Kationenaustauschermembran getrennt, die nur die Oxoniumionen auf die Kathodenseite

gelangen lässt. An der Kathode wird durch den entstehenden atomaren Wasserstoff Nitrat und Nitrit umgesetzt. Als Kathodenmaterial wurden verschiedene Metalle getestet. Bei Verwendung von Graphit- oder Edelstahlelektroden, die mit Kupfer oder Zinn beschichtet wurden, fand eine Reduktion von Nitrat zu Nitrit statt. Allerdings wurde das entstandene Nitrit nicht weiter umgesetzt. Bei mit Palladium und Kupfer beschichteten Elektroden fand der Abbau von Nitrat zu Stickstoff und Ammonium mit Nitrit als Zwischenprodukt statt. Der Abbau verlief optimal in einem pH-Bereich von 2.5 bis 4. Außerhalb dieses Bereichs nahm die Abbauaktivität stark ab. Überraschenderweise zeigte sich, dass die Verwendung von Zinnbronze-Drahtgeweben (Cu-Sn-Legierung) ohne Palladium als Kathodenmaterial auch den Abbau von Nitrat zu Stickstoff und Ammonium ermöglicht.

4.5.2 Katalysatorformen für den technischen Einsatz

Der Einsatz von feinen Pulverkatalysatoren ist in technischen sowie in kontinuierlichen Anlagen aufgrund der geringen Partikelgröße und der damit verbundenen Rückhalteproblematik äußerst schwierig und aufwendig. Die Verwendung von größeren, porösen Katalysatorpellets im Millimeterbereich führt jedoch bei der katalytischen Nitratreduktion aufgrund der im Porensystem auftretenden Konzentrationsgradienten und vor allem wegen des pH-Wert-Anstiegs, zu geringen Nitrat- und Nitritabbauaktivitäten und zu einer hohen Ammoniumbildung. Verschiedene Arbeitsgruppen haben sich daher damit beschäftigt, geeignete Katalysatorformen für die katalytische Nitratreduktion zu entwickeln oder pulverförmige Katalysatoren in geeigneter Form zu immobilisieren:

Lefferts schlägt in [97] eine dünne **Washcoat-Beschichtung aus Kohlenstoff-Nanofasern auf einem monolithischen Träger** für schnelle Flüssigphasenreaktionen vor. Bei schnellen Reaktionen in der Flüssigphase können aufgrund der geringen Diffusionskoeffizienten leicht Konzentrationsgradienten in porösen katalytischen Materialien auftreten. Für solche Reaktionen versucht man strukturierte Katalysatorformen zu entwickeln, die für den Stoffaustausch eine große Fest-Flüssig-Oberfläche aufweisen bei gleichzeitig kurzen Diffusionswegen. Die vorgeschlagenen Kohlenstoff-Nanofasern können durch Methanzerersetzung an kleinen Nickelpartikeln erzeugt werden. Sie weisen hohe Oberflächen auf ($180 \text{ m}^2/\text{g}$) und können mit einer Dicke unter $1 \mu\text{m}$ auf den Wänden der Monolith-Kanäle abgeschieden werden. Dieser Katalysortyp könnte nach Lefferts auch für die katalytische Nitratreduktion vorteilhaft eingesetzt werden.

Wärnå et al. [98] untersuchten die Kinetik der katalytischen Nitratreduktion an einem **monolithischen Katalysator** mit Al_2O_3 -Washcoat, auf dem Palladium und Kupfer als Aktivkomponenten aufgebracht wurden. Er schlug monolithische Reaktoren als geeignete Alternative zu Pulverkatalysatoren oder Katalysatorpellets vor, da Monolithe über eine hohe mechanische Stabilität und gute Stofftransporteigenschaften verfügen. Die Experimente

wurden bei einer Temperatur von 60°C und bei Wasserstoffdrücken von 2 bar und 4 bar durchgeführt.

In der Offenlegungsschrift DE 3830850A1 [99] wird als Voraussetzung zur Vermeidung der Ammoniumbildung bei der katalytischen Nitratreduktion ein Katalysatorträger genannt, der über eine **bimodale Porenradienverteilung** verfügt. Der Träger verfügt idealerweise einmal über Poren in einem Durchmesserbereich von 2.5 bis 10 nm, das zweite Maximum sollte zwischen 250 nm und 1 µm liegen. Der Makroporenanteil sollte vorzugsweise zwischen 40-50 % bezogen auf das Gesamtporenvolumen, in jedem Fall aber über 20 % liegen.

Ilinitch [100-102] schlug die Verwendung von **symmetrischen, katalytischen Membranen** aus Keramik vor, bei denen die mit Wasserstoff gesättigte **Reaktionslösung durch die Membran** gepumpt wird und somit der Diffusionseinfluss verhindert werden könnte. Da der Umsatz von Nitrat bei einem einmaligen Durchgang aufgrund der kurzen Kontaktzeit durch die Membran sehr gering ist, wurde die Reaktionslösung im Kreislauf durch die Membran geführt. Ilinitch verwendete keramische Flachmembranen aus Silicium-Aluminiumoxid mit einer Dicke von 4.6 mm und mit mittleren Porendurchmesser von 1 µm. Durch ein Nass-impregnierungsverfahren wurde die Membran mit Palladium und Kupfer beschichtet. Im Vergleich zu einem pulverförmigen Pd-Cu- γ -Al₂O₃-Katalysator mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm konnte er bei der Verwendung der keramischen Membran höhere Nitrat-abbauraten erreichen. Der Abbau verlief mit zunehmendem Fluss durch die Membran schneller. Allerdings berichtete Ilinitch nicht über die Ammoniumbildung und die Abhängigkeit der Selektivität von der Durchflussrate durch die Membran. In [103] verwendete Ilinitch symmetrische Polyamid-Membranen mit mittleren Porendurchmesser von 0.4 µm. Membranen, die nur mit Palladium oder Kupfer alleine beschichtet waren, zeigten so gut wie keine Nitrat-abbauaktivität. An mit Pd und Cu gemeinsam beschichteten Membranen konnte hingegen Nitrat reduziert werden. Interessanterweise erfolgte ein ähnlich guter Nitrat-abbau auch an monometallischen Membranen, die entweder Palladium oder Kupfer alleine enthielten und die in abwechselnder Reihenfolge in einem Stapel hintereinander angeordnet waren. Das bedeutet, dass auch bei einer gewissen räumlichen Trennung von Palladium und Kupfer, wenn also keine bimetalischen, sondern nur monometallische Partikel nebeneinander vorliegen, ein Nitrat-abbau erfolgt. Ilinitch nimmt an, dass bei der katalytischen Nitrat-
reduktion mit Wasserstoff als Reduktionsmittel ein "Wasserstoff-Spillover-Effekt" als entscheidender Bestandteil des Reaktionsmechanismus auftritt. Wasserstoff wird demnach dissoziativ an Palladium aktiviert. An Kupfer erfolgt die Aktivierung des Nitrats, es wird zu Nitrit reduziert und Kupfer wird dadurch oxidiert. Aktivierte Wasserstoffspezies wird vom Palladium zum Kupfer übertragen (Wasserstoff-Spillover), und reduziert und regeneriert dort somit oxidierte Kupferspezies.

Lüdtke [104,105] untersuchte die katalytische Nitratreduktion an Pd-Cu-Al₂O₃-Katalysatoren, die in Ultrafiltrationsmembranen aus Polyetherimid eingebettet waren. Die Al₂O₃-Katalysatorpartikel in der Membran hatten durchschnittliche Partikelgrößen von 2-5 µm und der Anteil der Katalysatorpartikel in der Polymermembran betrug etwa 27 Gew.-%. Die

Membranen waren in Form von Hohlfasern oder als Flachmembranen aufgebaut und wurden von der Reaktionslösung durchströmt. Der für die Reaktion nötige Wasserstoff wurde zuvor in die Nitratlösung eingebracht. Die Aktivität und Selektivität war bei Lüttkes Untersuchungen von dem Wasserfluss durch die Membran abhängig. Mit zunehmendem Fluss nahm die Aktivität zu und es wurde weniger Nitrit- und Ammonium gebildet. Aufgrund der geringen Porengröße der Membran, der begrenzten Stabilität und des auftretenden Druckverlusts konnten jedoch nur maximale Flussdichten von $25 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ erreicht werden. Unter diesen Bedingungen konnten Stofftransporteinflüsse nicht vollständig eliminiert werden, was insgesamt zu niedrigeren Aktivitäten bei Stickstoffselektivitäten von etwa 80 % führte. Auch die ermittelte, relativ geringe Aktivierungsenergie von 6.5 kJ/mol deutet auf Stofftransporteinflüsse hin.

Strukul et al. [106] und **Daub** et al. [107-109] schlugen die Verwendung von asymmetrischen, keramischen Rohrmembranen als Träger für die katalytische Nitratreduktion vor. Dabei befinden sich die katalytischen Metalle in der dünnen Deckschicht einer asymmetrischen Membran. Die Membran dient in diesem Fall zu Fixierung des Katalysators und gleichzeitig als Dosierorgan für Wasserstoff. Die Verwendung katalytisch aktiver Membranen als sogenannter *katalytischer Diffusor* ist elementarer Bestandteil dieser Arbeit und wird in Kapitel 5 ff. näher erläutert werden. Strukul stellte bei der Verwendung von Membranen eine deutlich niedrigere Aktivität und eine etwas geringere Selektivität zu Stickstoff im Vergleich zu einem herkömmlichen Pd-Cu-Pulverkatalysator fest. Daub [109] berichtete, dass bei der Verwendung von keramischen Membranen, die mit Palladium und Zinn beschichtet waren, eine Deckschicht aus ZrO_2 bessere Aktivitäten und Selektivitäten liefert als eine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht.

Matatov-Meytal et al. [111,112] und **Renken** et al. [112-114] verwendeten **strukturierte Packungen aus Glasfaser- und Kohlenstoffgeweben** als Träger für Palladium- und Palladium-Kupfer-Katalysatoren. Unter anderem wurden diese Gewebekatalysatoren auch für die Reduktion von Nitrit und Nitrat mit Wasserstoff als Reduktionsmittel getestet. Nach [111] werden mit diesem Katalysortyp gute Aktivitäten und Stickstoff-Selektivitäten im Vergleich zu Pulverkatalysatoren erreicht. Allerdings ist die Menge des katalytisch aktiven Metalls, die auf das Gewebe aufgebracht werden kann, beschränkt. In [113] wurden Kohlenstoffgewebe, Glasfasergewebe, und Glasfasergewebe, auf denen eine dünne $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht aufgebracht wurde, miteinander verglichen. Die mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Palladium beschichteten Glasfasern stellten sich bei der katalytischen Reduktion von Nitrit als am aktivsten und für die Bildung von Stickstoff am selektivsten heraus. Besonderer Vorteil der Gewebekatalysatoren ist der geringe Druckverlust, auch bei hohen Durchsätzen, im Vergleich zu anderen Katalysatorformen.

Auch die inhomogene Verteilung der katalytisch aktiven Metalle auf einem kugelförmigen Katalysator mit Konzentrierung im Oberflächenbereich, also die Verwendung von sogenannten **Schalenkatalysatoren**, stellt eine Möglichkeit dar, bei Katalysatorpellets kurze Diffusionswege zu realisieren. Hörold [69] untersuchte die Reduktion von Nitrit an einem

SiO₂-Träger mit einer mittleren Partikelgröße von 0.5 mm. Palladium wurde in einer 50 µm dicken Außenschicht des Katalysators abgeschieden. Im Vergleich zu Pulverkatalysatoren wurden etwas geringere N₂-Selektivitäten erreicht, was nach Hörold auf eine nicht optimale Palladiumverteilung auf dem Trägermaterial zurückzuführen ist. In einer Schicht von 50 µm liegen allerdings immer noch wesentlich längere Diffusionswege vor als bei einem Pulverkatalysator mit einer Partikelgröße von 2-3 µm.

Nach Prüsse [71] stellte sich die Präparation makroskopischer, bimettallischer Katalysatoren mit hoher Aktivität und hoher N₂-Selektivität als sehr schwierig heraus. Die Entstehung aktiver und selektiver bimettallischer Zentren auf dem Trägermaterial ist stark von den Präparationsbedingungen abhängig. Diese lassen sich bei Pulverkatalysatoren noch gut beherrschen. Mit zunehmender Partikelgröße wird es jedoch schwieriger, eine gleichmäßige Abscheidung der katalytisch aktiven Metalle, vor allem bei zwei unterschiedlichen Metallen, zu erreichen. Bei großen Partikeln bilden sich über den Partikelradius unterschiedliche Konzentrationsprofile der beiden Metalle aus. Die Bildung bimettallischer Pd/Zweitmetall-Spezies wird dadurch erschwert. Hörold, Prüsse und Hähnlein [72] haben sich in ihren Arbeiten daher auf die **Verkapselung** der entwickelten und optimierten **pulverförmigen Katalysatoren** konzentriert:

Hörold [69] und Prüsse [71] haben **Pulverkatalysatoren in Polyvinylalkohol-Hydrogelperlen** verkapselt. Diese sind mechanisch stabil und elastisch und können so als abriebfester Katalysator in einem Rühr- oder Wirbelschichtreaktor eingesetzt werden. Trotz guter Diffusionseigenschaften der Polymermatrix bewirkte die Verkapselung einen Aktivitätsverlust und die Selektivität zu Stickstoff verringerte sich deutlich. Zusätzlich kam es bei den nitratreduzierenden Bimetallkatalysatoren (Pd-Cu, Pd-Sn, Pd-In) zu einer schnellen Desaktivierung des Katalysators. Nach Prüsse erfolgte die Desaktivierung durch die Polymermatrix (Polyvinylalkohol) selbst.

Hähnlein [72] untersuchte die Nitratreduktion mit **Hohlfasermembranen**, deren intrakapillares Volumen **mit Pulverkatalysator** gefüllt war. Die verwendeten Hohlfasern, die normalerweise bei der Dialyse eingesetzt werden, bestanden aus modifizierter Cellulose oder Polysulfon, hatten einen Innendurchmesser von etwa 200 µm bei einer Membrandicke von 10-50 µm. Der mittlere Porendurchmesser der Membran lag unter 100 nm. Bei diesem Aufbau können die Reaktanden nur durch Diffusion durch die Membran an die Katalysatoroberfläche gelangen. Diese Immobilisierung des Pulverkatalysators verursachte einen drastischen Aktivitäts- und Selektivitätsverlust. Durch Modellierung der Konzentrationsverläufe für die katalytische Nitritreduktion konnte ein pH-Wert-Anstieg in den Hohlfasern auf Werte über 10 abgeschätzt werden, bei einem Wert von pH = 5 im Reaktionsgemisch.

4.5.3 Langzeitstabilitätsprobleme der katalytischen Nitratreduktion

Die **Solvay Umweltchemie GmbH** [115] berichtete über Untersuchungen im Pilotanlagenmaßstab zur katalytischen Nitratreduktion an Pd-Cu-Katalysatoren. Die Anlage war für einen Durchsatz von 7 m³ Grundwasser pro Stunde ausgelegt. Das zu behandelnde Grundwasser hatte einen Nitratgehalt von etwa 80 mg/L. Die Anlage bestand aus mehreren Reaktoren. Im ersten Reaktor fand die Umsetzung von im Wasser gelösten Sauerstoff mit Wasserstoff an Palladiumkatalysatoren zu Wasser statt. Die eigentliche Nitratentfernung erfolgte in zwei weiteren Reaktoren. Im zweiten Reaktor fand die Umsetzung von Nitrat an einem Pd-Cu-Al₂O₃-Katalysator statt; ein dritter Reaktor entfernte intermediär gebildetes Nitrit an einem Pd-Al₂O₃-Katalysator. Zur Neutralisation der gebildeten Hydroxidionen wurde Kohlendioxid eingesetzt.

Nach mehreren Wochen Betriebszeit ging jedoch die Katalysatoraktivität zurück und auf dem Katalysator konnte der Aufwuchs von Biomasse beobachtet werden. Auch eine vorherige Desinfektion des Wassers mit Natriumhypochlorit zur Abtötung der im Grundwasser natürlich vorhandenen Bakterien konnte die Biomasseanreicherung in den Reaktoren nicht verhindern. Der Katalysator kann auch durch Wechselwirkung mit ionischen Wasserinhaltsstoffen (Calcium, Magnesium, Phosphor, Sulfat, Silikat) eine Modifikation erfahren haben. Als Folge dieser beiden Einflüsse nahm die Bildung von intermediärem Nitrit zu und die Ammoniumkonzentration ging mit der Zeit zurück. Im vierten Quartal erreichte die Nitritbildung im zweiten Reaktor stabile Maximalwerte um 25 mg/L. Die Ammoniumbildung ging auf Null zurück. Im dritten Reaktor wurde das gebildete Nitrit nur noch zu 80 % reduziert, wodurch eine Erweiterung dieses Reaktors nötig wurde.

Das **Umweltbundesamt** führte im Auftrag des Bundesministeriums für Gesundheit 1998 eine **Beurteilung des Solvay-KNR-Verfahrens** durch [116]. Danach ist das Verfahren "*mit der bisher angewendeten Technologie aus hygienischen Gründen zur Trinkwasseraufbereitung nicht geeignet*". Durch unkontrolliertes mikrobiologisches Wachstum in den Reaktoren komme es neben einer Desaktivierung der Katalysatoren zum Auftreten einer hohen Zahl an Mikroorganismen im Ablauf der Anlage. Die Desaktivierung der Katalysatoren führe zu einer ungenügenden Nitrat-abbauleistung, hohen Ammoniumkonzentrationen und gefährlich hohen Nitritkonzentrationen. Hohe Nitritkonzentrationen im Trinkwasser wurden als akut toxisch bewertet und traten bei dem untersuchten Verfahren in Einarbeitungsphasen, bei plötzlicher Erhöhung des Durchsatzes und vor allem in Phasen nachlassender Nitrat-abbauaktivität durch zunehmenden mikrobiellen Aufwuchs auf.

Nach **Lecloux** [117] sind im Grundwasser vorhandene Sulfationen für die Desaktivierung des Palladium-Katalysators verantwortlich. Daub [110] konnte in Laborversuchen bei Verwendung von mit Nitrat- und Sulfationen angereichertem bidestilliertem Wasser jedoch keine

Minderung der Katalysatoraktivität durch Sulfationen feststellen. Aufgrund dieser Ergebnisse liegt die Schlussfolgerung nahe, dass durch Sulfat in destilliertem Wasser keine Desaktivierung des Palladiumkatalysators stattfindet. Das Sulfation ist zu stabil als dass es mit an Palladium aktivierten Wasserstoff reduziert werden könnte. Bei Anwesenheit von Mikroorganismen kann Sulfat aber durch diese zu Sulfit (SO_3^{2-}) reduziert werden. Die weiterführende Reduktion zu Sulfid (S^{2-}) kann dann durch den aktivierten Wasserstoff am Palladium-Katalysator oder wiederum durch mikrobielle Reduktion erfolgen. Die entstehenden Sulfidionen vergiften die katalytisch aktive Palladiumoberfläche irreversibel. Eine mögliche Vergiftung des Pd-Katalysators ist natürlich auch durch im Grundwasser in Spuren vorhandene Schwermetalle (Blei, Arsen etc.) denkbar.

5 Einsatz keramischer Membranen als katalytischer Diffusor

5.1 Verwendung von asymmetrischen, keramischen Membranen für Hydrierreaktionen

Bei Gas-Flüssigreaktionen in einem herkömmlichen Mehrphasenfestbettreaktor (Rieselreaktor bzw. Trickle-Bed Reaktor) ergibt sich aufgrund der Diffusion in den Poren der flüssigkeitsgefüllten Katalysatorpellets eine Stofftransportlimitierung der Reaktion. Zudem stellt der Flüssigkeitsfilm auf dem Pellet einen zusätzlichen Transportwiderstand für den Übergang der gasförmigen Komponente an den Katalysator dar. Auch die Verteilung der flüssigen Phase kann Probleme bereiten. Es kann zur Kanalbildung und einer unvollständigen Benetzung des Feststoffkatalysators kommen. Insgesamt ergibt sich bei einem Rieselreaktor also eine unzureichende Kontaktierung der beiden Reaktanden (flüssig, gasförmig) mit dem heterogenen Katalysator. Harold et al. [118] schlugen daher die Verwendung asymmetrischer Membranen, die den eigentlichen Katalysator ausschließlich in einer dünnen Schicht enthalten, als effektiven Kontaktor für die unterschiedlichen Phasen mit dem Katalysator vor.

Zur Überprüfung dieses Konzepts untersuchten Harold et al. die Hydrierung von α -Methylstyrol zu Cumol an einer mit Palladium beschichteten keramischen Rohrmembran. Diese hatte einen äußeren Durchmesser von 5 mm und einen inneren von 2.8 mm. Die Membran bestand aus einem grobporösen α - Al_2O_3 -Träger mit einer mesoporösen γ - Al_2O_3 -Deckschicht auf der Innenseite der Membran mit einer Dicke von 50 μm . In die Deckschicht war Palladium abgeschieden worden. Der gasförmige Wasserstoff wurde während der Reaktion auf der Seite der beschichteten Deckschicht an den Katalysator herangeführt, das flüssige α -Methylstyrol gelangte bei gleichem Druck über den keramischen Träger zum Katalysator. Im Vergleich zu einem vollständig benetzten Katalysator-Pellet konnte eine bis zu 20-fach höhere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden, da der Wasserstoff bei diesem Konzept direkten Zugang zu der katalytischen Schicht hat, eine Filmdiffusion entfällt und sich daher bedeutend kürzere Diffusionswege ergeben. Allerdings ist naheliegend, dass dieses Konzept nur dann Sinn macht, wenn eine Limitierung durch den flüssigen Reaktanden ausgeschlossen werden kann, weil dieser z. B. im Überschuss vorhanden ist.

Dalmon et al. [119] untersuchten die Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin an einer asymmetrischen, rohrförmigen Membran mit einer Pt- γ - Al_2O_3 -Deckschicht auf der Innenseite. Nitrobenzol wurde dazu in Ethanol gelöst. Die beiden unterschiedlichen Platzierungsmöglichkeiten für den gasförmigen und flüssigen Reaktanden wurden miteinander verglichen. Bei den Experimenten lag auf beiden Seiten (Membraninnen- und Membranaußenseite) der

gleiche Druck vor. Die Variante, bei der der Wasserstoff auf der Seite der katalytischen Schicht auf der Membraninnenseite und das Nitrobenzol über den grobporösen Träger zudosiert wurde, zeigte höhere Aktivitäten und eine sehr geringe Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck, da hier der Wasserstoff im Vergleich zum Dreiphasen-Rieselreaktor nicht limitierend wirkt. Im umgekehrten Fall, bei Dosierung des in Ethanol gelösten Nitrobenzols in die Membran auf der Seite der katalytischen Schicht bei gleichzeitiger Dosierung des Wasserstoffs über den grobporösen Träger von außen, ergaben sich geringere Aktivitäten, wenn das flüssige Reaktionsmedium nicht zuvor mit Wasserstoff gesättigt wurde.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Konzept des **katalytischen Diffusors** befindet sich die katalytische Deckschicht auf der Außenseite einer Rohrmembran und der gasförmige Reaktand wird unter erhöhtem Druck in die Membran dosiert. Das Prinzip wird ausführlich in Kapitel 5.3 erklärt.

5.2 Membranaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden asymmetrische, keramische Membranen als **katalytischer Kontaktor** zwischen flüssigen und gasförmigen Reaktanden verwendet. Die Membranen wurden vom Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e. V. (HITK) bezogen und werden normalerweise in der Ultra- oder Mikrofiltration eingesetzt. Für die experimentellen Untersuchungen wurden Rohrmembranen mit einem Außendurchmesser von 10 mm, einem inneren Durchmesser von 7 mm und einer Länge von etwa 10 cm verwendet (siehe Abbildung 5-1). Bei rohrförmigen, keramischen Filtrationsmembranen befindet sich die Deckschicht normalerweise auf der Innenseite. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden von HITK keramische Membranen mit der Deckschicht auf der Außenseite bezogen.

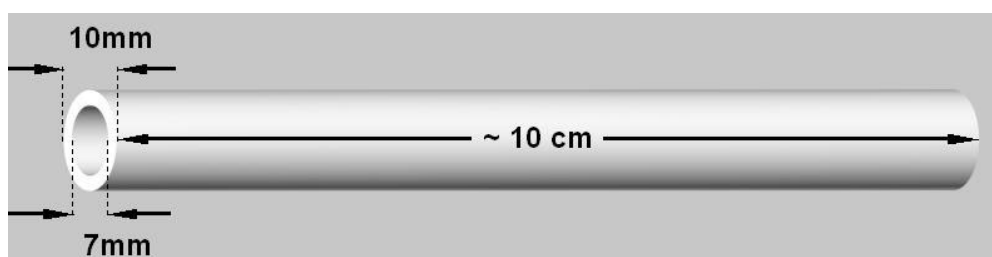


Abbildung 5-1: Abmessungen der eingesetzten keramischen Rohrmembranen

Die asymmetrischen Rohrmembranen bestehen aus einem grobporösen α -Aluminiumoxid-Träger mit Poren im Durchmesserbereich von etwa $3 \mu\text{m}$, einer oder mehreren $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten und einer feinporösen Deckschicht auf der Außenseite der Rohrmembran

aus unterschiedlichem keramischen Material und mit unterschiedlichen Porendurchmessern (5 nm bis 400 nm). Die Porengröße der einzelnen Schichten richtet sich nach dem Material, der Partikelgröße und der Herstellungsmethode (Schlickergießen oder Sol-Gel-Methode). Die Deckschicht kann aus α - Al_2O_3 , ZrO_2 , γ - Al_2O_3 und TiO_2 bestehen. Ihre Dicke liegt im Bereich von 1 μm bis 40 μm . Abbildung 5-2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer keramischen Membranen mit einer α - Al_2O_3 -Deckschicht mit Porendurchmessern im Bereich von 100 nm. Nach Herstellerangaben werden bei der Herstellung einer solchen Membran auf einem grobporösen Träger (α - Al_2O_3 , 3 μm) zunächst zwei Zwischenschichten (Porendurchmesser: 1 μm und 200 nm) vor der eigentlichen Deckschicht aufgebracht.

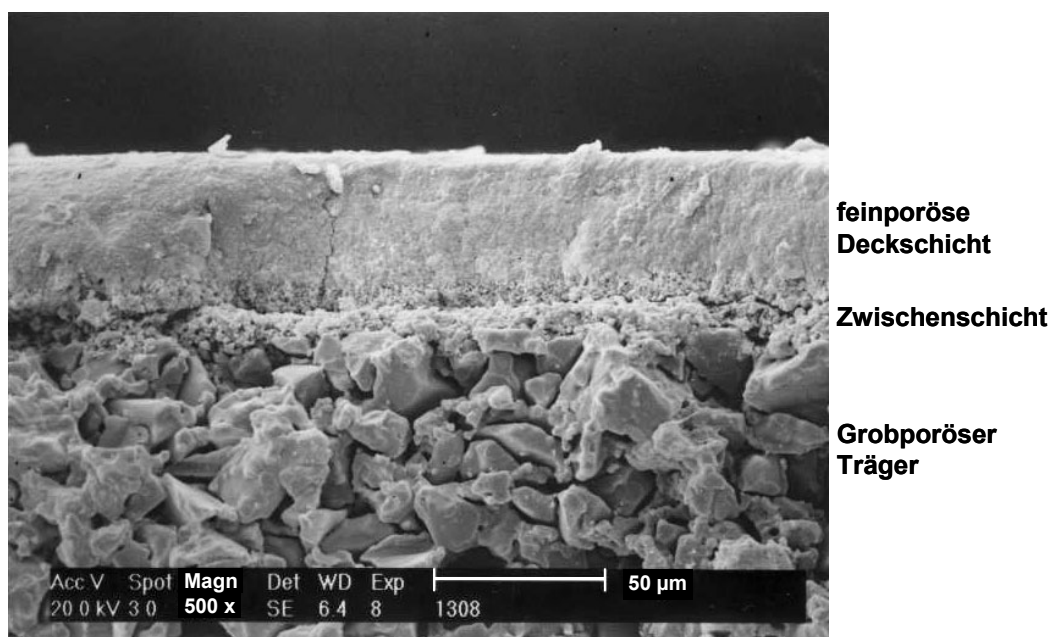


Abbildung 5-2: Aufbau einer asymmetrischen α - Al_2O_3 -Membran (Porendurchmesser der α - Al_2O_3 -Deckschicht: 100 nm)

5.3 Katalytischer Diffusor – Besonderheiten und Vorteile

Um eine keramische Membran für die Nitrat- und Nitritreduktion katalytisch aktiv zu machen, wird diese zunächst mit den katalytisch aktiven Metallen Palladium und Zinn beschichtet. Diese werden gezielt in die Deckschicht der Membran, nicht jedoch in den grobporösen Träger abgeschieden. Die verwendeten Beschichtungsmethoden werden ausführlich in Kapitel 6 beschrieben. Zur Untersuchung der Nitritreduktion ist die alleinige Beschichtung mit Palladium ausreichend, da für diese Reaktion kein Zweitmetall notwendig ist.

Während der Reaktion dringt die Flüssigkeit aufgrund der Kapillarkräfte von der Außenseite in die mit den katalytischen Metallen beschichtete feinporöse Deckschicht der asym-

metrischen Membran ein. Beim **Konzept des katalytischen Diffusors** wird auf der Gasseite im Innern der Rohrmembran ein Wasserstoff-Überdruck aufgebracht (1-15 bar). Der Gasdruck in der Membran ist so eingestellt, dass Wasser aus dem grobporösen Träger, aber nicht aus der feinporösen Deckschicht ausgetrieben wird. Der Druck, bei dem die Poren (Durchmesser: ca. 3 μm) des grobporösen Trägers ausgeblasen werden, liegt bei etwa 1 bar, die Poren der feinporösen Schicht mit einem mittleren Durchmesser von z. B. 100 nm werden erst bei einem viel höheren Druck von etwa 29 bar freigeblasen. Dadurch werden bei einer defektfreien Membran während der Reaktion keine Gasblasen in die Flüssigkeit eingetragen. In der Praxis hat sich ein Überdruck von 5 bar über Atmosphärendruck in der Membran als geeignet erwiesen, weshalb die meisten Diffusorexperimente in der vorliegenden Arbeit mit diesem Gasdruck durchgeführt wurden. Unter diesen Bedingungen bildet sich die Gas-Flüssig-Grenzfläche am Übergang vom grobporösen Träger zur feinporösen Deckschicht aus. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5-3 schematisch dargestellt. Im Gegensatz zum Kontaktorprinzip von Harold et al. und Dalmon et al. (siehe Kapitel 5.1), bei dem keine Druckdifferenz zwischen Gas- und Flüssigphase vorlag, ergeben sich durch den erhöhten Druck in der Membran sowohl für den gasförmigen als auch für den flüssigen Reaktanden kurze Diffusionswege, weil beide von gegenüberliegenden Seiten direkt Zugang zur katalytischen Schicht haben.

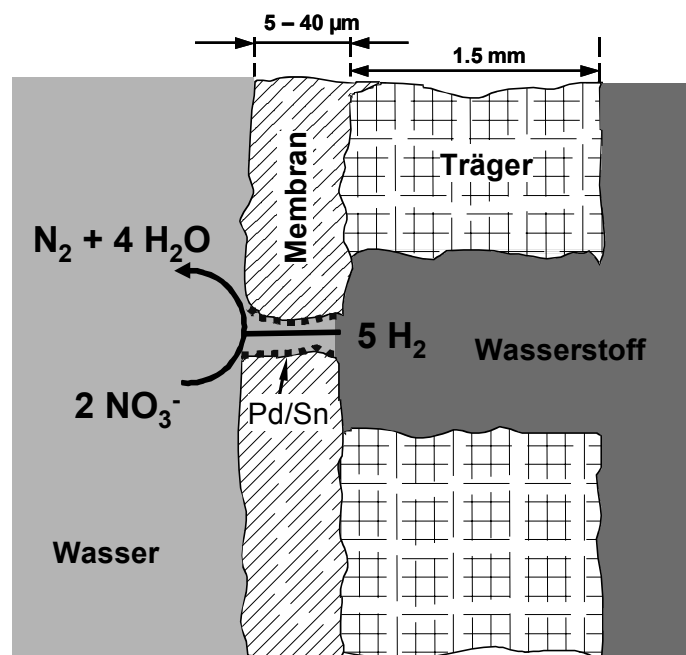


Abbildung 5-3: Katalytische Nitratreduktion am katalytischen Diffusor

Ein Problem der katalytischen Nitratreduktion ist die Zunahme des pH-Wertes während der Reaktion aufgrund freiwerdender Hydroxidionen. Steigt der pH-Wert in der Membranschicht an, so gehen Aktivität sowie Selektivität zum gewünschten Produkt Stickstoff zurück. Pulverförmige Katalysatoren mit sehr kleinen Korndurchmessern, in denen sich kurze

Diffusionswege ergeben, weisen gute Abbauraten und hohe Stickstoffselektivitäten auf (siehe Kapitel 4.5). Diese feinen Pulverkatalysatoren sind jedoch im technischen Maßstab vor allem bei kontinuierlichen Prozessen aufgrund der Rückhalteproblematik kaum einsetzbar. Das Konzept des katalytischen Diffusors ermöglicht eine Fixierung der katalytisch aktiven Metalle, bei gleichzeitiger Gewährleistung kurzer Diffusionswege und damit einer geringen Stofftransportlimitierung. Gleichzeitig dient die Membran als Dosierorgan für den Wasserstoff. Es ist dabei möglich, nur in der Membran einen hohen Gasdruck zu haben, den Reaktor selbst aber bei Atmosphärendruck zu betreiben. Dies führt zu einer hohen Konzentration an gelöstem Gas in der Reaktionszone. Über den Druck in der Membran ist es zudem möglich, die Aktivität der Membran und damit die Reaktion zu steuern. Die Reaktion kann innerhalb kürzester Zeit gestartet bzw. zum Stillstand gebracht werden. Dadurch, dass nicht das gesamte Wasser mit Wasserstoff gesättigt werden muss, kann prinzipiell ein minimaler bzw. stöchiometrischer Wasserstoff-Verbrauch ermöglicht werden.

Eine weitere Besonderheit bei der Verwendung des katalytischen Diffusors liegt in der Zufuhr der Reaktionspartner in die Reaktionszone von gegenüberliegenden Seiten. Dadurch ergibt sich in der katalytischen Schicht, im Gegensatz zum Konzentrationsverlauf in einem suspendierten Katalysatorkorn, ein entgegengesetztes Konzentrationsprofil der Edukte (siehe Abbildung 5-4).

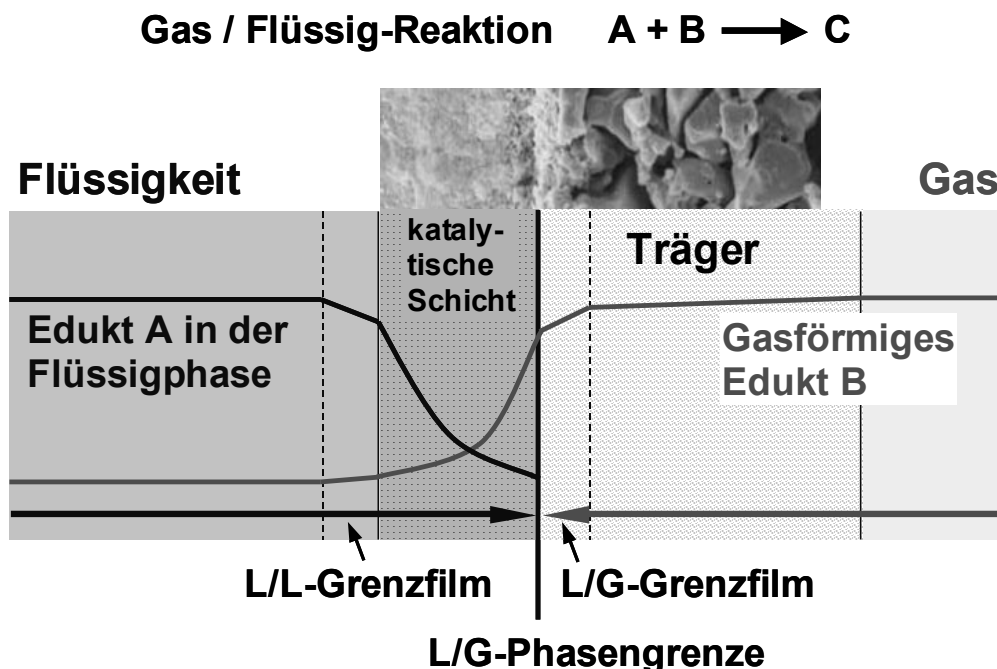


Abbildung 5-4: Prinzipieller Konzentrationsverlauf der Edukte in einer Diffusor-Membran bei einer Gas(G) / Flüssig(L)-Reaktion

6 Beschichtung keramischer Membranen mit katalytisch aktiven Metallen

6.1 Probleme bei der Beschichtung keramischer Membranen

Die klassische Abscheidemethode der Katalysatorpräparation ist die **Nassimprägnierung**. Dazu werden Salze oder andere Verbindungen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln gelöst und auf ein Trägermaterial aufgebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird die katalytisch aktive Komponente meist durch Calcinierung auf dem Träger fixiert und in einem weiteren Schritt aktiviert. Chemisch inerte Materialien, die keine aktiven Zentren auf der Oberfläche und nur eine geringe Porosität aufweisen, können mit Hilfe der Nassimprägnierung nur schlecht beschichtet werden. Beim Trocknen können sich zudem durch Zusammenziehen der Flüssigkeit und Tropfenbildung große Kristalle an einzelnen Stellen bilden. Versuche im Rahmen dieser Arbeit inerte keramische Membranen mit Hilfe von Palladium-Salzlösungen ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2) zu beschichten, haben gezeigt, dass sich bei der Nassimprägnierung eine ungenügende und ungleichmäßige Abscheidung des Palladiums, eine mangelhafte Fixierung auf der Trägeroberfläche und eine niedrige katalytische Aktivität ergeben. Zudem lässt sich die Stelle, an der katalytische Komponenten auf einem Träger abgeschieden werden, mit der Nassimprägnierung kaum oder nur schlecht steuern. Bei einer keramischen Membran bedeutet das, dass Palladium in der Deckschicht sowie im grobporösen Träger abgeschieden wird.

Ein weitere Möglichkeit, die im Verlauf dieses Projektes erprobt wurde, ist die **Beschichtung mit Hilfe metallischer Nanopartikel**. Allerdings werden durch diese Beschichtungsmethode relativ große Metallcluster erzeugt, da kommerziell erhältliche Palladium-Nanopartikel (z. B. Aldrich 48,406-7) in ihrer Ausgangsform schon Partikelgrößen von teilweise weit über 100 nm aufweisen. Dies konnte auch in transmissionsmikroskopischen Untersuchungen gezeigt werden (siehe Abbildung 6-1). Die Beschichtung mit Palladium-Nanopartikeln ist deshalb ungeeignet, weil aufgrund der Partikelgröße nur eine kleine spezifische Metalloberfläche erreicht werden kann, und damit relativ viel Palladium für die Reaktion benötigt würde.

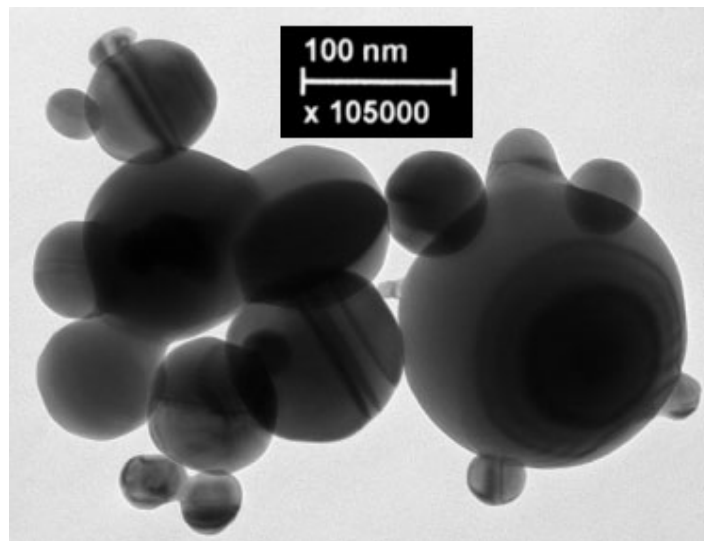


Abbildung 6-1: Kommerziell erhältliches Nano-Palladium (TEM-Aufnahme)

Konventionelle chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) wird in den meisten Fällen zur Abscheidung von dünnen Filmen eingesetzt. Abgeschieden werden können Metalle, wie z. B. Silicium bei der Halbleiterherstellung, unterschiedliche Metalle bei der Leiterbahnenherstellung und metalloxidische Verbindungen als Korrosionsschutzschicht oder Hartstoffschicht zur Oberflächenhärtung [120].

Zur chemischen Gasphasenabscheidung von metallorganischen Verbindungen kommen hauptsächlich **zwei Typen von thermischen Reaktoren** zum Einsatz, **Heißwandreaktor und Kaltwandreaktor** [121]. Das zu beschichtende Substrat sowie nahezu der gesamte Reaktor werden beim Heißwandreaktor von außen über einen Ofen auf Reaktions- bzw. Abscheidetemperatur gebracht. Der Precursor, eine sublimierbare oder verdampfbare, die abzuscheidende Komponente enthaltende Vorläufersubstanz, wird in den meisten Fällen mit einem inerten oder reaktionsfähigen (enthält z. B. H_2) Trägergas zum Substrat transportiert und dort thermisch zersetzt. Die Zersetzung kann entweder in der Gasphase erfolgen, wobei reaktive Zwischenstufen entstehen, die anschließend am Substrat adsorbieren und dort zum gewünschten Produkt weiterreagieren, oder der Precursor adsorbiert zunächst auf dem Substrat und zerfällt dann auf der Oberfläche durch Energiezufuhr in die gewünschten Produkte. Entstehende gasförmige Zersetzungsprodukte werden anschließend mit dem Trägergas wieder aus dem Reaktionsraum abtransportiert. Ein großer Nachteil von Heißwand-Reaktoren ist die gleichzeitige Beheizung von Reaktor und Substrat von außen. Dadurch findet die Abscheidung nicht nur auf dem Substrat, sondern auch auf den Reaktorwänden statt. Beim Kaltwandreaktor wird der Reaktor nicht von außen beheizt, sondern die Abscheidung findet auf einer beheizten Substratoberfläche statt. Das Substrat muss dazu

gezielt aufgeheizt werden. Die Beheizung unterschiedlicher Geometrien kann sich dabei als apparativ sehr schwierig erweisen. Beide Reaktortypen sind apparate- und regelungstechnisch aufwendig und damit teuer.

Stofftransportvorgänge haben bei beiden thermischen Reaktortypen einen entscheidenden Einfluss auf die Abscheidung. Diese sind unter anderem von den Strömungsverhältnissen im Reaktor und damit von der Reaktorgeometrie sowie von einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen (Temperatur, Precursorkonzentration, Reaktordruck, Trägergasfluss etc.) abhängig. Im allgemeinen gestaltet sich eine Optimierung des Abscheidungsprozesses äußerst langwierig und schwierig. Eine gleichmäßige Beschichtung bei größeren Substratflächen ist nur schwer zu realisieren, da sich die Precursorkonzentration über die Länge des Reaktors ändert. Am Reaktoreintritt ist die Konzentration und damit die Abscheiderate hoch, zum Ende hin nimmt die Konzentration und die Abscheiderate ab. Aufgrund einer unvollständigen Zersetzung bzw. Abscheidung wird zudem ein Großteil des Precursors ungenutzt mit dem Trägergas wieder aus dem Reaktionsraum abtransportiert. Die Übertragung von Laboranlagen in den großtechnischen Maßstab bereitet aufgrund unterschiedlicher Strömungsverhältnisse erhebliche Schwierigkeiten.

Die ersten CVD-Beschichtungsversuche im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in einer CVD-Anlage (Heißwandreaktor) durchgeführt. Abbildung 6-2 zeigt den Aufbau dieser Anlage.

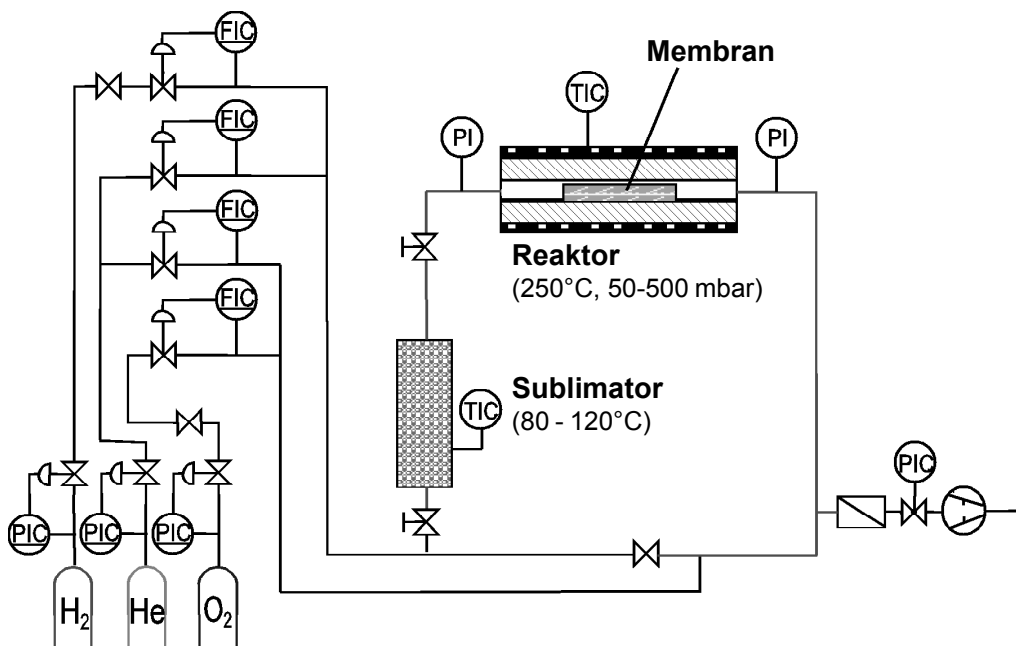


Abbildung 6-2: CVD-Beschichtungsanlage (Heißwandreaktor)

Zur Beschichtung einer keramischen Membran mit Palladium wurde Palladium(II)-Hexafluoracetylacetonat als sublimierbare, metallorganische Vorläufersubstanz (Precursor) verwendet. Bei vermindertem Druck (500 mbar) und relativ niedrigen Temperaturen von etwa 80°C sublimiert der Precursor. Mit Helium oder einem Helium-Wasserstoff-Gemisch als Trägergasstrom wird das gasförmige Palladium(II)-Hexafluoracetylacetonat in den Reaktionsraum transportiert. Bei einer Temperatur von etwa 250°C zersetzt sich dort der Precursor in Gegenwart von Wasserstoff zu elementarem Palladium und einem organischem Rest (siehe Abbildung 6-3). Der organische Rest wird mit dem Trägergasstrom aus dem Reaktionsraum abtransportiert. Palladium(II)-Hexafluoracetylacetonat kann thermisch auch ohne Wasserstoff zu elementarem Palladium umgesetzt werden, wobei unterschiedliche organische Bruchstücke erhalten werden.

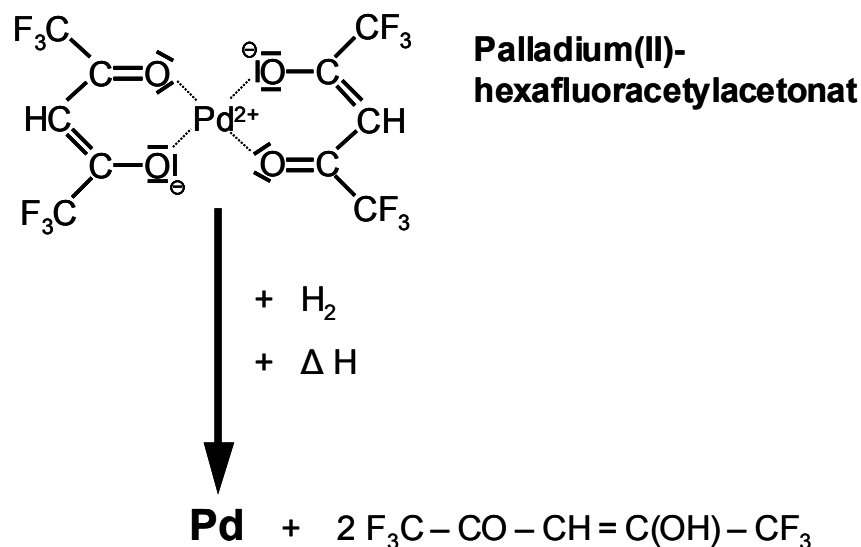


Abbildung 6-3: Thermische Zersetzung des CVD-Precursors

Mehrere Versuche zur Abscheidung von Palladium auf keramischen, rohrförmigen Membranen mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Länge von 10 cm haben gezeigt, dass eine Abscheidung im Heißwandreaktor nur unbefriedigende Ergebnisse liefert. Eine gleichmäßige Beschichtung über die ganze Länge oder die kreisförmige äußere Fläche der Membran zu erhalten, war nicht möglich. Aufgrund der sich ändernden Precursor-konzentration wurde auf der einen Seite am Reaktoreintritt hin mehr abgeschieden als am Ende der Membran. Zudem wurde ein Großteil des Precursors ungenutzt mit dem Trägergas wieder aus dem Reaktor entfernt. Um dies zu verhindern, wurde die CVD-Beschichtung in ein evakuierbares Glasrohr übertragen. Auch dort wurde nur wenig Palladium auf der inerten Membranoberfläche (α -Al₂O₃) abgeschieden. Allerdings zeigten sich überraschenderweise bei diesen Beschichtungsversuchen Abscheidungen von Palladium an Stellen auf der Außenseite der keramischen Membran, wo sich zuvor Spuren von Fett befanden. Die Beschichtung hatte

also dort stattgefunden, wo zuvor das Fett war, da der metallorganische Precursor sich bevorzugt darin löste.

Diese "missglückten" Versuche führten zu der Idee, durch gezieltes Aufbringen eines organischen Lösungsvermittlers die Abscheiderate auf einer inerten, keramischen Membran zu erhöhen und den Abscheideort bewusst zu steuern.

6.2 CVD-Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von Palladium

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiges CVD-Verfahren zur Abscheidung von Palladium entwickelt. Das Verfahrensprinzip, die genauen Präparationsbedingungen und verschiedene mögliche Anwendungen sind Gegenstand dieses Kapitels.

6.2.1 Beschreibung des Verfahrensprinzips

Zur Beschichtung eines inerten, keramischen Trägermaterials wird dieses zunächst mit einem organischen Lösungsvermittler vorbehandelt. Als organische Lösungsvermittler können halb feste, reaktionsträge Paraffine mit Schmelzpunkten bzw. Erweichungsbereichen zwischen 30-150°C und Siedepunkten bzw. Verdampfungsbereichen zwischen 80-300°C oder beliebig andere, auch flüssige, organische Verbindungen mit Siedepunkten bis zu 300°C eingesetzt werden. Als besonders geeignet erwiesen hat sich klare, weiße Vaseline. Die Vaseline kann in beliebiger Weise, mit einem Pinsel, im erwärmten Zustand durch Aufsprühen oder einfach per Hand aufgetragen werden. Die chemische Gasphasenabscheidung eines metallorganischen Precursors wird anschließend nicht in einem herkömmlichen Heiß- oder Kaltwandreaktor durchgeführt, sondern in einem evakuierbarem Glasgefäß, z. B. einem Glasrohr mit Schliff zum Anschluss eines Glashahns. Das zu beschichtende poröse Trägermaterial, das zuvor mit dem organischen Lösungsvermittler behandelt wurde, wird zusammen mit dem CVD-Precursor in das Glasgefäß gegeben. Über einen angeschlossenen Glashahn erfolgt die Evakuierung des Glasgefäßes mit einer Vakuumpumpe. Danach wird das evakuierte Gefäß in einen Ofen gegeben, dessen Temperatur mit der Zeit erhöht wird. Bei der Erwärmung des Substrats verteilt sich der organische Lösungsvermittler gleichmäßig. Der abzuscheidende metallorganische Precursor sublimiert zunächst mit steigender Temperatur und löst sich dann bevorzugt in dem organischen Lösemittel. Anschließend verdampft der Lösungsvermittler mit weiter zunehmender Temperatur (ca. 200°C). Die chemische Gasphasenabscheidung findet innerhalb einer Zeit von ca. 2 Stunden statt. Somit wird dem Precursor genügend Zeit gegeben zu sublimieren, durch Diffusion zur Trägeroberfläche transportiert zu werden, auf der Oberfläche des Trägers zu adsorbieren bzw. sich im organischen Lösungsmittel zu lösen und sich anschließend zu zersetzen. Dadurch sind die Stofftransportvorgänge sowie die

Strömungsverhältnisse und die Reaktorgeometrie nicht mehr entscheidend. Zudem wird unverbraucher Precursor nicht mit einem Trägergas vom Substrat wegtransportiert. Auch größere Substrate können so problemlos gleichmäßig beschichtet werden. Als Resultat wird der metallorganische Precursor dort auf dem zu beschichtenden Träger abgeschieden, wo sich zuvor der organische Lösungsvermittler befand. Nur ein geringer Teil des metallorganischen Precursors scheidet sich auf den Glaswänden ab. Durch diese Beschichtungsmethode kann die Abscheideeffizienz deutlich erhöht werden, z. B. werden für Palladium Abscheideraten von 60-90 % erreicht. Dies ist von besonderer Bedeutung bei teuren Edelmetallprecursoren. Der Ort der Beschichtung sowie die Eindringtiefe in eine poröse Struktur kann zudem durch Anpassen der Menge, der Temperatur und der Eindringzeit beim Aufbringen des Lösungsvermittlers gezielt gesteuert werden. Es können auch inerte Materialien mit niedriger spezifischer Oberfläche beschichtet werden. Zudem besteht nach der Beschichtung eine feste Verbindung zwischen dem abgeschiedenem Metall und dem Substrat. Ein Auswaschen (Leaching) und somit der Verlust der katalytischen Komponente bei flüssigen Reaktionsgemischen wird somit verhindert. Das abzuscheidende Metall wird in Form von kleinen metallischen Clustern auf dem Träger abgeschieden. Mit der Methode können also hochdisperse Katalysatoren hergestellt werden. Im Gegensatz zu herkömmlichen CVD-Beschichtungsmethoden ist die beschriebene Methode äußerst einfach. Für einen Heißwandreaktor oder Kaltwandreaktor mit beheiztem Substrat ist ein hoher apparativer und regelungstechnischer Aufwand nötig. Die beschriebene Methode kommt mit einem Glasrohr und einem üblichen Laborofen aus. Der technische Aufwand und daher die Kosten für die Beschichtung sind daher bedeutend geringer.

6.2.2 Chemische Gasphasenabscheidung von Palladium auf keramischen Membranen

Im Folgenden wird die Abscheidung von Palladium auf rohrförmigen, keramischen Membranen in Form kleiner Metallcluster zur Herstellung katalytisch aktiver Membranen detailliert beschrieben.

Vor der Beschichtung der Membran mit Palladium bestimmt man zunächst durch Wiegen das Gewicht der Membran, damit später die Menge des abgeschiedenen Palladiums festgestellt werden kann. Um das Palladium nur in die äußere, feinporöse Schicht abzuscheiden, wird die Membran mit Vaseline oder einem anderen Lösungsvermittler vorbehandelt. Die Vaseline wird auf die Außenseite der Membran aufgebracht, gleichmäßig verteilt und kurze Zeit später mit Papiertüchern wieder vollständig entfernt. Wichtig ist, dass die oberflächige Vaseline nach dem Aufbringen wieder vollständig entfernt wird, so verbleibt nur eine kleine Menge Vaseline in den Poren der porösen Membran. In die Enden der rohrförmigen Membran (siehe Abbildung 6-4, Punkt (1)) werden zwei konusförmige Glasstopfen mit Teflonabdichtung (4) gesteckt. In einem Glasrohr (2) mit einem Volumen von etwa 25 mL mit Schliff zum Anschluss eines Glashahns (3) wird 100 mg des Palladium-Precursors (5) gegeben. Als

Palladium-Precursor wird Palladium(II)-Hexafluoracetylacetonat (Aldrich 401471) verwendet. Die Membran mit den Glasstopfen wird in das Glasrohr überführt. Der äußere Durchmesser der Glasstopfen ist etwas größer als der Durchmesser der Membran. Dadurch wird verhindert, dass die keramische Membran im Glasrohr auf der Glaswand aufliegt. Zudem lässt sich dadurch vermeiden, dass der organische Precursor in das Rohrrinnere eindringt. Das Glasrohr wird anschließend mit einem Glashahn (3) verschlossen. Zum Abdichten der Schliffverbindung wird Hochtemperatur-Schliff Fett verwendet, die Verbindung zwischen Glasrohr und Glashahn wird mit einer Metallklammer gesichert. Anschließend wird mit einer Vakuumpumpe die Luft aus dem Glasrohr entfernt und ein Vakuum von etwa 3 mbar Absolutdruck oder kleiner erzeugt.

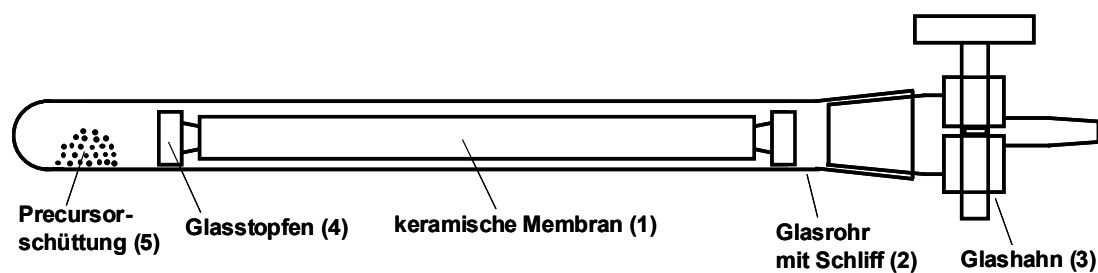


Abbildung 6-4: CVD-Beschichtung im evakuierten Glasrohr

Nach dem Schließen des Glashahns überführt man das evakuierte Glasrohr in einen Laborofen, dessen Temperatur sich auf 150°C befindet. Innerhalb von 30 Minuten wird die Temperatur des Ofens auf 250°C erhöht. Nachdem die Temperatur von 250°C erreicht ist, verbleibt das Glasrohr für weitere 2 Stunden im Ofen. Im Ofen wird die Vaseline flüssig und verteilt sich im Porensystem der feinporösen Membrandeckschicht. Aufgrund der Kapillarkräfte wird der flüssige Lösungsvermittler allerdings in den kleinen Poren der feinporösen Deckschicht gehalten und dringt nicht in das grobporöse Trägermaterial ein, vorausgesetzt, es steht nur wenig Vaseline zur Verfügung. Der metallorganische Precursor sublimiert und löst sich in der Vaseline. Gleichzeitig verdampft die Vaseline mit der Zeit. Das Palladium(II)-Hexafluoracetylacetonat zerfällt in metallisches Palladium und einen organischen Rest. Dadurch erhält man Palladium an den Stellen wo sich zuvor die Vaseline befand. Das Palladium wird somit wie gewünscht nur in der dünnen, feinporösen Deckschicht der Membran abgeschieden, aber nicht in den grobporösen Träger. Anschließend wird das heiße Glasrohr aus dem Ofen genommen und im Abzug geöffnet, damit die verdampfte Vaseline und die gasförmigen organischen Produkte, die beim Zerfall des Precursors entstehen, entweichen können.

Anschließend wird die Membran in einem Hochtemperaturofen auf eine Temperatur von 400°C im Luftstrom erhitzt (Heizrate: 2 K/min). Dadurch werden noch eventuell vorhandene organische Reste von der keramischen Membran abgebrannt. Das schwarz-graue Palladium oxidiert dadurch zu braunem Palladiumoxid (PdO). Die Membran verbleibt für 4 Stunden bei 400°C im Ofen, danach wird mit 2 K/min bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Das

entstandene Palladiumoxid muss danach wieder zu metallischem Palladium reduziert werden. Dazu wird die Membran in ein weiteres Glasrohr überführt. Wasserstoffgas wird in das Glasrohr eingeleitet, dann das Glasrohr verschlossen und in einen Laborofen gegeben, der eine Temperatur von 150°C hat. Die Membran verbleibt 2 Stunden lang im Ofen, das Palladiumoxid wird dadurch zu Palladium reduziert. Nach dem Abkühlen wird die Membran getrocknet und kann anschließend gewogen werden, um die abgeschiedene Menge Palladium zu bestimmen. TPO-Messungen (temperaturprogrammierte Oxidation) haben gezeigt, dass die Oxidation des metallischen Palladiums zu Palladiumoxid ab einer Temperatur von etwa 300°C einsetzt. Ein Zusammensintern von Palladiumoxid-Partikeln bei dieser Temperatur ist unwahrscheinlich, da Palladiumoxid gegenüber metallischem Palladium bei höheren Temperaturen einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufweist [123]. In der Literatur [124] wird sogar von einer Dispergierung von Palladium-Clustern durch Oxidation des Palladiums zu PdO und anschließender Reduktion bei niedrigeren Temperaturen berichtet.

Abbildung 6-5 zeigt drei mit Palladium beschichtete keramische Rohrmembranen. Wie zu sehen ist, wurde das Palladium nur in die äußere Deckschicht der Membran abgeschieden, eine Beschichtung des grobporösen Trägers ist nicht erfolgt.

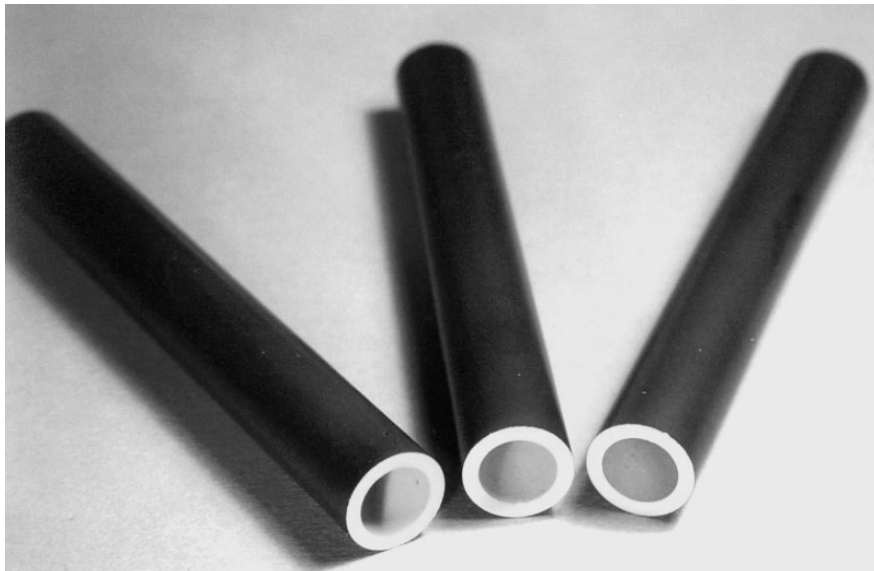


Abbildung 6-5: Mit Palladium beschichtete keramische Membranen

6.2.3 Steuerung des Abscheideortes und der Eindringtiefe in eine poröse keramische Struktur

Wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben, verteilt sich die flüssige Vaseline beim Erwärmen in der Deckschicht der Membran, sie wird allerdings aufgrund der Kapillarkräfte in den kleinen Poren der feinporösen Schicht gehalten und dringt somit nicht in die grobporöse Struktur des

Trägers ein. Dadurch ist es möglich, das Palladium nur in der feinporösen Deckschicht der Membran aber nicht im Träger abzuschneiden. Mit herkömmlichen Methoden wie z. B. der Nassimprägnierung wäre das nicht möglich. Durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) konnte zudem gezeigt werden, dass die Konzentration des abgeschiedenen Palladiums über die gesamte Dicke der feinporösen Schicht relativ konstant ist, d. h. es treten hier keine Konzentrationsgradienten nach innen hin auf. Die ESMA-Untersuchungen werden in Kapitel 7.6 bei der Membrancharakterisierung ausführlich beschrieben.

Herkömmliche CVD-Beschichtungstechniken erzeugen dünne Filme auf einer Substratoberfläche, sie sind also Oberflächenbeschichtungsmethoden. Mit dem neuen CVD-Beschichtungsverfahren können katalytische Komponenten auch in die Tiefe abgeschieden werden. Durch Variation der Menge an Lösungsvermittler kann bei der Beschichtung die Eindringtiefe in eine poröse keramische Struktur gesteuert werden. Wird mehr Vaseline verwendet und lässt man die Vaseline weiter in den Träger eindringen, kann der grobporöse keramische Träger ebenfalls beschichtet werden. Die verwendete Menge Vaseline, die Zeit, in der sich die Vaseline verteilen kann, und auch die Temperatur bestimmen die Eindringtiefe der Vaseline und damit auch die Abscheidung des Palladiums. Abbildung 6-6 zeigt Beispiele, bei denen Palladium unterschiedlich tief in keramische Membranen abgeschieden wurde.

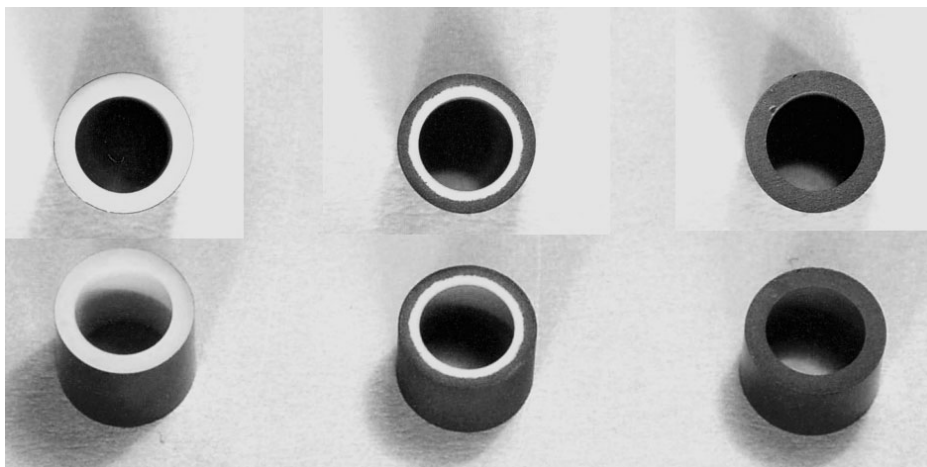


Abbildung 6-6: Steuerung der Eindringtiefe in eine keramische Membran

In Abbildung 6-6, links, ist ein Stück einer asymmetrischen, keramischen Membran zu sehen, bei der Palladium nur in der Deckschicht abgeschieden wurde. In der Mitte und rechts, wurde ein grobporöser keramischer Träger teilweise bzw. vollständig beschichtet. Der Übergang vom beschichteten zum unbeschichteten Träger in Abbildung 6-6, Mitte, ist sehr deutlich ausgeprägt. Um den Precursor tiefer in die keramische Membran eindringen zu lassen, wird eine dickere Schicht Vaseline auf die Außenseite der Membran aufgebracht. Beim anschließenden Erwärmen der Membran auf ca. 80°C verflüssigt sich die Vaseline und wird komplett vom Porensystem der keramischen Membran aufgesaugt. Das Porensystem wird entsprechend der vorhandenen Menge an Lösungsvermittler von außen nach innen gefüllt.

Das Eindringen des Lösungsvermittlers in eine poröse Struktur und somit die Palladiumabscheidung kann so hauptsächlich durch die Menge des Lösungsvermittlers, aber auch durch die Eindringzeit sowie die dabei vorliegende Temperatur beeinflusst werden.

Durch Verwendung der Vaseline können bestimmte gewünschte Stellen auf einem keramischen Material beschichtet werden. Andere Stellen können ausgelassen werden. Das abzuschiedende Metall Palladium wird auf inerten Materialien schließlich immer dort abgeschieden, wo sich zuvor die Vaseline befand. Abbildung 6-7 zeigt ein Beispiel, bei dem nur bestimmte Stellen eines porösen keramischen Trägers aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Palladium beschichtet sind, während gleichzeitig andere Stellen ausgespart geblieben sind. Zuvor wurde nur an den gewünschten Stellen der Lösungsvermittler aufgebracht. Nach der CVD-Beschichtung im Glasrohr zeigte sich, dass das Palladium sich hauptsächlich an den Stellen abgeschieden hatte, wo zuvor der Lösungsvermittler aufgebracht worden war.

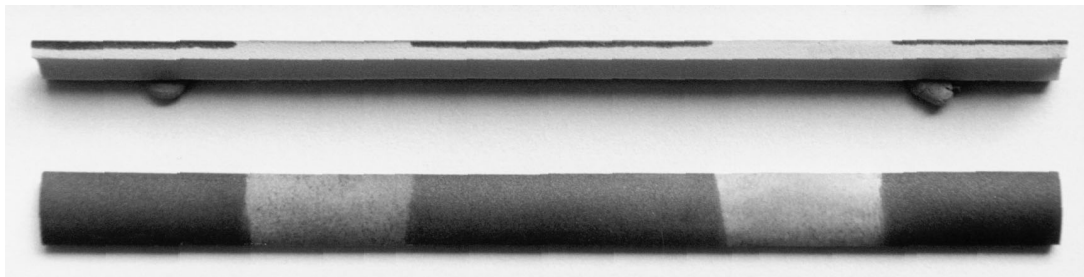


Abbildung 6-7: Steuerung des Abscheideortes auf einem keramischen Träger

Beschichtung unporöser, rauer Oberflächen

Neben porösen Materialien ist auch die Beschichtung unporöser Oberflächen, die über eine gewisse Oberflächenrauigkeit verfügen, mit katalytischen Metallen oder katalytischen Verbindungen denkbar. Der organische Lösungsvermittler wird dazu auf die zu beschichtende, raue Oberfläche gegeben. Beim anschließenden CVD-Beschichtungsvorgang wird der Lösungsvermittler durch Erwärmen flüssig und verteilt sich dadurch gleichmäßig in der rauen Oberfläche. Der metallorganische Precursor kann sich im organischen Lösungsvermittler lösen und zersetzt sich anschließend mit zunehmender Temperatur in das Metall und den organischen Rest, während der Lösungsvermittler gleichzeitig verdampft. Die Rauigkeit der Oberfläche im Nanometer- oder Mikrometer-Bereich ist notwendig, um den Lösungsvermittler aufzunehmen. Mit dieser Anwendung können z. B. die Kanäle eines monolithischen Katalysatorträgers oder eines Mikrostrukturreaktors beschichtet werden. Neben keramischen Materialien wäre auch die Beschichtung von Metalloberflächen (z. B. Aluminium, Edelstahl) denkbar.

6.2.4 Palladiumabscheidung auf reaktiven Materialien

In Abbildung 6-8 ist die Palladiumverteilung auf einer Membran zu sehen, auf deren Außenseite eine dünne Schicht (1-2 μm) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgebracht wurde. Die Messung der Verteilung erfolgte mit Elektronenstrahl-Mikroanalyse.

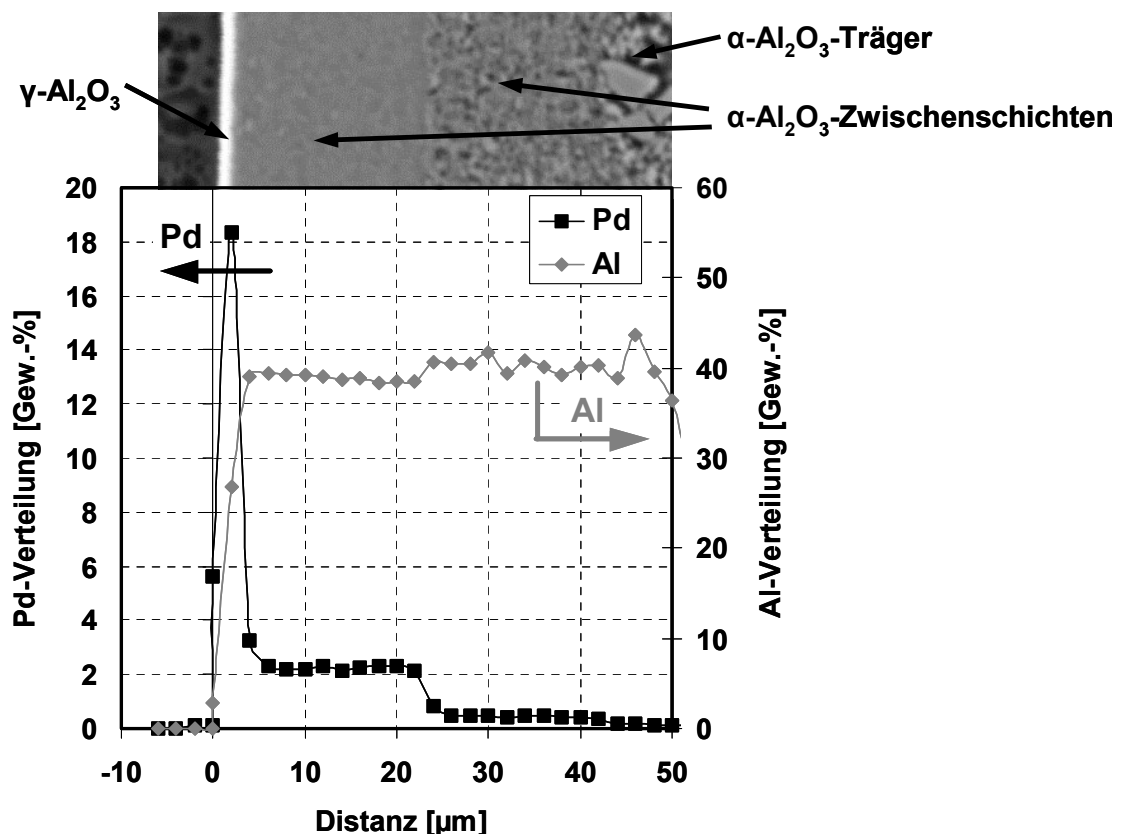


Abbildung 6-8: Rückstreuelektronenbild & Palladium-Verteilung einer beschichteten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran

Über der Grafik ist das zugehörige Rückstreuelektronenbild dieser beschichteten Membran zu sehen. Es sind der grobporöse Träger (Poren- \O : 3 μm), zwei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten (Poren- \O : 200 nm und 60 nm) sowie die dünne $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht (Poren- \O : 5 nm) zu erkennen. Die Beschichtung dieser Membran mit Palladium wurde im Glasrohr entsprechend Kapitel 6.2.2, allerdings ohne ein vorheriges Aufbringen von Lösungsmittler, durchgeführt. Das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verfügt über eine hohe innere Oberfläche und aktive Zentren (OH-Gruppen an der Oberfläche), mit denen der Precursor reagieren kann. Dadurch scheidet sich das Palladium bevorzugt in der sehr dünnen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ab. Der Palladium-Anteil in der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht erreicht ein Maximum von 18,3 Gew.-%, fällt in der ersten Zwischenschicht auf einen mittleren Wert von 2,2 Gew.-% und in der zweiten Zwischenschicht auf einen Wert

von etwa 0.45 Gew.-% ab. Im grobporösen Träger wurde kaum Palladium abgeschieden. Das Palladium ist somit hauptsächlich in der dünnen γ - Al_2O_3 -Schicht konzentriert. Die Beschichtung reaktiver Materialien ist im Gegensatz zu inerten Materialien also auch ohne Lösungsvermittler möglich.

Kugelförmige Katalysatorkörner, auf deren Außenseite eine dünne γ - Al_2O_3 -Schicht aufgebracht wurde, könnten somit beispielsweise auch gezielt in dieser Schicht mit Palladium beschichtet werden. Dadurch wäre es möglich, Schalenkatalysatoren mit einer dünnen katalytischen Schicht auf der Außenseite der Katalysatorkörner herzustellen.

6.2.5 Herstellung von dichten Palladium-Membranen

Um eine dichte, fehlerstellenfreie Palladium-Schicht auf einer keramischen Membran oder einer Sintermetallmembran aufzubringen, kann eine stromlose, nasschemische Abscheidung (Electroless Plating) verwendet werden. Diese kann vorteilhaft mit der neuentwickelten CVD-Beschichtungsmethode kombiniert werden.

Für eine herkömmliche stromlose, nasschemische Abscheidung werden auf der Membranoberfläche zunächst Palladiumkeime erzeugt, indem die Membran abwechselnd in salzsaure Zinnchlorid-Lösung (SnCl_2) und salzsaure Palladiumchlorid-Lösung (PdCl_2) getaucht wird. Dieser Vorgang wird drei bis zehnmal wiederholt [122]. Durch Oxidation der Sn^{2+} -Ionen zu Sn^{4+} werden dabei die Pd^{2+} -Ionen zu elementarem Palladium reduziert. Anschließend wird das überschüssige Zinnchlorid durch Spülen mit destilliertem Wasser wieder entfernt. Diese Vorbeschichtung erzeugt relativ große Palladiumpartikel in der Membrandeckschicht mit einem Durchmesser im Bereich von 35 nm bis 100 nm, wie transmissionsmikroskopische Untersuchungen gezeigt haben (siehe Abbildung 6-9). Die Palladiumpartikel sind zudem nur ungenügend auf der Membranoberfläche fixiert und die Beschichtung der Membran erfolgt nicht gleichmäßig.

Anschließend erfolgt die stromlose, nasschemische Abscheidung (Electroless Plating) von Palladium mit einer Beschichtungslösung von Palladiumchlorid gelöst in Ammoniakwasser, die mit Natrium-EDTA stabilisiert wurde. Zur dieser Lösung werden nacheinander die Reduktionsmittel Hydrazin und Formaldehyd gegeben. Anschließend wird eine wie eben beschrieben vorbeschichtete Membran in die Beschichtungslösung gegeben und die Lösung erwärmt. Palladium wächst dabei auf den bei der Vorbeschichtung gebildeten Palladium-Keimen auf. Danach wird die Membran mit destilliertem Wasser gespült, getrocknet und erneut in frische Beschichtungslösung gegeben. Der Beschichtungsvorgang wird so oft wiederholt bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist und damit eine gasdichte, fehlerstellenfreie Palladiumschicht auf der Membran aufgewachsen ist. Diese so hergestellten Membranen dienen zur Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen und können bei verschiedenen technischen Reaktionen eingesetzt werden.

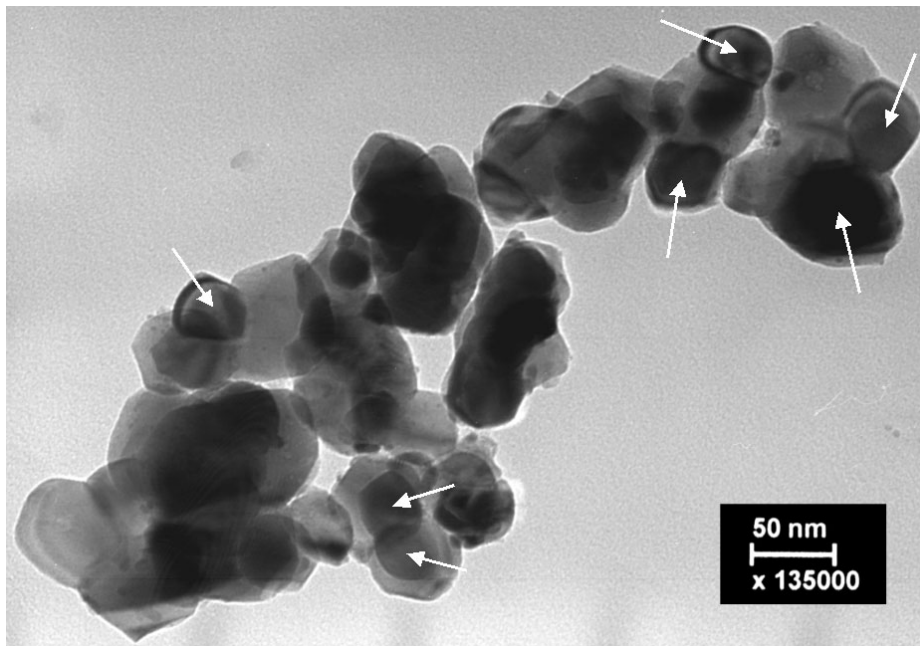


Abbildung 6-9: Partikel der Deckschicht einer für Electroless Plating herkömmlich vorbeschichteten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran (Porendurchmesser der Deckschicht: 100 nm). Pfeile zeigen identifizierte Palladium-Cluster. Clusterdurchmesser: > 35 nm

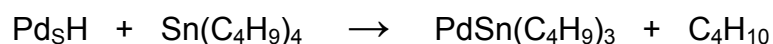
Wird die beschriebene Vorbeschichtung mit abwechselnder Zugabe von salzsaurer Zinnchlorid-Lösung und salzsaurer Palladiumchlorid-Lösung ersetzt durch das neuentwickelte CVD-Beschichtungsverfahren (wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben), so hat das folgende Vorteile: Für die Beschichtung sind geringere Mengen an Palladium ausreichend, da bei der CVD-Methode kleinere Palladium-Cluster (5-15 nm, anstatt 35-100 nm) in der Membrandeckschicht erzeugt werden. Zudem wird die Membran gleichmäßig beschichtet und die Palladium-Cluster liegen fest fixiert auf der keramischen Membran oder der Sintermetallmembran vor. Ein weiterer Vorteil der neuentwickelten CVD-Methode besteht darin, dass auch auf rauen Membranoberflächen (z. B. auf einer Sintermetallmembran) Palladium-Cluster gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche der Deckschicht auch an schlecht zugänglichen Stellen abgeschieden werden können, da der organische Lösungsvermittler sich gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt, sobald er sich bei ausreichender Temperatur verflüssigt. Beschichtungsversuche haben gezeigt, dass bei Verwendung der neuen CVD-Methode als Vorbeschichtung eine bedeutend geringere Menge Palladium beim anschließenden Electroless Plating abgeschieden werden müssen, um eine dichte Palladium-Schicht zu erzeugen. Beispielsweise reichten so Palladium-Schichtdicken von 10 μm für eine fehlstellenfreie Schicht aus. Bei der herkömmlichen Methode sind Schichtdicken von mindestens 20 μm notwendig. Dadurch werden bedeutende Mengen des teuren Edelmetalls Palladium eingespart. Die feste Fixierung der mit der neuen CVD-Methode abgeschiedenen Palladium-Cluster verhindert zudem ein späteres Ablösen der Palladium-Schicht. Die Lebensdauer der so hergestellten Membran wird dadurch entscheidend erhöht.

6.3 Zinn-Abscheidung durch kontrollierte Oberflächenreaktion

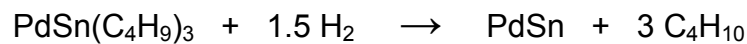
Die Modifizierung einer Palladium-Oberfläche durch Tetrabutylzinn nach der Methode der kontrollierten Oberflächenreaktion (Controlled Surface Reaction, CSR) zur Erzeugung eines für die Nitratreduktion aktiven, pulverförmigen Pd-Sn-Katalysators wird bei Mönnich [92] beschrieben. Mittels ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie konnte Mönnich bei diesen Katalysatoren verschiedenste Oxidationszustände und Legierungsphasen nachweisen. Trotz reduktiver Aktivierung lag ein großer Anteil an Sn(IV)-Spezies vor. Sn(II)-Spezies wurde hingegen nur in sehr geringen Mengen gefunden. Durch die Präparation wurden zusätzlich verschiedene Legierungsphasen (Pd_3Sn , Pd_2Sn , $\text{PdSn}_{x \geq 1}$) sowie geringe Mengen an metallischem Zinn, Sn(0), gebildet.

Die Methode der kontrollierten Oberflächenreaktion zur Abscheidung von Zinn wurde auf mit Palladium beschichtete keramische Membranen übertragen. Eine mit der in Kapitel 6.2.2 beschriebenen CVD-Methode mit Palladium beschichtete keramische Membran dient dabei als Ausgangsmaterial für den bimetallischen Katalysator:

Die Membran wird in ein verschließbares Glasrohr gegeben. In das Glasrohr wird Wasserstoff eingeleitet und das verschlossene Glasrohr anschließend in einen Laborofen überführt. Bei einer Temperatur von 200°C wird der Wasserstoff aktiviert, d. h. der Wasserstoff liegt daraufhin auf der Palladiumoberfläche atomar gebunden vor (Pd_sH , $s = \text{Surface}$). Nach dem Abkühlen wird dem Glasrohr unter Luftausschluss in einer Anaerobkammer (N_2 -Atmosphäre) Hexan zugegeben, damit sich alle Poren der Membran mit dem Lösungsmittel füllen können. Die Inertatmosphäre in der Anaerobkammer verhindert eine Reaktion des am Palladium aktivierten Wasserstoffs. Anschließend wird die Membran in ein zweites verschließbares und druckstabiles Glasrohr gegeben, das eine Lösung einer bestimmten Menge Tetrabutylzinn (Merck 808278) in Hexan enthält. Im Glasrohr sollten nur etwa $\frac{3}{4}$ des Volumens von der Membran und der Lösung eingenommen werden, um einen zu starken Druckanstieg beim späteren Erwärmen zu verhindern. Anschließend wird das Glasrohr senkrechtstehend für 2 Stunden bei 150°C in einen Laborofen gegeben. Da das Glasrohr verschlossen ist, kann das Lösemittel Hexan nicht verdampfen und die Lösung wird somit unter Rückfluss gehalten. Dabei reagiert das Tetrabutylzinn nach der folgenden Reaktionsgleichung mit dem atomar gebundenen Wasserstoff auf der Palladiumoberfläche.



Nach dem Abkühlen verbleibt die Membran für weitere vier Stunden bei Raumtemperatur im verschlossenen Glasrohr. Anschließend wird die Membran in einen Rohrofen überführt und dort bei 350°C eine Stunde lang im He/ H_2 -Strom (5 % H_2 , Aufheizrate 10 K/min) aktiviert.



Das Besondere an dieser kontrollierten Oberflächenreaktion ist, dass das Zinn direkt an der Palladiumoberfläche abgeschieden wird, d. h. dass Palladium und Zinn danach unmittelbar nebeneinander vorliegen. Somit kann es auch unter diesen milden Bedingungen unter Umständen zu einer Legierungsbildung kommen, ohne dass das Palladium zu größeren Clustern zusammensintert.

In Vorversuchen wurden zunächst durch Nassimprägnierung verschiedene Zweitmetalle (Cu, Sn, In) auf keramische Membranen aufgebracht. Anschließend wurde mit der CVD-Methode Palladium abgeschieden und die Membranen bei 350°C im He/H₂-Strom aktiviert. Diese Membranen zeigten jedoch nur eine geringe Aktivität für die katalytische Nitratreduktion. Es kann vermutet werden, dass dort die Metalle, wie in der folgenden Abbildung dargestellt, zum größten Teil entfernt voneinander vorliegen.

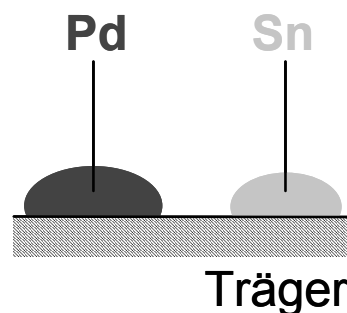


Abbildung 6-10: Vorstellung zur räumlich getrennten Abscheidung von Palladium- und Zinnclustern auf der Trägeroberfläche bei der Kombination von Nassimprägnierung und chemischer Gasphasenabscheidung

Es ist zwar bekannt, dass Wasserstoff im aktivierten Zustand auf einer Trägeroberfläche transportiert werden kann (H₂-Spillover-Effekt) [125], wodurch atomare Wasserstoff-Spezies vom Palladium zum Zinn gelangen könnte. Eine direkte Nachbarschaft beider Metalle sollte sich dennoch positiv auf die Katalysatoraktivität auswirken.

Mit Hilfe der kontrollierten Oberflächenreaktion wird Zinn unmittelbar am Palladium abgeschieden (siehe Abbildung 6-11), so dass entweder Palladium und Zinn direkt nebeneinander vorliegen, Zinn auf der Palladiumoberfläche abgeschieden ist oder es teilweise auch zu einer Legierungsbildung kommen kann .

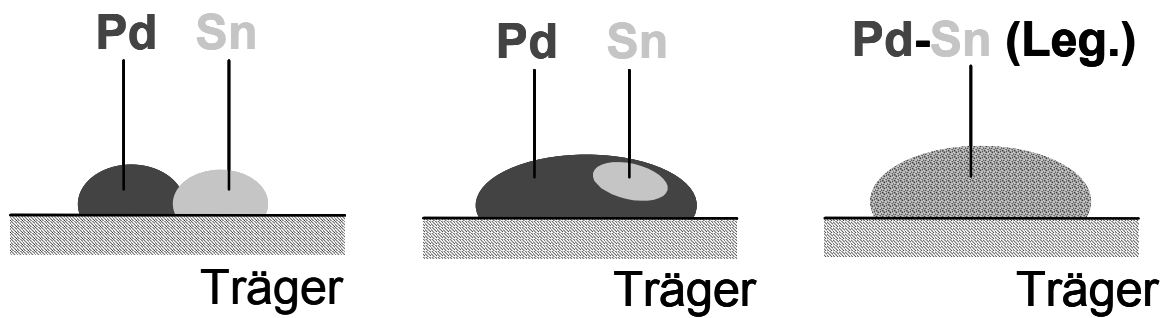


Abbildung 6-11: Unmittelbare Nachbarschaft von Palladium und Zinn bzw. mögliche Legierungsbildung (rechts) bei der Kombination von CVD und CSR

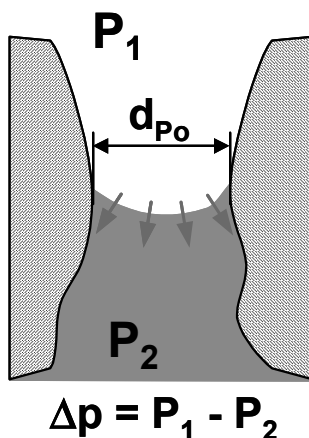
Die so hergestellten Membranen lassen eine deutlich höhere Aktivität erwarten. Die Kombination *chemische Gasphasenabscheidung (CVD)* und *kontrollierte Oberflächenreaktion (CSR)* stellt somit eine effektive Methode dar, für die Nitratreduktion geeignete Bimetallkatalysatoren auf keramischen Membranen herzustellen.

7 Charakterisierung von Membran und Beschichtung

Die keramischen Membranen als Ausgangsmaterial sowie die mittels der chemischen Gasphasenabscheidung und der kontrollierten Oberflächenreaktion beschichteten Membranen können mit verschiedenen Methoden charakterisiert werden. Die Methoden zur Charakterisierung sollen in diesem Kapitel jeweils kurz beschrieben und die Ergebnisse dargestellt werden.

7.1 Durchflussporometrie

Mit Hilfe der Durchflussporometrie kann eine Aussage über die Porenverteilung der feinporenen keramischen Schicht vor und nach Einbringen der katalytisch aktiven Metalle in das Porensystem getroffen werden. Die Poren einer Probe werden dazu mit einer benetzenden Flüssigkeit mit einer niedrigen Oberflächenspannung gefüllt. Mit zunehmenden Gasdruck auf der einen Seite der Probe werden nacheinander Poren mit abnehmendem Durchmesser freigeblasen. Zuerst wird die Flüssigkeit aus den größten Poren verdrängt, da hier die Kapillarkräfte am geringsten sind. Mit zunehmenden Druck werden auch kleinere Poren freigeblasen. Die Kapillarkräfte sind vom Porendurchmesser, von der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas und von der Benetzung der Porenwand durch die Flüssigkeit abhängig. Bei steigendem Druck verschiebt sich zunächst die Gas-Flüssig-Grenzfläche bis zur engsten Stelle der Pore, da dort die Kapillarkraft am größten ist. Die Flüssigkeit wird schließlich aus einer Pore ausgeblasen, sobald die vom Gas ausgeübte Druckkraft die Kapillarkraft an der engsten Stelle der Pore übersteigt. Durch Gleichsetzen der Berechnungsformeln für diese Kräfte kann der zu einem bestimmten Differenzdruck zugehörige Porendurchmesser bestimmt werden.



Druckkraft = Kapillarkraft

$$\Delta p \cdot \frac{1}{4} d_{Po}^2 \cdot \pi = \sigma \cdot d_{Po} \cdot \cos(\alpha) \cdot \pi \quad (7-1)$$

$$\Rightarrow d_{Po} = C \cdot \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos(\alpha)}{\Delta p} \quad (7-2)$$

d_{p_0} [nm]	Porendurchmesser
P [bar]	Druck
Δp [bar]	Differenzdruck
σ [mN/m]	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas
α [°]	Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Porenwand (bei Annahme vollständiger Benetzung: $\alpha = 0^\circ$)
C	Konstante, erfasst Abweichungen der Porengeometrie von der idealen Zylinderform, kann näherungsweise gleich 1 gesetzt werden.

Abbildung 7-1 zeigt eine typische Durchflussporometrie-Messung, die mit dem Durchflussporometer CFP1500AEXI der Firma Porous Materials Inc. durchgeführt wurde. Die Angabe des Durchflusses bezieht sich dabei auf Standardbedingungen ($T = 298.15 \text{ K}$, $p = 1.013 \text{ bar}$). Als Probe wurde ein etwa 1 cm langes Stück einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran gewählt, deren Deckschicht nach Herstellerangaben (Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e. V.) einen mittleren Porendurchmesser von 100 nm aufweist. Dies wurde beim Hersteller mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt. Die Enden des Membranstücks müssen auf beiden Seiten zunächst mit Epoxidharzkleber verstärkt werden, um bei der Messung Leckströme über die Abdichtung und ein Abplatzen der Deckschicht am Rand während der Messung zu verhindern.

Vor der Messung werden alle Poren der Probe mit einer gut benetzenden Flüssigkeit gefüllt. Hierfür wurde ein Wärmetauscherflüssigkeit der Firma Solvay Solexis mit dem Namen Galden HT 230 (Oberflächenspannung: 19 mN/m bei 25°C) verwendet. Um möglichst schnell alle Poren der Probe zu füllen, wird diese zusammen mit wenigen Millilitern der Benetzungsflüssigkeit in ein verschließbares Glasrohr gegeben und das Glasrohr an eine Vakuumpumpe angeschlossen. Es ist nur soviel Flüssigkeit notwendig, dass die Probe bedeckt ist. Durch Anlegen des Vakuums wird die Luft aus den Poren entfernt, die dadurch mit der Flüssigkeit gefüllt werden. Die Probe wird anschließend in einem Probenhalter zwischen zwei Silikonabdichtungen eingespannt und mit dem Porometer verbunden.

Zu Anfang der Messung sind alle Poren der Probe mit der Flüssigkeit gefüllt, es findet kein Fluss durch die Probe statt. Werden die größten Poren bzw. Defektstellen bei einem bestimmten Druck, dem sogenannten Bubble Point, durch Druckluft freigeblasen, kommt es zu einem Gasfluss durch die Probe, der gemessen werden kann. Mit zunehmenden Druck werden immer mehr Poren freigeblasen und der Durchfluss nimmt entsprechend der Anzahl und der Größe der freigeblasenen Poren immer weiter zu, bis sich die Durchfluss-Druck-Kurve ("Nasse Kurve" in Abbildung 7-1) an die Kurve für die Durchflussmessung einer

trockenen Probe ("Trockene Kurve" in Abbildung 7-1) annähert. Dann sind alle Poren freigeblasen.

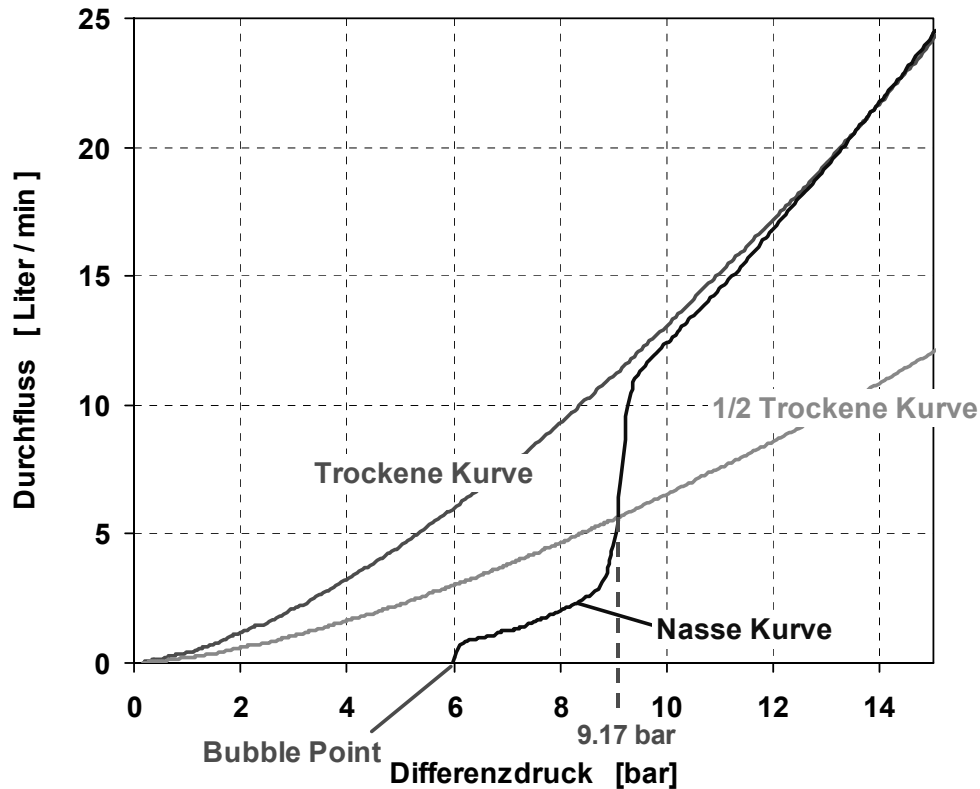


Abbildung 7-1: Durchfluss durch die Poren einer keramischen Membran bei steigendem Druck bei einer trockenen und einer mit einer Flüssigkeit gefüllten Probe
Probe: α - Al_2O_3 -Membran, mittlerer Poren- \varnothing der Deckschicht: 100 nm (Hg- porosimetrie), Länge: ca. 1 cm

Der Schnittpunkt der halbierten, trockenen Kurve mit der Kurve für die mit der Flüssigkeit benetzte Probe ergibt einen Druck (9.17 bar), bei dem gerade die Hälfte der Poren freigeblasen ist. Der dazugehörige Durchmesser (64 nm) wird als mittlerer Porendurchmesser $d_{p_{0,50}}$ bezeichnet und besagt, dass 50 % des Gasflusses durch Poren mit einem Durchmesser unterhalb von $d_{p_{0,50}}$ erfolgt. Der restliche Gasfluss erfolgt durch Poren mit einem Durchmesser größer als $d_{p_{0,50}}$.

Mit Hilfe dieser Messung kann eine flussbezogene Porendurchmesserverteilung der Membrandeckschicht ermittelt werden. Zunächst wird hierzu der kumulative Filterfluss berechnet. Dies ist der Quotient aus den Datenpunkten der trockenen Kurve und der nassen Kurve bei dem jeweiligen Druck bzw. bei dem jeweiligen Porendurchmesser. In Abbildung 7-2 ist der kumulative Filterfluss als Funktion des Porendurchmessers dargestellt. Auf der rechten Seite ist der Durchmesser der größten Pore (96 nm), der Bubble Point, abzulesen. Durch Differenzieren dieser Kurve erhält man die Porendurchmesserverteilung. Die Durchflussporometrie liefert einen mittleren Porendurchmesser von $d_{p_{0,50}} = 64$ nm. Das Maximum

der Porendurchmesserverteilung liegt bei 63 nm. Mittlerer Porendurchmesser und das Maximum der Porendurchmesserverteilung müssen allerdings nicht zwangsweise zusammenfallen. Bei der Durchflussporometrie werden deutlich kleinere Porendurchmesser als bei der Quecksilberporosimetrie erhalten, da bei dieser Messmethode die engste Stelle der durchgängigen Poren ermittelt wird.

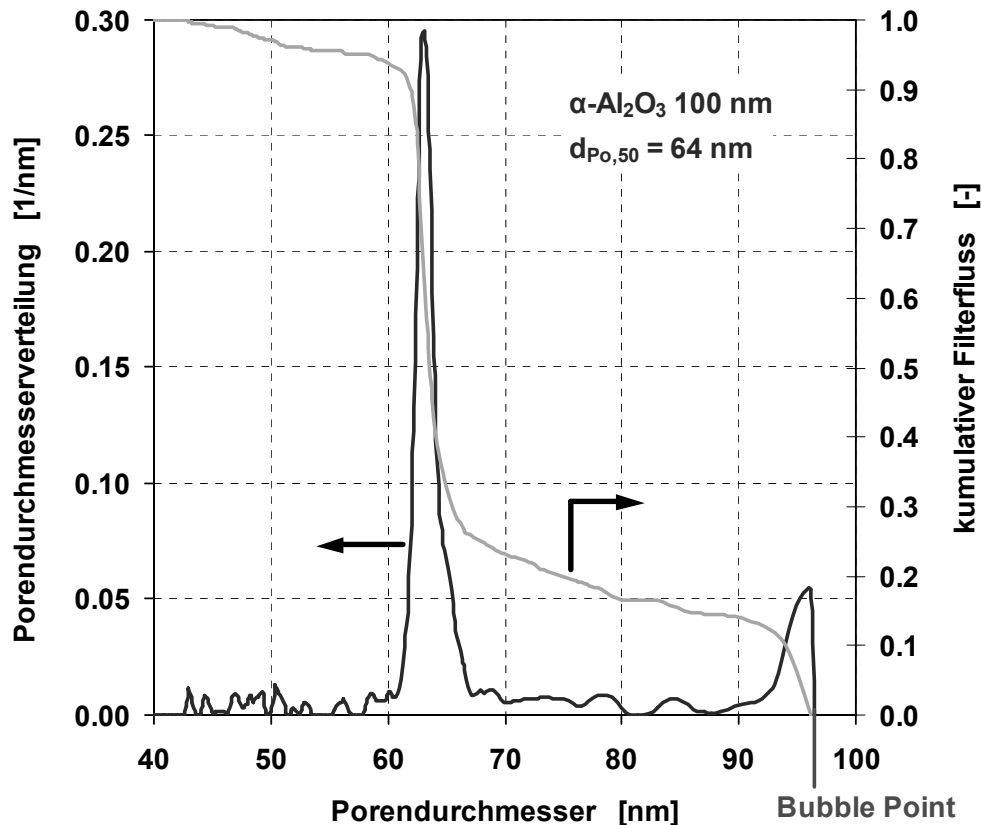


Abbildung 7-2: Bestimmung des kumulativen Filterflusses und der flussbezogenen Porendurchmesserverteilung einer porösen, keramischen Membran
Probe: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran, mittlerer Poren- \varnothing der Deckschicht: 100 nm (Hg-Porosimetrie),
Länge: ca. 1 cm

In Abbildung 7-3 sind die Porendurchmesserverteilungen verschiedener keramischer Membranen aufgetragen, die mittels Durchflussporometrie erhalten wurden. Zur besseren Anschaulichkeit wurde hier das Maximum der Verteilung auf den Wert 100 nm^{-1} normiert. In der Grafik ist über der jeweiligen Kurve das Membranmaterial ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , TiO_2), der vom Hersteller genannte mittlere Porendurchmesser und der durch Durchflussporometrie ermittelte, mittlere Porendurchmesser $d_{Po,50}$ angegeben. Bei den meisten Membranen ergibt sich ein deutlich geringerer, mittlerer Porendurchmesser im Vergleich zu den durch Quecksilber-Porosimetrie ermittelten. Auch weisen die Verteilungen eine unterschiedliche Breite auf. TiO_2 mit einem mittleren Porendurchmesser von 30 nm verfügt über eine sehr enge Porendurchmesserverteilung.

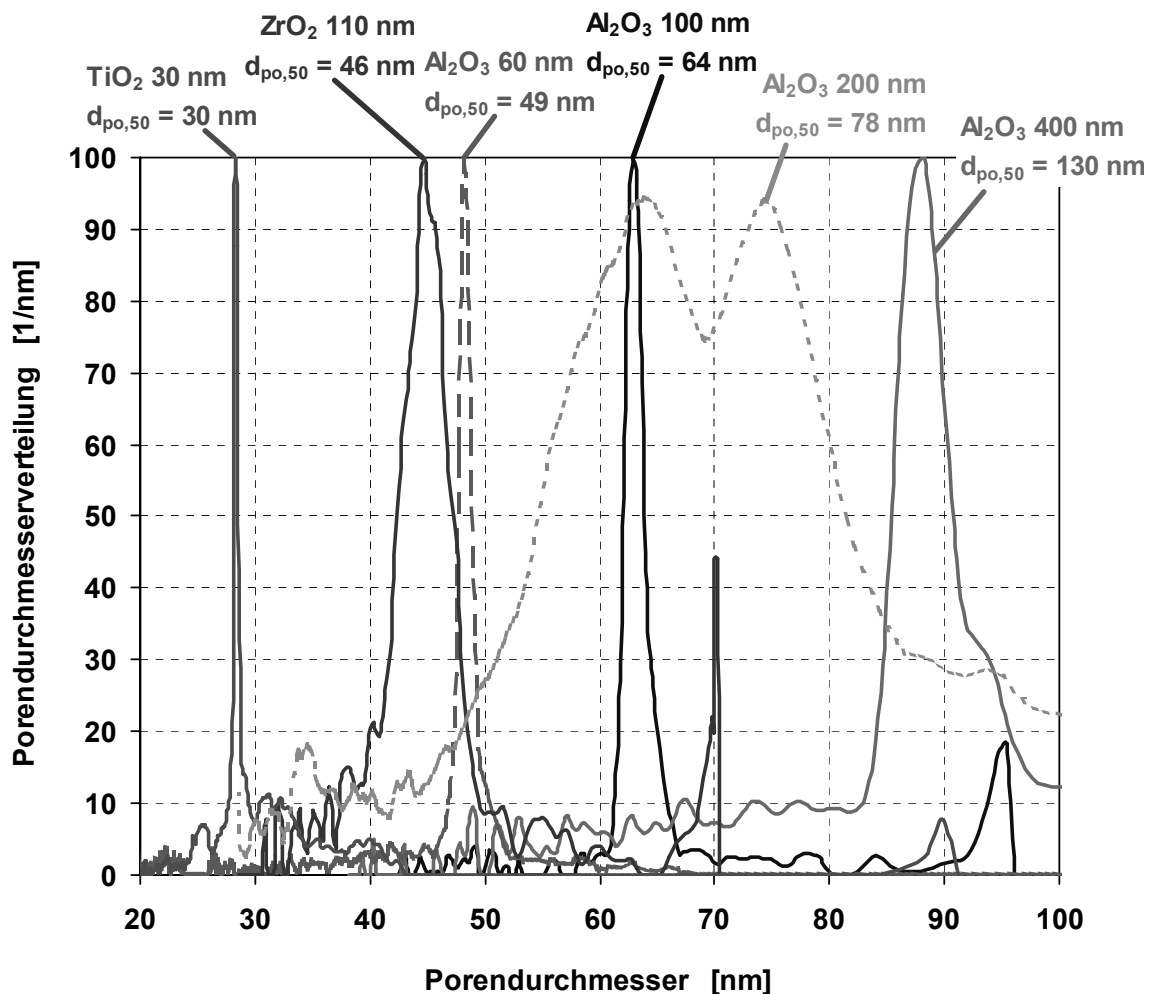


Abbildung 7-3: Bestimmung der Porendurchmesserverteilung verschiedener keramischer Membranen mittels Durchflussporometrie

Auffallend ist auch der bei Zirkonoxid ermittelte, relativ kleine mittlere Porendurchmesser $d_{p0,50}$ von 46 nm, der deutlich unterhalb dem der α -Al₂O₃-Membranen (60 nm, 100 nm) liegt, obwohl nach Herstellerangaben die ZrO₂-Membran einen etwas größeren, mittleren Porendurchmesser aufweist. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass ZrO₂ über hydrophobere Eigenschaften als α -Al₂O₃ verfügt. Es könnte daher durch die organische Flüssigkeit Galden HT230, ein Perfluorpolyether, besser benetzt werden, wodurch im Endeffekt größere Druckkräfte notwendig sind, die Flüssigkeit auszublasen. Da das Porometer für einen maximalen Differenzdruck von 30 bar ausgelegt ist, beträgt der kleinste messbare Porendurchmesser etwa 20 nm. Mesoporöse Materialien, wie γ -Al₂O₃, oder mikroporöse Materialien können daher mit dieser Technik nicht vermessen werden.

Die Porendurchmesserverteilungen für eine unbeschichtete Membran und eine mittels CVD entsprechend Kapitel 6.2.2 mit Palladium beschichtete keramische Membran aus α -Al₂O₃ sind in Abbildung 7-4 dargestellt. Es ist zu sehen, dass es aufgrund der Beschichtung zu einer Verschiebung der Porendurchmesserverteilung zu kleineren Durchmessern kommt. Bei der

Beschichtung werden die Porenwände mit Palladiumclustern belegt, wodurch sich der Querschnitt verengt. Gleichzeitig ist die Verteilung nach der Beschichtung breiter. Nimmt man einen kreisförmigen Porenquerschnitt und kugelförmige Palladium-Partikel an und vergleicht man die beiden Zahlenwerte für die mittleren Porendurchmesser (64 nm und 48 nm) ergibt sich theoretisch für die Palladiumcluster ein Durchmesser im Bereich um 8 nm.

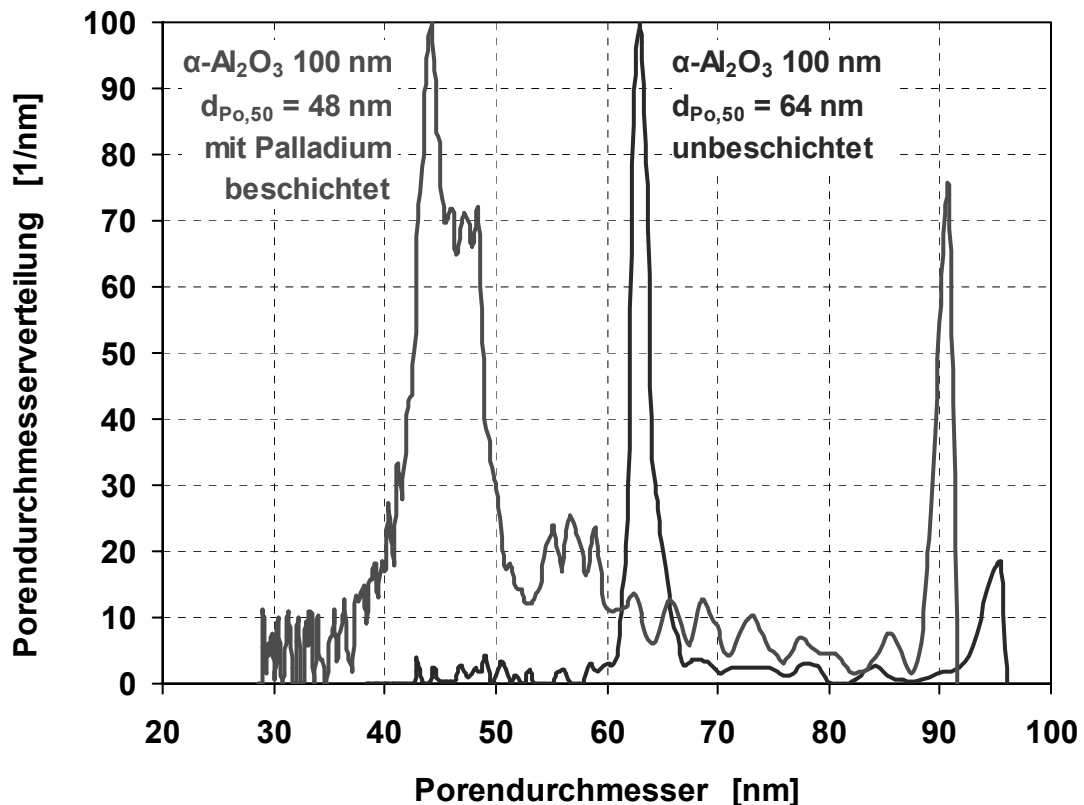


Abbildung 7-4: Flussbezogene Porendurchmesserverteilung einer mit Palladium (CVD-Methode) beschichteten und einer unbeschichteten Membran

Die Abscheidung kleiner Palladiumcluster auf den Porenwänden führt jedoch zu keiner wesentlichen Erhöhung des Durchströmungswiderstandes der keramischen Membran. In Abbildung 7-5 ist der Durchfluss von Druckluft durch eine unbeschichtete Membran und eine mit Palladium beschichtete Membran in Abhängigkeit vom Differenzdruck aufgetragen. Durch die Beschichtung verringert sich die Gaspermeabilität nur geringfügig.

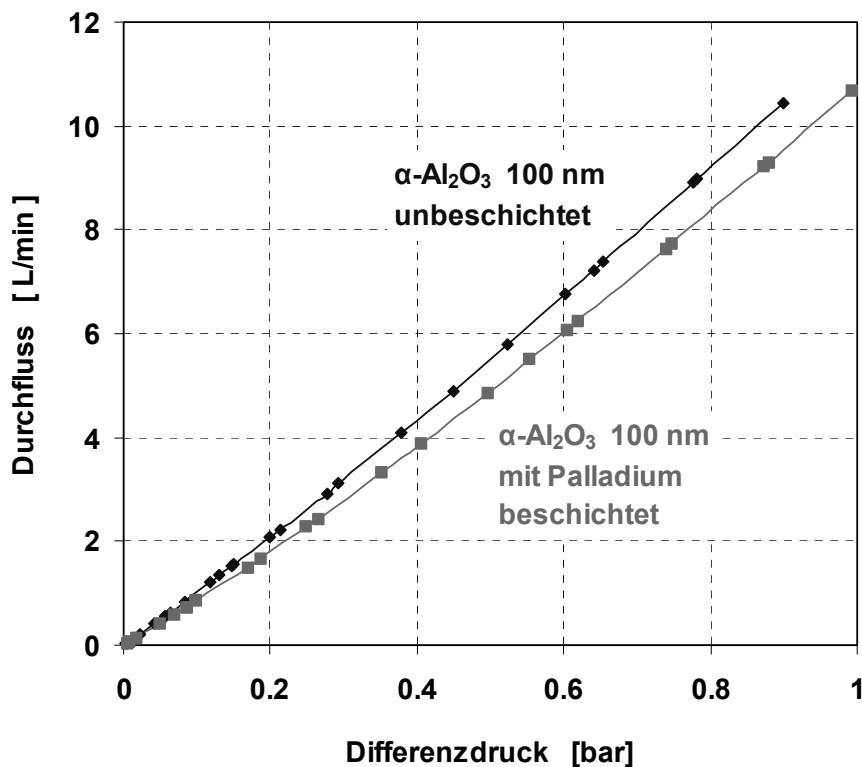


Abbildung 7-5: Gaspermeabilität einer unbeschichteten und einer mit Palladium (18.4 mg) beschichteten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran, mittlerer Poren- \varnothing der Deckschicht: 100 nm (Hg- porosimetrie), Länge der Rohrmembran: ca. 9.6 cm

7.2 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) nutzt man aus, dass ein paralleles Bündel von Röntgenstrahlen an verschiedenen Netzebenen eines Kristalls reflektiert wird und die reflektierten Strahlen bei verschiedenen Einfallswinkeln zur Netzebene unterschiedlich interferieren [127]. In Abbildung 7-6 ist ein paralleles Strahlenbündel dargestellt, das unter einem Winkel Θ auf die Netzebenen (E1, E2 usw.) eines Kristalls trifft. Die Differenz der Wegstrecken zweier benachbarter Strahlen beträgt $2d \cdot \sin(\Theta)$, wobei d der Netzebenenabstand ist.

Nach Bragg liegt konstruktive Interferenz (Beugungsmaximum, Reflex) vor, wenn der Gangunterschied benachbarter reflektierter Strahlen ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge ausmacht, d. h. wenn die Braggsche Bedingung (Gleichung 7-3) mit der Beugungsordnung $n = 0, 1, 2, \dots$ erfüllt ist [126].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta) \quad (7-3)$$

n	[-]	Beugungsordnung (ganze Zahl)
λ	[nm]	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
d	[nm]	Netzebenenabstand im Kristall
Θ	[°]	Glanzwinkel (Winkel zur Netzebene)

Der Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers ist in Abbildung 7-7 dargestellt. Die Röntgenstrahlung wird vom Fokuspunkt in der Röntgenröhre über eine Aperturblende auf eine Probe fokussiert, die mit der Winkelgeschwindigkeit Ω gedreht wird. Die reflektierte Strahlung wird über Streustrahlblende, Sollerspalt, K_{β} -Filter und Detektorblende zum Detektor (z. B. Szintillationszähler) geführt. Der Röntgendetektor dreht sich mit der Winkelgeschwindigkeit 2Ω mit.

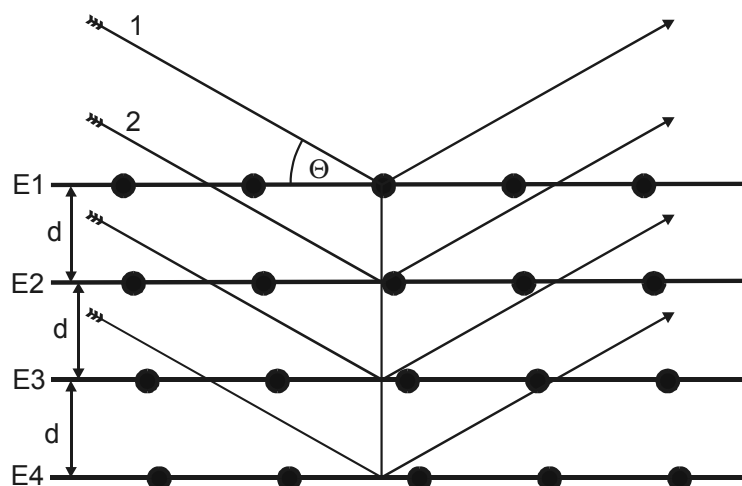


Abbildung 7-6: Reflexion von Röntgenstrahlen an verschiedenen Netzebenen eines Kristalls

Trifft monochromatische Röntgenstrahlung auf einen Kristall werden nach der Braggschen Gleichung Röntgenreflexe nur beobachtet, wenn der Winkel zur Netzebene bestimmte Werte annimmt. Registriert der Detektor beim Winkel Θ einen Röntgenreflex, dann kann bei bekannter Wellenlänge der Röntgenstrahlung der Netzebenenabstand d mit Hilfe der Braggschen Gleichung (Gleichung 7-3) berechnet werden.

Aus der Messung der Röntgenreflexion an den Netzebenen erhält man eine Information über die Kristallstruktur, über kristalline Defekte, Substratorientierungen oder mechanische Spannungen im mikroskopischen Bereich. Durch Vergleich des Diffraktogrammes mit Beugungsmaxima bekannter Substanzen aus einer Datenbank können Stoffe identifiziert werden.

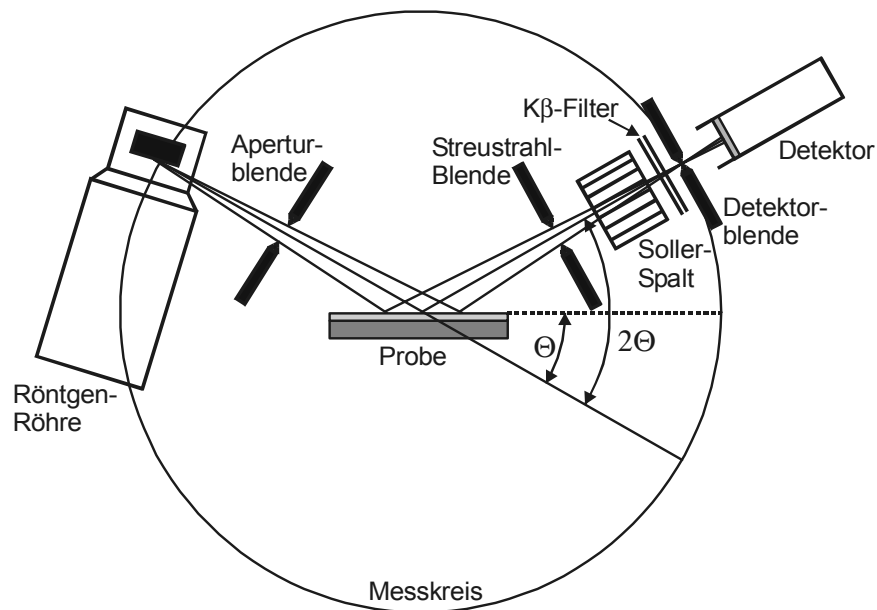


Abbildung 7-7: Schema eines Röntgendiffraktometers [128]

Besteht eine Substanz aus sehr kleinen Kristalliten deutlich unterhalb von 100 nm, erzeugen diese keine scharfen Interferenzen mehr im Diffraktogramm. Es kommt zu einer Reflexverbreiterung. Je breiter der Peak wird, desto kleiner sind die Kristallite. Nach **Scherrer** kann die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität genutzt werden, um näherungsweise die Kristallitgröße zu bestimmen. Die Linienbreite sollte jedoch nur verwendet werden, wenn die Kristallite eine einheitliche Größe besitzen. Da dies bei realen Materialien meist nicht der Fall ist, kann zur genaueren Ermittlung der Kristallitgröße die integrale Breite (Peakfläche geteilt durch Peakhöhe) verwendet werden [129]. In dieser Arbeit wurde dieses Verfahren genutzt, um die Palladium-Clustergrößen zu bestimmen, die folgendermaßen berechnet werden:

$$d_{P,Pd} = \frac{\lambda \cdot 57.3}{\cos(\Theta) \cdot IW} \quad (7-4)$$

$d_{P,Pd}$	[nm]	Palladium-Partikeldurchmesser
λ	[nm]	Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung (Kupfer- K_{α} = 0.154 nm)
57.3	[°]	Zahlenwert, der die Umrechnung von Grad ins Bogenmaß berücksichtigt (=180°/π)
Θ	[°]	Glanzwinkel des entsprechenden Beugungsreflexes
IW	[°]	Integrale Breite des Reflexes

Es wurde untersucht, welchen Einfluss eine Temperaturbehandlung auf die mit Palladium beschichteten Membranen hat. Dazu wurden Membranstücke, die zuvor mit der in Kapitel 6.2.2 beschriebenen CVD-Methode mit Palladium beschichtet wurden, jeweils 20 Stunden im Inertgasstrom (Helium) bei Temperaturen von 700°C, 900°C und 1100°C calciniert. Bei der Palladiumabscheidung selbst liegt eine maximale Temperatur von 250°C vor.

Zur Untersuchung der Palladium-Cluster muss zunächst die beschichtete Deckschicht abgekratzt und in einem Achat-Mörser kleingerieben werden. Die Diffraktogramme wurden mit einem Röntgendiffraktometer D500 der Firma Siemens bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV aufgenommen und sind in Abbildung 7-8 dargestellt. Der Abstand der einzelnen Messpunkte auf der 2Θ -Skala beträgt 0.02° und die Bestrahlungsdauer pro Messpunkt betrug jeweils eine Sekunde. Die Peaks bei $2\Theta = 40.1^\circ$ und $2\Theta = 46.5^\circ$ stammen von den Palladium-Clustern, die übrigen Peaks stammen vom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ der keramischen Deckschicht.

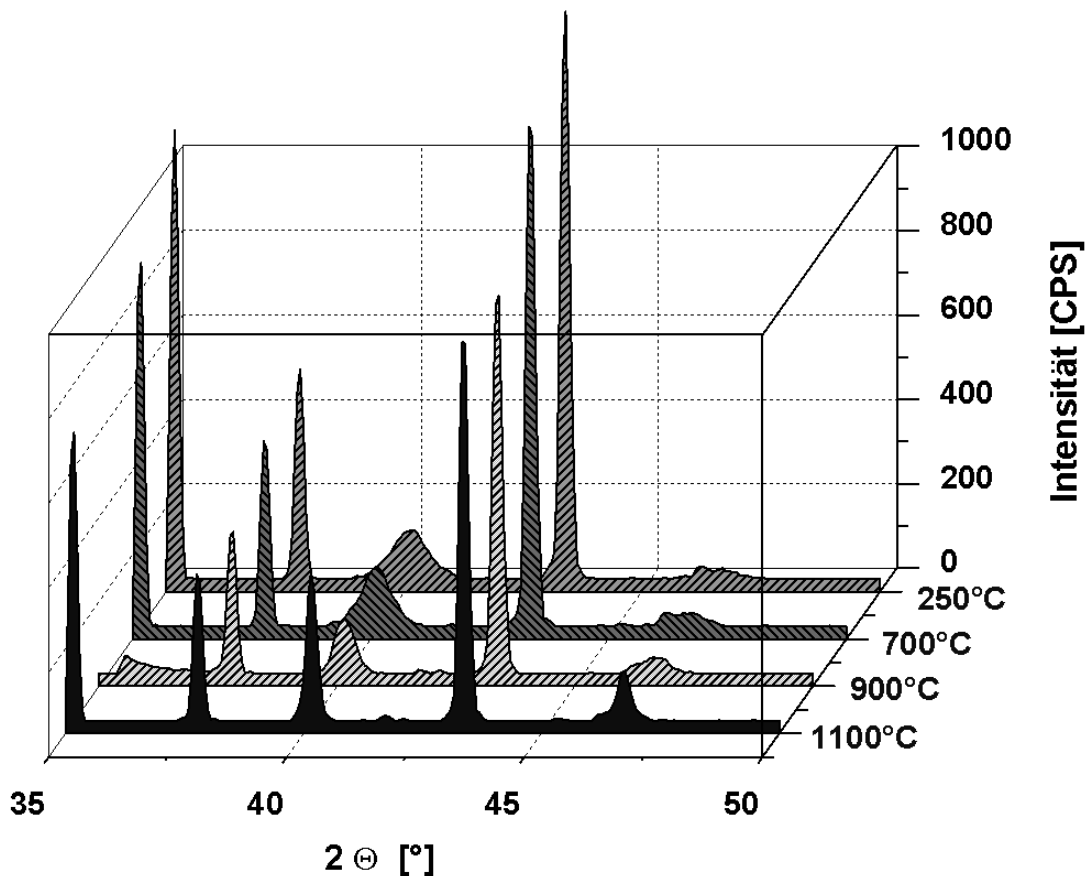


Abbildung 7-8: Röntgen-Diffraktogramme von mit Pd beschichteten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membranen

Die Palladium-Reflexe bei $2\Theta = 40.1^\circ$ sind in Abbildung 7-9 nochmals im Detail dargestellt und die sich ergebende Palladium-Clusterdurchmesser angegeben. Aus den Messungen ist ersichtlich, dass mit dem neuen CVD-Verfahren auf einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran (Poren- \emptyset : 100 nm) eine Palladium-Clustergröße von etwa 9.5 nm resultiert. Mit zunehmender Temperatur beim Calcinieren sintern die Metallcluster immer weiter zusammen, der mittlere

Durchmesser der Cluster nimmt zu. Der zu der bei 1100°C im Inertgasstrom calcinierten Probe gehörende Reflex zeigt keine Linienverbreiterung, weshalb das Scherrer-Verfahren hier eigentlich nicht mehr angewendet werden kann. Die Palladium-Clustergröße dürfte in diesem Fall deutlich über den errechneten 32.7 nm liegen.

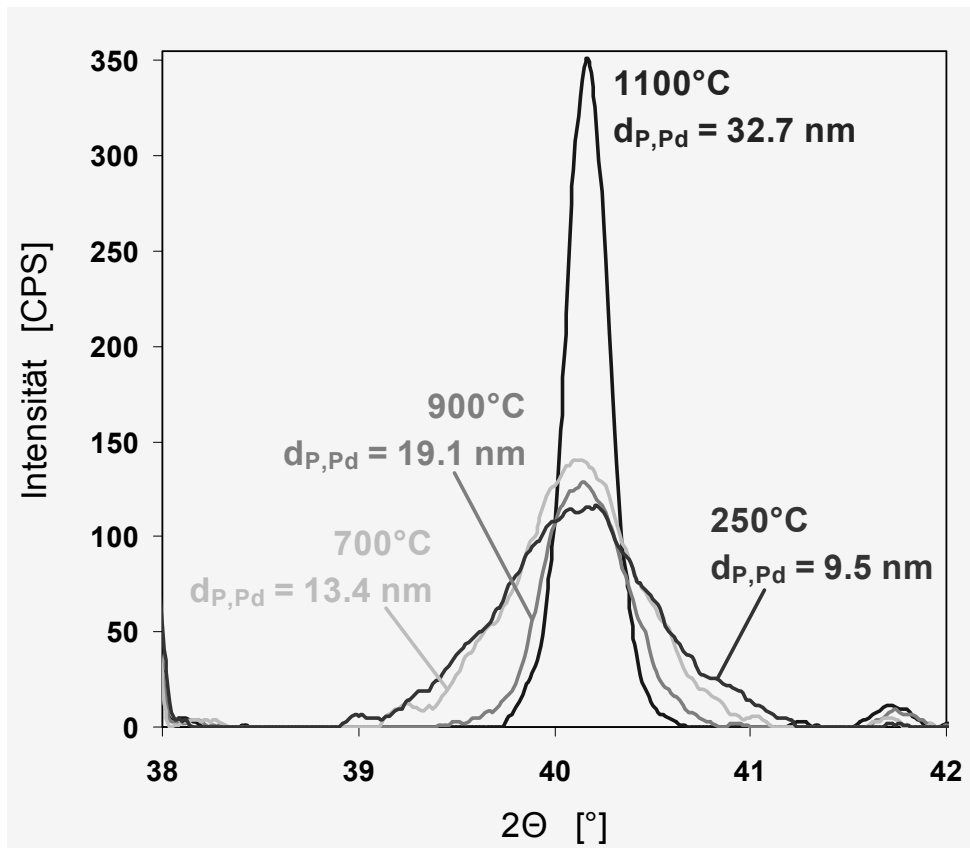


Abbildung 7-9: Abhängigkeit der Peakverbreiterung für Palladium im Röntgendiffraktogramm von der Calciniertemperatur

7.3 CO-Pulschemisorption

Mit der CO-Pulschemisorption kann die für eine katalysierte Reaktion zur Verfügung stehende Palladium-Oberfläche bestimmt werden. Die zu untersuchende Probe wird zunächst mit einem Inertgas (Helium) gespült. In definierten Abständen werden dann bekannte Mengen Kohlenmonoxid (CO-Pulse) zum Inertgasstrom hinzudosiert. Ein Teil des Kohlenmonoxids chemisorbiert auf der Palladiumoberfläche. Es wird solange gepulst, bis die Palladiumoberfläche vollständig gesättigt ist und bei weiteren CO-Pulsen kein zusätzliches Kohlenmonoxid mehr adsorbiert werden kann. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert Unterschiede in der Gaszusammensetzung nach der Probe. Die CO-Chemisorptionsmessungen in

dieser Arbeit wurden mit dem Gerät TPDRÖ 1100 der Firma Thermo Quest durchgeführt. Einen typischen Verlauf bei der CO-Pulschemisorption zeigt Abbildung 7-10.

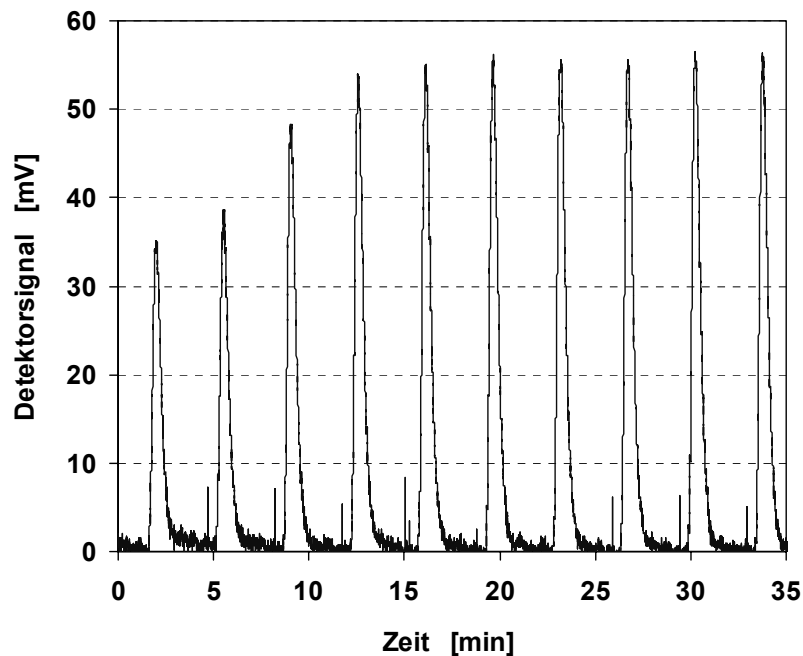


Abbildung 7-10: Bestimmung der Palladiumoberfläche durch CO-Pulschemisorption

Aus der aufgenommenen Menge Kohlenmonoxid kann unter Annahme einer monomolekular adsorbierten CO-Schicht die Palladiumoberfläche, der Dispersionsgrad und die mittlere Größe der Palladium-Cluster bestimmt werden. Der Dispersionsgrad oder die Dispersität ist das Verhältnis der für das Kohlenmonoxid zugänglichen Pd-Atome an der Partikeloberfläche zur Pd-Gesamtmenge. Mit der CO-Pulschemisorption wurden wie zuvor bei der Röntgendiffraktometrie Pd- α -Al₂O₃-Membranen untersucht, die bei 700°C, 900°C und 1100°C 20 Stunden lang unter Inertgasatmosphäre calciniert wurden. Tabelle 7-1 enthält die für die verschiedenen Proben bestimmten Größen. "250°C" bezeichnet eine herkömmlich hergestellte Palladium-Membran, da die Maximaltemperatur bei der CVD-Abscheidung 250°C beträgt. Ähnlich wie bei den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zuvor zeigt sich bei 700°C und 900°C ein zunehmender Palladium-Partikeldurchmesser, da die Palladium-Cluster bei höheren Temperaturen zusammensintern. Für die mit Palladium beschichteten, keramischen Membranen ist die CO-Pulschemisorption allerdings nur bedingt geeignet, da für eine genaue Bestimmung der adsorbierten Menge Kohlenmonoxid die Menge an Palladium von 10 bis 20 mg auf einer Membran bei dem verwendeten Gerät nicht ausreichend ist. Die Ergebnisse der CO-Pulschemisorption in Tabelle 7-1 sind daher mit gewissen Unsicherheiten verbunden. Bei der Probe, die bei 1100°C calciniert wurde, war die vorhandene Menge Palladium und die nach dem Zusammensintern der Cluster vorhandene Palladiumoberfläche zu gering, um eine CO-Adsorption messen zu können. Der Palladium-Dispersionsgrad von 11,2 % für die

herkömmlich beschichtete α -Al₂O₃-Membran (250°C) lässt erkennen, dass die Präparationsmethode dahingehend verbessert werden könnte, dass kleinere Palladium-Cluster bzw. höhere Dispersitäten erhalten werden.

Tabelle 7-1: Mittels CO-Pulschemisorption bestimmte Metalloberflächen, Dispersionen und Partikeldurchmesser für bei verschiedenen Temperaturen im Inertgasstrom calcinierte Pd- α -Al₂O₃-Membranen

	250°C	700°C	900°C	1100°C
Metalloberfläche [m²/g Pd]	49.4	36.3	26.9	/
Dispersionsgrad [%]	11.2	8.2	6.1	/
mittlerer Partikeldurchmesser [nm]	10.1	13.7	18.6	/

7.4 Rasterelektronenmikroskopie

Beim Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) wird der zu untersuchende Feststoff von einem durch elektromagnetische Linsen scharf fokussierten Elektronenstrahl zeilenweise „abgerastert“ [130]. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, werden Sekundärelektronen aus der Oberfläche herausgeschlagen. Diese können detektiert werden und dienen der Bildkonstruktion auf dem Schirm einer Kathodenstrahl-Bildröhre. REM-Aufnahmen zeichnen sich durch besondere Tiefenschärfe und Plastizität aus. Die kleinste auflösbare Strecke liegt dabei in einem Bereich von 10 nm. Abbildung 7-11 zeigt REM-Aufnahmen einer asymmetrischen α -Al₂O₃-Membran und einer ZrO₂-Membran, die mit dem Rasterelektronenmikroskop XL 40 der Firma Philips erstellt wurden. Die Proben sind vor der Messung in Harz eingebettet und die Oberfläche poliert worden. Der asymmetrische Aufbau der Membranen mit den unterschiedlichen Schichten ist sehr gut zu erkennen.

Nach Angaben des Herstellers werden bei diesen Membranen auf dem grobporösen Träger (Poren-Ø: 3 µm) zwei Zwischenschichten mit 1 µm und 200 nm Porendurchmesser vor der eigentlichen Deckschicht aufgebracht. Die erste Zwischenschicht (Poren-Ø: 1 µm) ist auf den REM-Aufnahmen nicht eindeutig zu erkennen, da die Partikel dieser Schicht bei der Herstellung vermutlich teilweise in den grobporösen Träger eindringen. Sehr gut zu erkennen sind allerdings die zweite Zwischenschicht (Poren-Ø: 200 nm) und die Deckschicht.

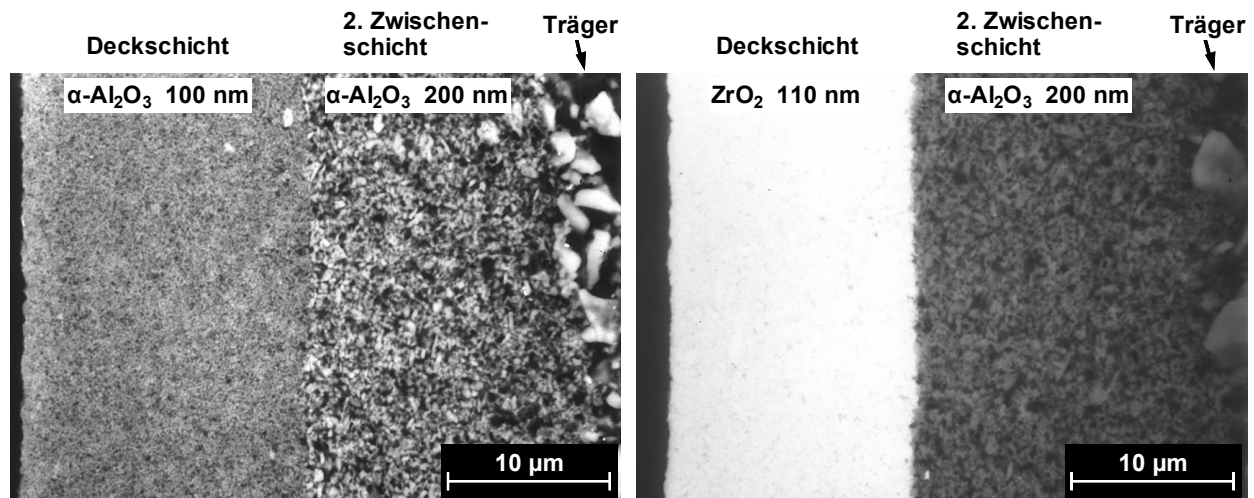


Abbildung 7-11: REM-Aufnahmen von planaren Querschnitt-Schliffen keramischer Membranen
 (links: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht, mittlerer Poren- \emptyset : 100 nm;
 rechts: ZrO_2 -Deckschicht, mittlerer Poren- \emptyset : 110 nm)

Im Gegensatz zu den planaren Proben in Abbildung 7-11 erfolgte die REM-Aufnahme in Abbildung 5-2 an einer Bruchstelle einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran. Hier ist scheinbar die 1 μm -Zwischenschicht zu sehen, jedoch nicht die 200 nm-Zwischenschicht. Die Dicke der obersten Schicht (38 μm) deutet darauf hin, dass hier die 200 nm-Zwischenschicht und die 100 nm-Deckschicht gemeinsam vorliegen, der Unterschied aber nicht zu erkennen ist. Vergleicht man weiterhin die Dicken der ZrO_2 -Schichten in Abbildung 7-11 (rechts) ($\approx 15 \mu\text{m}$) mit der in Abbildung 7-17 ($\approx 29 \mu\text{m}$, Rückstreuелеktronenbild) wird deutlich, dass die Abmessungen der Deckschicht nicht immer gleich ausfällt, sondern aufgrund der Herstellung gewissen Schwankungen unterliegt.

7.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit bildgebenden Verfahren wie der Rasterelektronenmikroskopie können die Membranen hinsichtlich ihres asymmetrischen Aufbaus untersucht werden. Allerdings ist es mit diesem Verfahren nicht möglich, die feinverteilten Palladium-Cluster in der Matrix der keramischen Deckschicht zu erkennen. Dieses Ziel konnte mit der Transmissionselektronenmikroskopie erreicht werden.

In einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchstrahlt ein Elektronenstrahl eine dünne Probe [131-133]. Die Elektronen werden dabei gestreut oder absorbiert. Als Elektronenquelle dient eine Anordnung aus Kathode, Wehneltelktrode und Anode. Über einen Heizstrom erfolgte die direkte oder indirekte Beheizung der Kathode (Emitter). Durch die thermische Anregung werden Elektronen ausgelöst. Im Abstand von wenigen Zehntel

Millimetern befindet sich der Wehneltzylinder, der gegenüber der Kathode auf einem negativen Potential liegt. Die erzeugten Elektronen treten durch die Öffnung des Zylinders und werden in Richtung der ringförmigen, geerdeten Anode beschleunigt.

Im TEM ist ein Hochvakuum notwendig, um eine Wechselwirkung der Elektronen mit Gasteilchen zu verhindern. Entsprechend den optische Linsen im Lichtmikroskop, wird der Elektronenstrahl im TEM durch ein System von elektromagnetischen Linsen abgelenkt. Der Elektronenstrahl durchdringt die Probe und wirft ein Abbild auf einen fluoreszierenden Leuchtschirm, der beim Aufprall der Elektronen sichtbares Licht emittiert. Durch Anheben des Leuchtschirms können auch photographische Platten oder der Chip einer CCD-Kamera belichtet werden.

Der **Bildkontrast** beim Transmissionselektronenmikroskop entsteht **durch Streuung** (Ablenkung) der Elektronen in der Probe. Durch eine Kontrastblende im Strahlengang nach der Probe werden die gestreuten Elektronen eliminiert. Nur ungestreute oder schwach gestreute Elektronen gelangen so auf den Leuchtschirm. Bei Elementen mit höherem Atomgewicht, bei dichterem oder dickerem Material werden die Elektronen stärker gestreut, wodurch diese Bereiche im resultierenden TEM-Bild dunkler erscheinen. Aufgrund der weitaus geringeren Wellenlänge der Elektronenstrahlung wird beim TEM im Gegensatz zum Lichtmikroskop eine bedeutend höhere Auflösung (bis zu 0.2 nm) erreicht. Die Auflösung ist allerdings abhängig von der Wellenlänge der Elektronenstrahlung und somit vom Impuls der Elektronen bzw. von der Beschleunigungsspannung. Die TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden am Karl-Winnacker-Institut mit dem Transmissionselektronenmikroskop EM420 der Firma Philips mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 120 kV erstellt.

Die **Präparation von TEM-Proben** kann bei massiven Materialien besonders schwierig und langwierig sein, da die Proben durch Schleifen, elektrolytisches Polieren oder Ionenstrahl-dünnung auf eine Dicke von unterhalb 50-100 nm gebracht werden müssen. Zudem muss die Probe vakuumstabil sein und darf sich durch Elektronenbeschuss nicht verändern. Bei den beschichteten keramischen Membranen ist die Herstellung von TEM-Proben jedoch deutlich einfacher. Die beschichtete feinporöse Schicht wird dazu von der Membran abgekratzt und in wenigen Millilitern Ethanol oder Aceton gegeben. Diese Suspension wird in einem verschlossenen Behälter für 2 Stunden in ein Ultraschallbad gegeben, um die Partikel möglichst gut zu dispergieren und Agglomerate zu zerstören. Ein Tropfen dieser Suspension gibt man anschließend auf ein mit einem Kohlenstofffilm beschichtetes Kupfernetzchen (Durchmesser: 3 mm, 200 mesh). Nach dem Verdampfen des Lösemittels kann die Probe mit einem dreh- und schwenkbarem Probenhalter über eine Vakuumschleuse in das Transmissionselektronenmikroskop eingebracht werden. Der amorphe Kohlenstofffilm auf dem Kupfernetzchen erscheint im TEM nahezu transparent.

Abbildung 7-12 zeigt eine TEM-Aufnahme einer mit Palladium beschichteten keramischen α -Al₂O₃-Membran (Porendurchmesser der Deckschicht: 100 nm), die entsprechend Kapitel

6.2.2 hergestellt wurde. Die großen Strukturen sind α - Al_2O_3 -Partikel aus der Deckschicht der Membran. Die kleinen, dunklen Punkte auf den großen Partikeln sind Palladiumcluster.

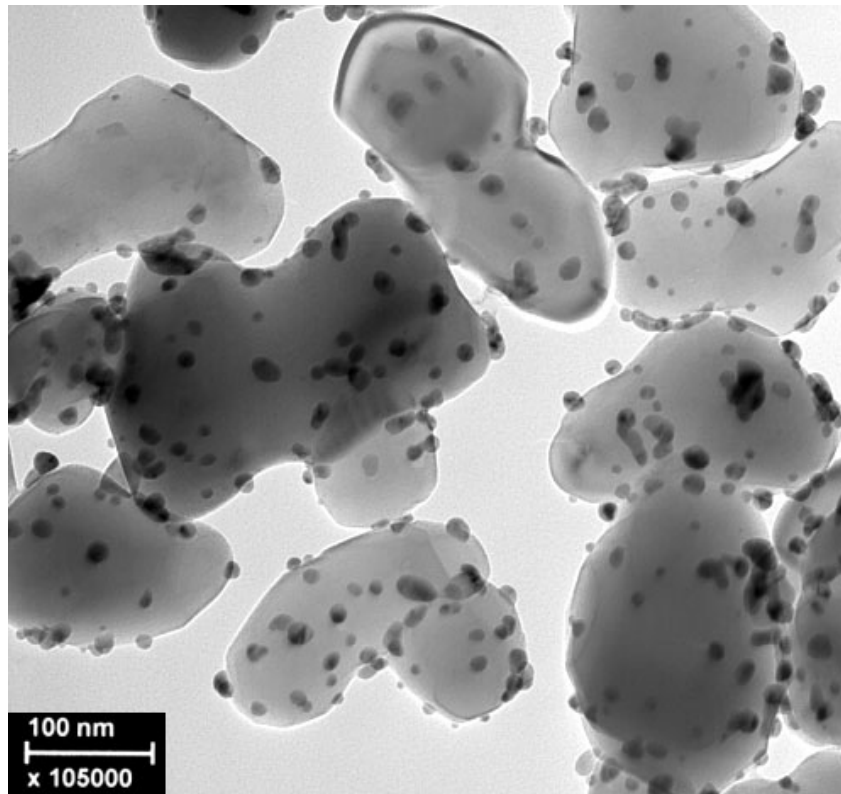


Abbildung 7-12: TEM-Aufnahme einer CVD-beschichteten keramischen Membran (Pd-Cluster sind als dunkle Punkte auf den helleren α - Al_2O_3 -Partikeln zu erkennen)

Durch eine **Vermessung der Palladium-Cluster** kann eine **Größenverteilung** bestimmt werden. Dazu werden auf einer Vergrößerung der TEM-Aufnahme die Palladium-Cluster manuell abgemessen. Alternativ kann diese Analyse auch mit Hilfe einer Bildauswertesoftware erfolgen. Für ein nicht rundes Palladiumpartikel wird der Durchmesser des flächengleichen Kreises genommen. Durch Definieren von Intervallgrenzen (jeweils 1 nm) und Bestimmung der Anzahl der Cluster, deren Durchmesser kleiner oder gleich einer bestimmten Größe ist, erhält man eine sogenannte Anzahlanteil-Summenverteilung Q_0 . Diese ist in Abbildung 7-13 für die TEM-Aufnahme aus Abbildung 7-12 zu sehen. Der mittlere Palladium-Partikeldurchmesser $d_{p,50}$ (13.1 nm) ist der Durchmesser, bei der die Summenkurve den Wert 0.5 annimmt. Er sagt aus, dass 50 % der Partikel einen Durchmesser unterhalb von 13.1 nm aufweisen, 50 % haben einen Durchmesser, der größer als 13.1 nm ist. Durch Bildung der Ableitung der Summenkurve wird die Anzahlanteil-Dichteverteilung q_0 erhalten, die eine Verteilung der Palladium-Partikeldurchmesser wiedergibt. Diese Verteilung soll hier auch Cluster-Durchmesser-Verteilung genannt werden.

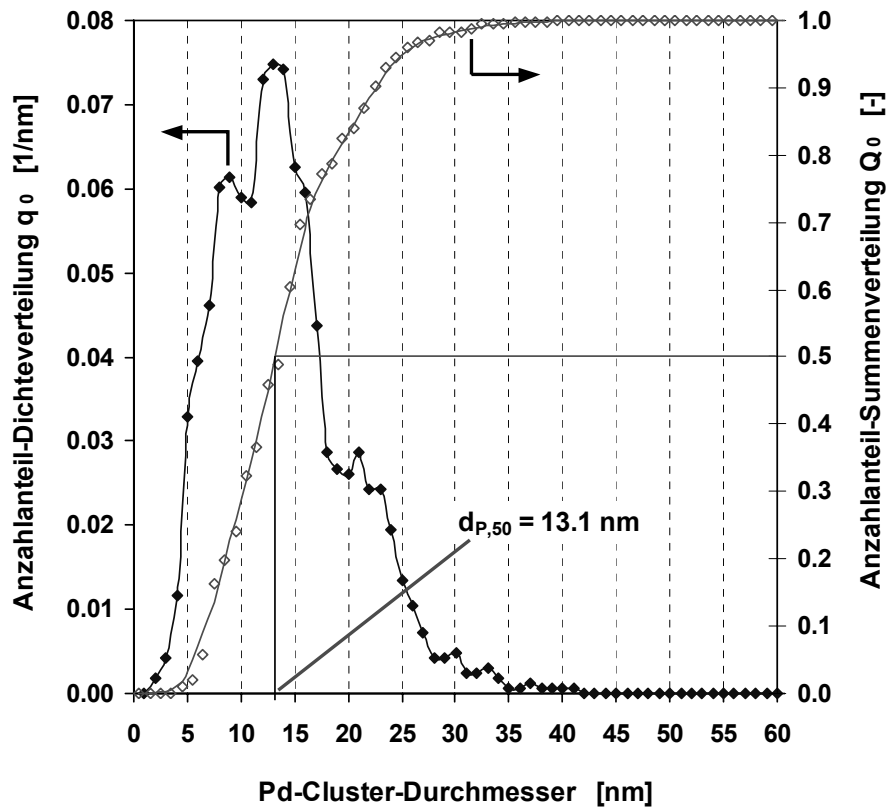


Abbildung 7-13: Auswertung einer TEM-Aufnahme
 (Bestimmung der Anzahlanteil-Summenverteilung, des mittleren Partikeldurchmessers $d_{P,50}$ und der Anzahlanteil-Dichteverteilung)

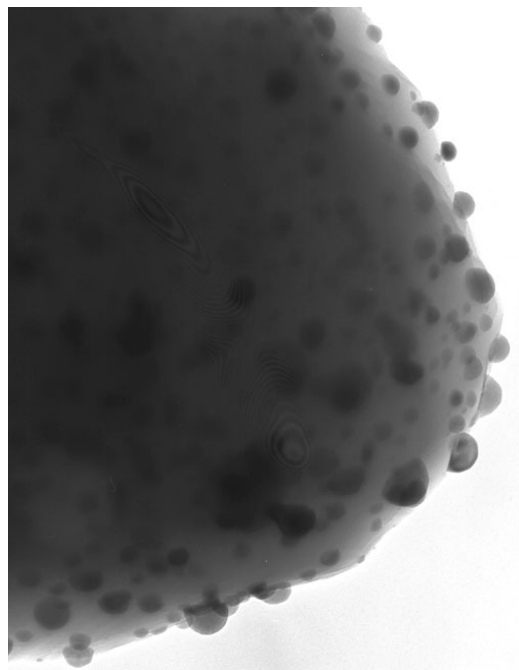


Abbildung 7-14: TEM-Aufnahme von Palladium-Clustern auf einem α - Al_2O_3 -Partikel
 Die Deckschicht einer asymmetrischen, keramischen Membran wurde mit Pd beschichtet (CVD-Verfahren), abgekratzt und für die TEM-Untersuchung präpariert. Die Palladium-Cluster sind fest mit der Oberfläche des α - Al_2O_3 -Partikels verbunden.

Durch TEM-Aufnahmen konnte auch gezeigt werden, dass bei der neuentwickelten CVD-Methode Metall-Cluster erhalten werden, die fest mit der keramischen Oberfläche verbunden sind. Die Palladium-Cluster liegen auf dem Trägermaterial in Form von Halbkugeln vor (siehe Abbildung 7-14). Auch durch die Behandlung im Ultraschallbad konnten die Palladium-Partikel nicht abgelöst werden. Aufgrund der festen Verbindung zwischen den Palladium-Clustern und dem keramischen Träger kann davon ausgegangen werden, dass während der Reaktion in einem flüssigen Reaktionsmedium kaum Palladium verloren geht.

Weiterhin konnte auch mittels der Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden, welchen Einfluss eine Temperaturbehandlung auf die Größe der Palladiumcluster hat. Dazu wurden wiederum kurze Membranstücke jeweils 20 Stunden im Inertgasstrom (Helium) bei Temperaturen von 700°C, 900°C und 1100°C calciniert. Bei der Palladiumabscheidung selbst liegt eine maximale Temperatur von 250°C vor. Anschließend wurde die Größe der Palladiumcluster im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7-15 dargestellt. Auf der rechten Seite sind die zugehörigen Palladiumcluster-Durchmesserverteilungen zu sehen und der bestimmte mittlere Palladium-Durchmesser ist angegeben.

Anhand der TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Palladium-Cluster bei der Temperaturbehandlung zusammensintern. Mit zunehmender Temperatur sind auf der Probe größere Cluster zu finden und die Verteilung wird breiter. Zunächst sintern bei 700°C und 900°C nur ein Teil der Palladiumpartikel zusammen, wahrscheinlich solche die in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander vorliegen. Bei dem Membranstück, das bei 1100°C behandelt wurde, sind die Palladium-Cluster nur schwer zu erkennen, da sie in etwa die gleiche Größe wie die Aluminiumoxidpartikel haben oder einen Film auf den α -Al₂O₃-Partikeln bilden. Für die Auswertung stehen hier nur wenige Palladium-Partikel zur Verfügung.

Auch andere Membranen wurden mit der in Kapitel 6.2.2 beschriebenen CVD-Methode mit Palladium beschichtet und die Palladium-Cluster mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Tabelle 7-2 gibt den für die verschiedenen Deckschichten ermittelten mittleren Palladium-Partikeldurchmesser $d_{p,50}$ sowie die Standardabweichung als Maß für die Streuung der vermessenen Palladium-Cluster vom mittleren Durchmesser an. In der ersten Zeile der Tabelle ist das Material sowie der mittlere Porendurchmesser der Deckschicht der Membran angegeben. Auf den unterschiedlichen Materialien ergeben sich abweichende mittlere Palladium-Durchmesser. Die Transmissionselektronenmikroskopie stellt zwar eine elegante und effektive Methode dar, die Palladiumcluster sichtbar zu machen und damit ihre Größe zu bestimmen. Ein Nachteil ist jedoch, dass man nicht die Gesamtheit der Palladium-Partikel vermessen kann, sondern sich bei der Aufnahme eine bestimmte Stelle auf der Probe sucht und dadurch nur für eine kleine Auswahl die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Der bestimmte mittlere Palladium-Partikeldurchmesser kann daher auch zufällig variieren.

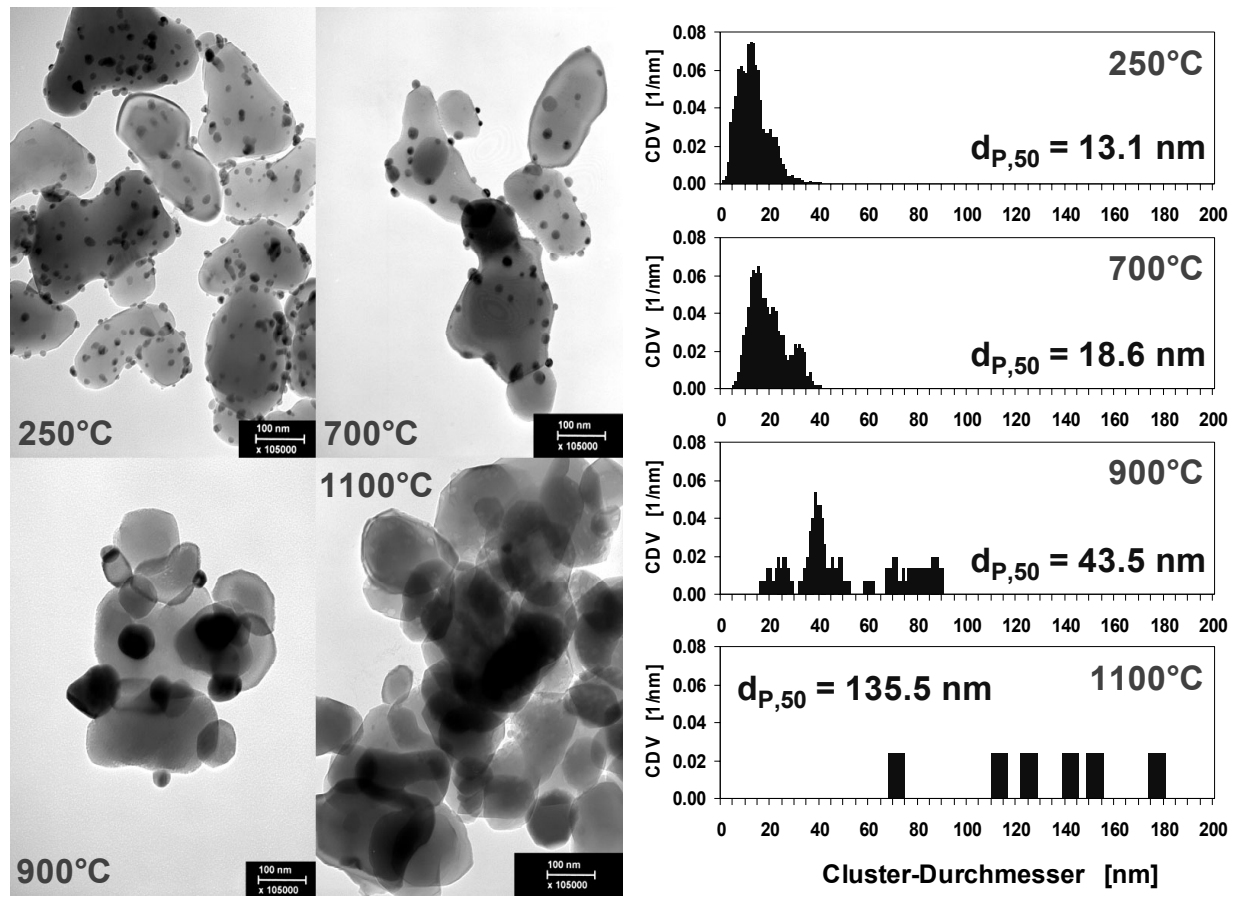


Abbildung 7-15: Pd-Cluster auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, bei verschiedenen Temperaturen behandelt, und dazugehörige Cluster-Durchmesser-Verteilung (CDV)

Tabelle 7-2: Bestimmte mittlere Palladium-Clusterdurchmesser verschiedener, mit Palladium beschichteter Membrandecksichten und dazugehörige Standardabweichung der vermessenen Palladium-Cluster

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 60 nm	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 200 nm	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 400 nm	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 nm	TiO_2 5 nm	TiO_2 30 nm	ZrO_2 110 nm
mittlerer Palladium-Cluster-Durchmesser $d_{P,50}$ [nm]	9.5	10.3	8.8	13.7	9	8.5	7.1	7
Standardabweichung [nm]	1.75	2.19	1.82	4.93	1.37	2.01	1.88	1.5

Auf einer ZrO_2 -Deckschicht konnten die kleinsten Palladium-Cluster mit einem mittleren Palladium-Durchmesser von 7 nm gemessen werden. Abbildung 7-16 zeigt die zugehörige TEM-Aufnahme und die Palladiumcluster-Durchmesserverteilung dieser ZrO_2 -Deckschicht

(mittlerer Poren-Ø: 110 nm). Die Palladium-Partikeldurchmesser liegen im Bereich von 3 bis 11 nm.

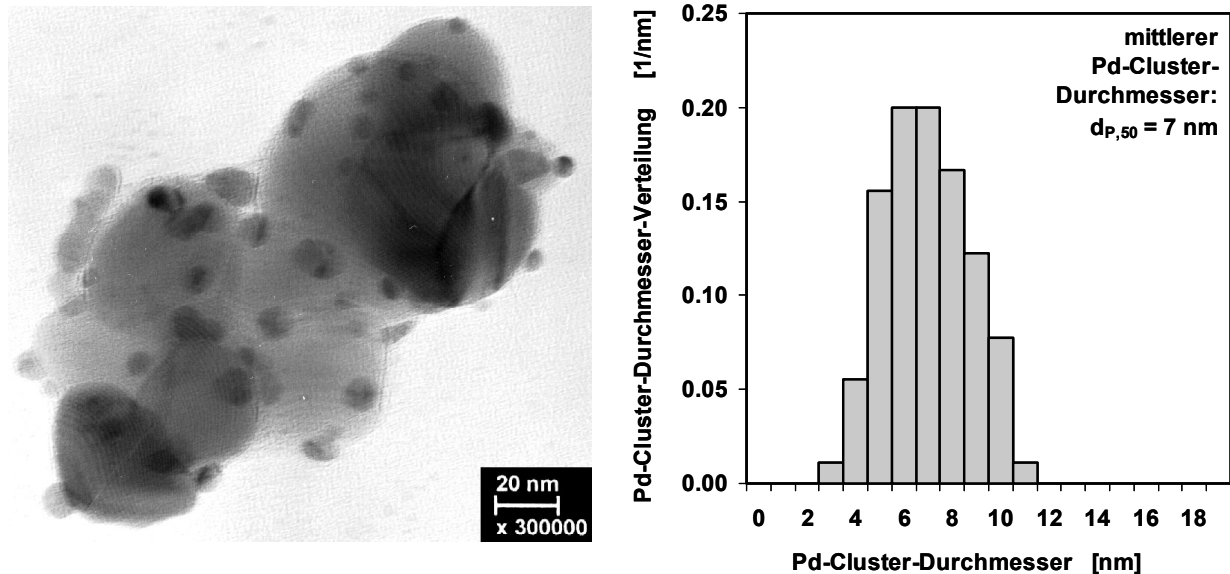


Abbildung 7-16: Pd-Cluster-Durchmesserverteilung in einer mit Palladium beschichteten ZrO_2 -Deckschicht

Die durch ein Sol-Gel-Verfahren auf dem keramischen Träger aufgebrachtene $\gamma-Al_2O_3$ - bzw. TiO_2 -Deckschichten, weisen nach Herstellerangaben einen mittleren Porendurchmesser von 5 nm auf. Zur Beschichtung dieser Membranen mit Palladium ist wegen der reaktiven und großen Oberfläche kein Lösungsvermittler notwendig (siehe Kapitel 6.2.4). Trotz der kleineren Poren konnten auch bei diesen Deckschichten Palladiumcluster gefunden werden, deren Durchmesser über 5 nm lag (siehe Tabelle 7-2, $\gamma-Al_2O_3$ 5 nm und TiO_2 5 nm). Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass beim Entfernen der Deckschicht durch mechanisches Abkratzen nicht nur die sehr dünne (1-2 μm) oberste Schicht sondern auch die darunter liegende Zwischenschicht entfernt wird. Wie in Abbildung 6-8 gezeigt wurde, wird bei diesen Membranen auch in der ersten Zwischenschicht (mittlerer Poren-Ø: 60 nm) Palladium abgeschieden. Bei TEM-Untersuchungen dieser Membranen werden also Pd-Cluster aus der obersten Deckschicht und der darunter liegenden Zwischenschicht analysiert. Die Partikelgröße der Pd-Cluster aus der Zwischenschicht kann über 5 nm liegen.

7.6 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Die Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) ist eine Methode der Röntgen-Spektroskopie und ermöglicht die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung kleinster Teilbereiche eines Feststoffes [134-136]. Ein fein fokussierter Elektronenstrahl, der durch ein elektronisches

Linsensystem auf wenige Mikrometer gebündelt wird, trifft auf eine Probe, wodurch diese zur Emission von Röntgenstrahlung angeregt wird. Die einfallenden Elektronen schlagen durch Stoßionisation ein kernnahes Hüllenelektron heraus, z. B. aus der K- oder L-Schale. Das so in der kernnahen Schale ionisierte Atom ist instabil und relaxiert. Das bedeutet, dass Elektronen aus äußeren Schalen die kernnahe Schale wieder auffüllen. Die dabei freiwerdende Energie entspricht der Differenz der Bindungsenergien des Elektrons in den beteiligten Schalen und wird als elektromagnetische Strahlung im Röntgenbereich abgegeben. Die Energiedifferenz zwischen zwei Schalen ist charakteristisch für jedes Atom, die so erzeugte Röntgenstrahlung wird daher auch als **charakteristische Röntgenstrahlung** bezeichnet. Die Untersuchung einer Probe erfolgt in einer **Elektronenstrahlmikrosonde**. In dieser kann die freiwerdende Röntgenstrahlung wellenlängendispersiv mittels Kristallspektrometer oder energiedispersiv mittels Halbleiterdetektor analysiert werden. Bei einer **wellenlängendispersiven Röntgenanalyse** (Wavelength Dispersive X-Ray Analysis, WDX) wird die spektrale Zerlegung der charakteristischen Röntgenstrahlung durch Bragg-Reflexion an den Netzebenen eines Kristalls genutzt. So gelangen nur Röntgenquanten der Wellenlänge auf den Detektor (z. B. Zählrohr), auf die das Kristallspektrometer eingestellt ist. Mit jedem Kristall wird jedoch nur ein bestimmter Wellenlängenbereich abgedeckt. Aus diesem Grund und zur simultanen Vermessung mehrerer Elemente verfügen Mikrosonden über mehrere WDX-Detektoren.

Zur Auswertung von WDX-Messungen sind verschiedene Möglichkeiten gegeben. **Elementverteilungsbilder** (Röntgenverteilungsbilder, Chemical Mappings) geben einen qualitativen Eindruck von der Verteilung einer Komponente. **Linienprofile** ermöglichen eine quantitative Analyse der relativen Verteilung der Elemente. Ein **Rückstreuelektronendetektor** analysiert die von der Probe rückgestreuten Elektronen (Backscattered Electrons, BSE). Er liefert eine bildliche Darstellung der Oberflächenstruktur und ermöglicht somit eine Orientierung auf der Probe.

Die Analyse der Verteilung von Palladium und Zinn in einer mit diesen Metallen beschichteten keramischen Membran kann durch Elektronenstrahlmikroanalyse mit wellenlängendispersiver Röntgenanalytik erfolgen. Am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e. V. steht hierzu die Elektronenstrahlmikrosonde SX50 der Firma Cameca zur Verfügung. Zur Untersuchung der Membranen ist die Herstellung von planaren Querschnitt-Schliffen notwendig. Die Proben werden dazu in ein aushärtendes Harz eingebettet und anschließend die Oberfläche angeschliffen und poliert. Der Durchmesser des auf die Probe auftreffenden Elektronenstrahls beträgt ca. 3 μm . Auch die Eindringtiefe in die Probe während der Messung liegt bei etwa 3 μm .

Die Verteilung der Metalle Palladium und Zinn hat einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität der Membran bei der katalytischen Nitratreduktion. Beim katalytischen Diffusor sollten die Metalle nur in der Deckschicht der Membran vorliegen, da das flüssige Reaktionsgemisch nur dort mit den katalytischen Metallen in Berührung kommt. Metalle, die in den grobporösen Träger abgeschieden werden, stehen für die Reaktion nicht zur

Verfügung. Die Konzentration innerhalb der Membran-Deckschicht sollte sich nicht ändern und das Verhältnis Pd:Sn sollte konstant bleiben.

Abbildung 7-17 enthält das Rückstreuerelektronenbild und die Elementverteilungsbilder einer mit Palladium und Zinn beschichteten, asymmetrischen keramischen Membran, die aus einem grobporösen α - Al_2O_3 -Träger, einer α - Al_2O_3 -Zwischenschicht mit kleineren Partikeln und einer Deckschicht aus ZrO_2 besteht. Das Elementverteilungsbild für Zirkonium verdeutlicht, dass der feine, helle Bereich im Rückstreuerelektronenbild die ZrO_2 -Deckschicht der Membran darstellt. Die Verteilungsbilder für Palladium und Zinn lassen qualitativ gut erkennen, dass die Metalle hauptsächlich in der ZrO_2 -Deckschicht abgeschieden wurden. Nur ein geringer Teil befindet sich in der Zwischenschicht.

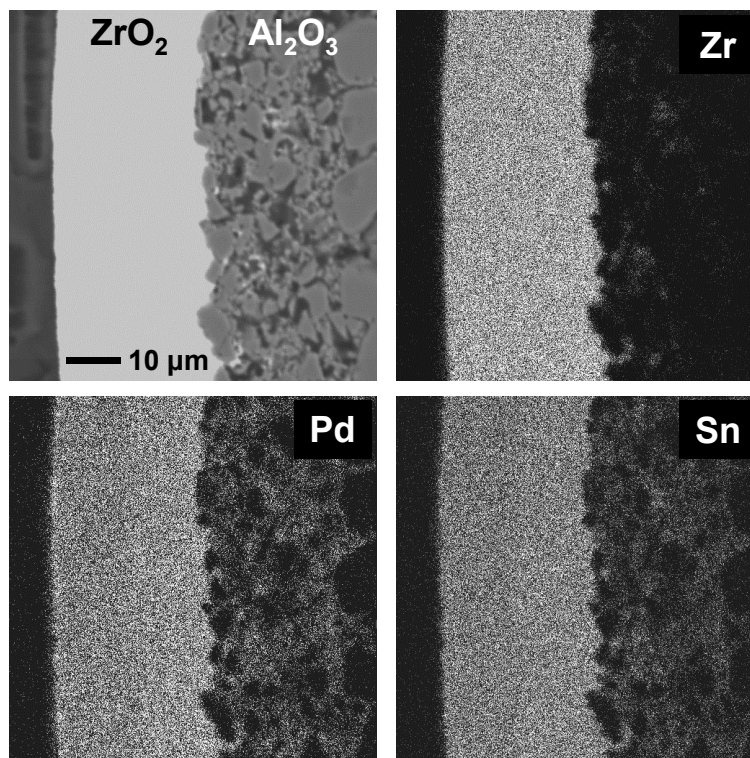


Abbildung 7-17: BSE-Bild (oben, links) und Elementverteilungsbilder einer mit Palladium und Zinn beschichteten ZrO_2 -Membran

Die quantitative Darstellung der Verteilung der Elemente Zr und Al (Linienprofil) in Abbildung 7-18 zeigt ebenfalls, wo die ZrO_2 -Deckschicht und die α - Al_2O_3 -Zwischenschicht bzw. der α - Al_2O_3 -Träger sich befinden. Wie auch hier zu sehen ist, sind Palladium und Zinn hauptsächlich in der ZrO_2 -Deckschicht abgeschieden. Nur geringe Konzentrationen an Pd und Sn sind in der Zwischenschicht zu finden. In den grobporösen α - Al_2O_3 -Träger wurde kein Palladium und kein Zinn abgeschieden. Die Konzentration an Pd und Sn sowie das Pd:Sn-Massenverhältnis ($\text{Pd}:\text{Sn} \approx 1.68$) bleiben über dem Querschnitt der Deckschicht nahezu konstant, abgesehen von einem leichtem Konzentrationsanstieg zur Zwischenschicht hin.

Weiterhin konnte mit ESMA-Untersuchungen gezeigt werden, dass durch die Kombination Palladium-CVD und Zinn-CSR eine gleichmäßige Beschichtung über die gesamte Länge einer Rohrmembran ermöglicht wird.

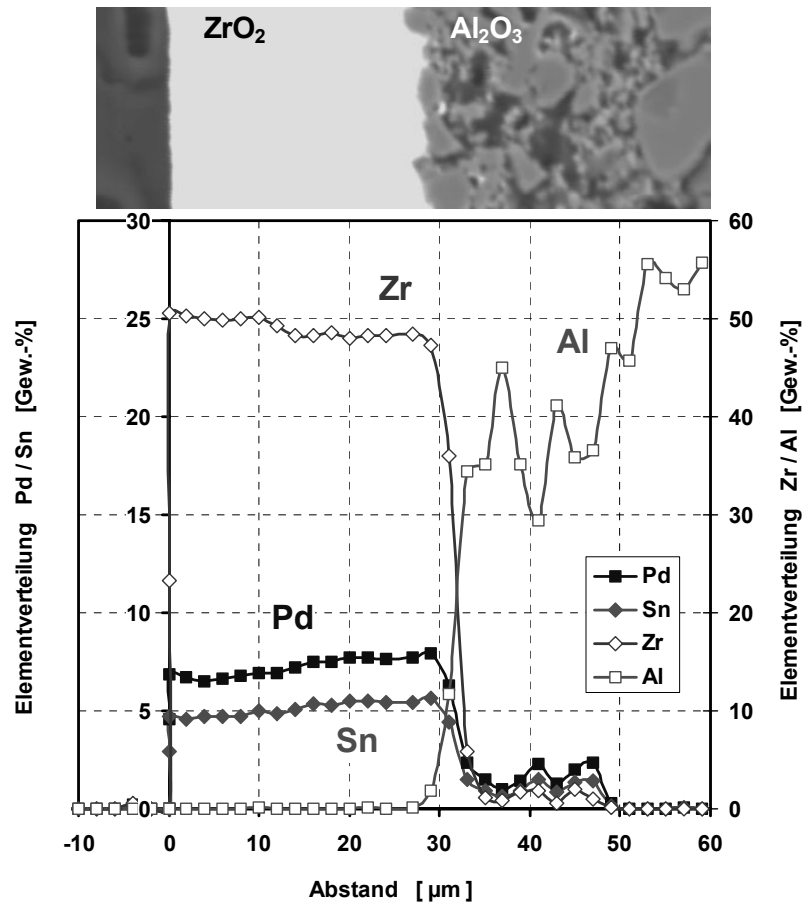


Abbildung 7-18: Verteilung der abgeschiedenen Metalle Pd und Sn in der ZrO_2 -Deckschicht einer Membran gemessen mit ESMA

8 Reaktoraufbau und Analytik

Die kinetischen Eigenschaften der hergestellten Membranen für die Nitrat- und Nitritreduktion wurden in einem Labor-Rührautoklav der Firma Büchi untersucht. Er besitzt einen Doppelmantel aus Borosilikatglas, durch den Wasser zur Thermostatisierung geleitet werden kann, und ist für einen maximalen Druck von 6 bar über Umgebungsdruck und eine Temperatur von maximal 473 K zugelassen. Der verwendete Rührer verfügt über eine Permanentmagnetkopplung, wodurch der Rührkessel komplett abgedichtet betrieben werden kann. Bei allen Experimenten in dieser Arbeit wurde der Rührer mit einer Drehzahl von 1500 min^{-1} betrieben. Die Drehzahl wurde so gewählt, dass eine möglichst hohe Turbulenz vorliegt, es mit den vorhandenen Einbauten (Strombrecher, Membran, pH-Elektrode) aber noch nicht zur Ausbildung einer Flüssigkeitstrombe kommt. Abbildung 8-1 (links) zeigt ein Bild des Reaktors mit eingebauter Membran. Das Reaktorvolumen beträgt 1 Liter. Bei den meisten durchgeführten Batchexperimenten wurde ein Reaktionsvolumen von 750 mL verwendet und der Reaktor war nicht verschlossen, wodurch auch im Reaktor Umgebungsdruck herrschte.

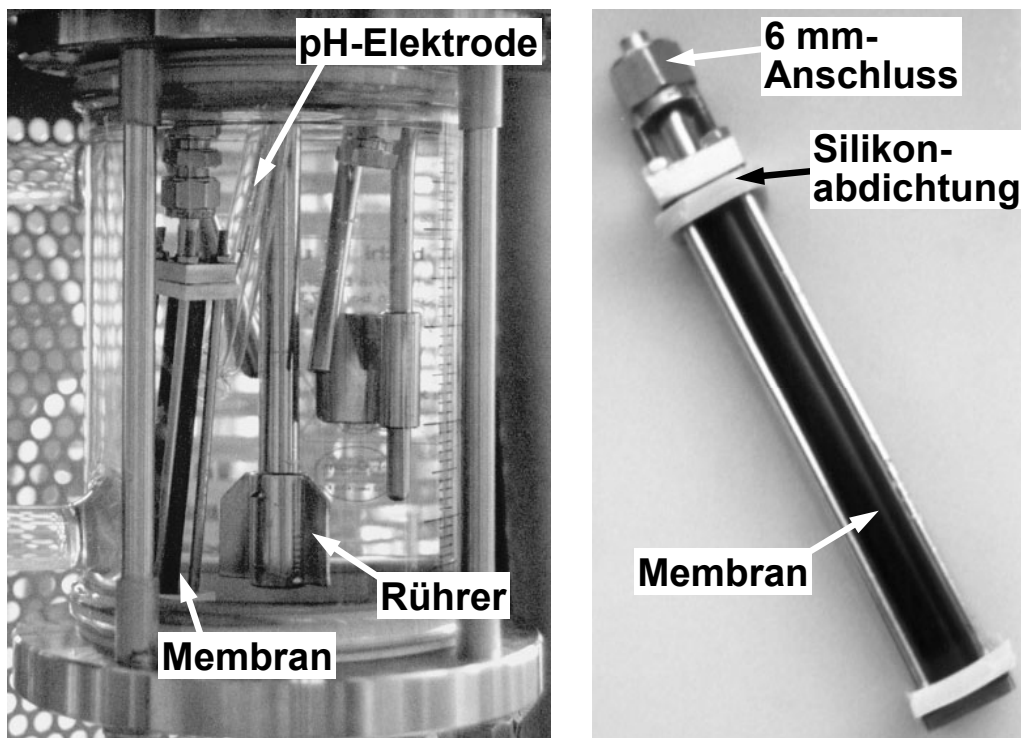


Abbildung 8-1: Doppewandiger Büchi-Glasreaktor mit eingebauter Membran (links), Membranhalterung mit Membran (rechts)

Die beiden Membranenden werden vor einem Versuch mit Epoxidharzkleber verstärkt und in einer Halterung zwischen zwei Silikonelastomeren eingespannt (siehe Abbildung 8-1, rechts). Die Härtung der Membranenden ist notwendig, damit die feinporöse Deckschicht der Membranen beim Einbau in die Halterung nicht abblättert und kein Gasfluss zwischen den Membranenden und den Silikondichtungen auftritt. Durch diese Konstruktion ist es bei einer defektfreien, in die wässrige Reaktionslösung eingetauchte Membran möglich, Gasdrücke von bis zu 15 bar über Umgebungsdruck auf die Innenseite der Rohrmembran aufzugeben, ohne dass Leckströme zu beobachten sind.

Ein Verfahrensschema zeigt Abbildung 8-2. In die Membran kann mit Hilfe von Massendurchflussreglern Wasserstoff und Kohlendioxid zudosiert werden. Dabei ist es möglich, ein definiertes Verhältnis der beiden Gase zueinander einzustellen. Mit einem Vordruckregler kann ein bestimmter Druck in der Membran eingestellt und konstant gehalten werden. Der Reaktor kann satzweise oder kontinuierlich betrieben werden.

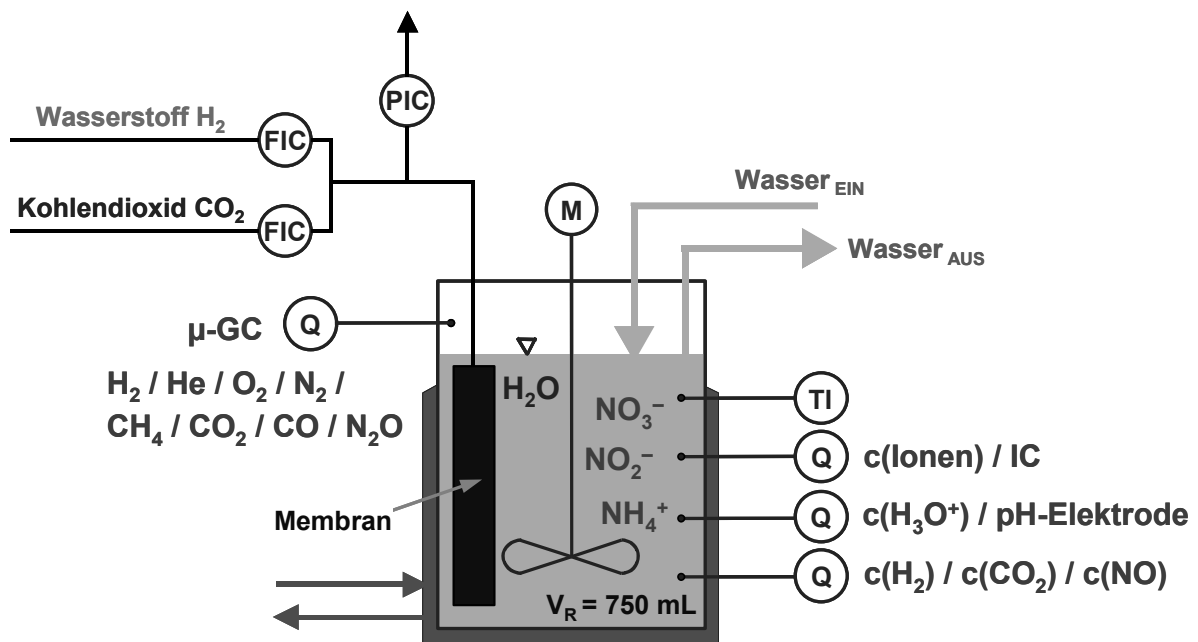


Abbildung 8-2: Verfahrensschema des Membranreaktors

Zur Bestimmung der Konzentration der gelösten Ionen Natrium, Ammonium, Kalium, Chlorid, Nitrit und Nitrat stehen zwei Ionenchromatographen der Firma Metrohm zur Verfügung (Kationen: 690 Ion Chromatograph, Anionen: 733 IC Separation Center mit 732 IC Detector). Beide Ionenchromatographen sind mit Leitfähigkeitsdetektoren ausgestattet. Zur Auftrennung der Kationen wird die Säule Metrosep Cation 1-2 (Fa. Metrohm) verwendet, bei der als Säulenmaterial ein sphärisches Silicagel mit Polybutadienmaleinsäuregruppen zum Einsatz kommt. Die Zusammensetzung des Eluenten beträgt 4 mmol/L L(+)-Weinsäure, 1 mmol/L Dипicolinsäure (Pyridin-2,6-dicarbonsäure) und 0.5 mmol/L 18-Krone-6 (Kronen-

ether) in hochreinem Wasser. Durch Zusatz des Kronenethers wird die Retentionszeit des Kaliums zu längeren Zeiten verschoben und die Natrium/Ammonium-Trennung verbessert. Zur Anionenauftrennung wird die Säule Metrosep Anion Dual 1 (Fa. Metrohm) und ein Phtalsäure-Eluent verwendet. Der Eluent besteht aus 8 mmol/L Phtalsäure, 2 % Acetonitril zur Konservierung und wurde mit TRIS-Puffer (Tris-hydroxymethyl-aminomethan) auf einen pH-Wert von 4.1 eingestellt. Das Säulenmaterial besteht aus einem sphärischen Hydroxyethyl-Methacrylat mit quaternären Ammoniumgruppen. Durch im Reaktionsmedium gelöstes Kohlendioxid, Hydrogencarbonat oder Carbonat wird die Trennung nicht gestört. Abbildung 8-3 zeigt zwei typische Chromatogramme.

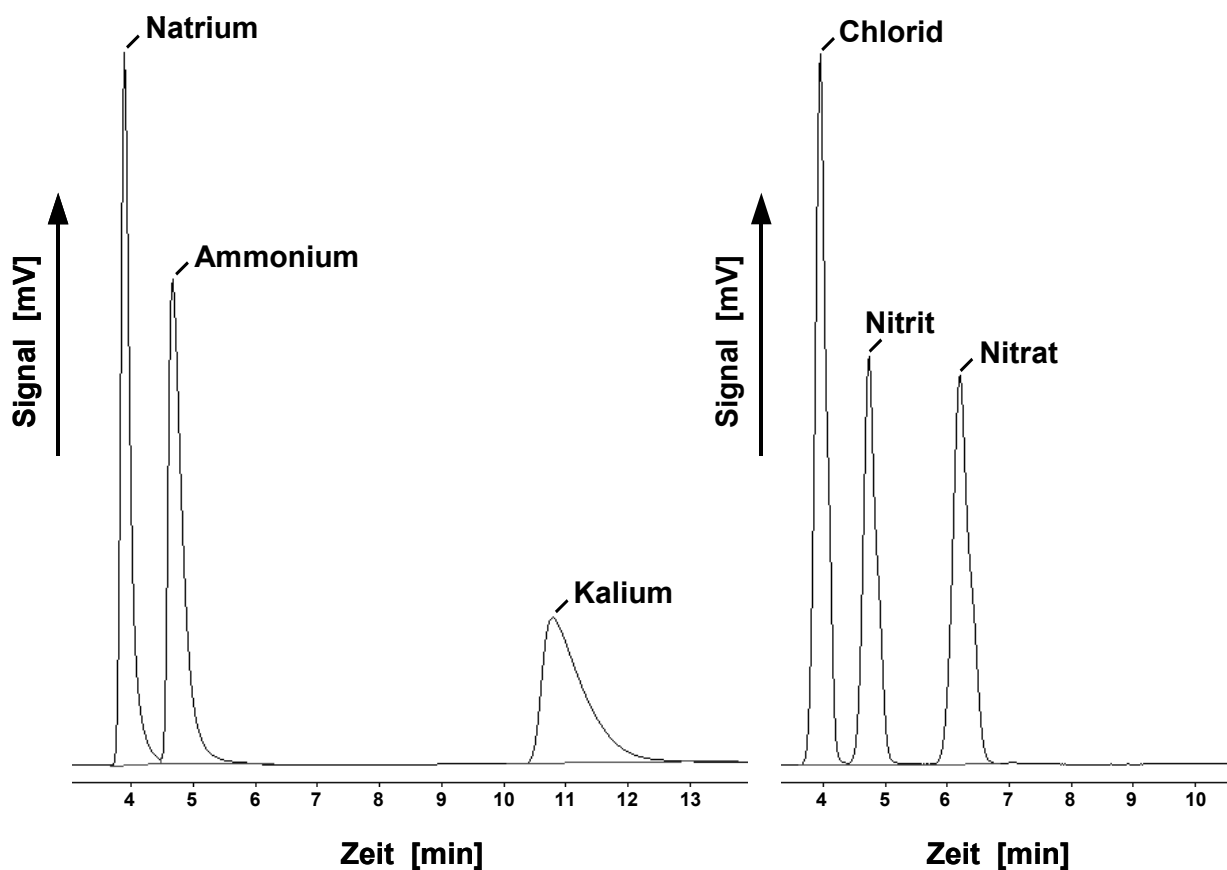


Abbildung 8-3: Chromatogramme einer wässrigen Lösung von NaNO_2 , KNO_3 und NH_4Cl

Zum Ansetzen der Eluenten sowie der wässrigen Reaktionslösung wird hochreines Wasser verwendet. Hierfür steht am Karl-Winnacker-Institut das Wasseraufbereitungsgerät Purelab Ultra der Firma Elga Labwater zur Verfügung. Durch Umkehrosiose vorgereinigtes Wasser wird mittels Ionenaustausch so weit deionisiert, dass eine Restleitfähigkeit von $0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$ nicht überschritten wird. Eine zusätzliche Ultrafiltration trennt Feststoffe und Mikroorganismen ab.

Ein Volumenstrom der Reaktionslösung von etwa 10 mL/min wird während eines Versuchs mit einer Schlauch-Pumpe kontinuierlich durch die Injektionsventile beider Ionenchromatographen und zurück in den Reaktor gepumpt. Die Ventile werden von einem Rechner mit Hilfe einer analogen/digitalen Mess- und Steuerungskarte (PC-20, BMC Systeme GmbH) geschaltet, so dass automatisch alle 20 Minuten eine Analyse der Ionenkonzentrationen erfolgt. Die Messung der Oxoniumionen-Konzentration erfolgt mit einer pH-Glaselektrode (Einstabmesskette). Über eine automatische Titrationseinheit (Schott TitroLine alpha) kann der pH-Wert durch Zudosieren einer 0.1 molaren HCl-Lösung während der katalytischen Nitrit- oder Nitratreduktion konstant gehalten werden.

Darüber hinaus steht ein elektrochemischer Wasserstoffsensoren (Orbisphere Analysator 3600 mit Edelstahlsensor 31230) zur Verfügung, mit dem die Konzentration des in der flüssigen Phase gelösten Wasserstoffgases bestimmt werden kann. Die Konzentrationen von Kohlendioxid und Stickstoffmonoxid (NO) in der Flüssigphase werden mit gassensitiven Elektroden (Typ 152323000 bzw. Typ 152313000 der Fa. Ingold/Mettler-Toledo) gemessen. NO ist ein mögliches Zwischenprodukt bei der Reduktion von Nitrat und Nitrit zu Stickstoff.

Lachgas (N_2O) kann als weiteres Zwischenprodukt bei der Reduktion von Nitrat und Nitrit auftreten. Mit Hilfe eines Mikro-GCs (Varian CP-2002, Säulenmodule: Molsieb 5A mit Trägergas Argon, Poraplot Q mit Trägergas Helium) kann seine Konzentration in der Gasphase im Reaktor oberhalb der Flüssigphase gemessen werden. Mit diesem Gaschromatograph ist auch eine automatisierte Analyse der Gase He, H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO und CO_2 oberhalb der Wasseroberfläche möglich.

Die Versuchsanlage ist vollständig automatisiert. Nach dem Starten der Reaktion erfolgt in bestimmten, vorgegebenen Zeitabständen die Analyse der gewünschten Parameter. Alle Daten werden über Datenerfassungsprogramme automatisch aufgezeichnet und stehen dann zur Auswertung zur Verfügung.

9 Nitritreduktion mit dem katalytischen Diffusor

Nitrit ist ein Zwischenprodukt bei der katalytischen Nitratreduktion zu Stickstoff. Die Reduktion von Nitrit erfolgt bereits an Palladium alleine. Im Gegensatz dazu wird für die Nitratreduktion ein bimetallisches System benötigt. An einem System mit nur einer Aktivkomponente können die Eigenschaften der katalytisch aktiven Membranen besser untersucht werden, da die Einflussparameter der Präparation beschränkt sind. Daher wurden zunächst die Eigenschaften der mit Palladium beschichteten, katalytisch aktiven Membranen für die katalytische Reduktion von Nitrit in Wasser untersucht. In die feinporöse Deckschicht der verwendeten asymmetrischen keramischen Membranen wurde dazu mit der in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Methode Palladium abgeschieden. Gasförmiger Wasserstoff als Reduktionsmittel wird während eines Experiments unter erhöhtem Druck (5 bar über Umgebungsdruck) in die Rohrmembran dosiert. Das Konzept des hier verwendeten *katalytischen Diffusors* wurde ausführlich in Kapitel 5.3 erläutert.

Der nachfolgend beschriebene Versuch erfolgte an einer Rohrmembran mit 1 cm Außendurchmesser und einer Länge von etwa 9.8 cm. Der grobporöse Träger und die feinporöse Deckschicht der verwendeten Membran bestanden aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Der mittlere Porendurchmesser der Membrandeckschicht betrug 100 nm und der des grobporösen Trägers etwa 3 μm . 23.1 mg Palladium wurden in die Deckschicht abgeschieden. Mit Epoxidharzkleber wurden beide Membranenden verstärkt, so dass sich die zugängliche Länge der Membran um jeweils 1 mm, d. h. auf 9.6 cm verkürzte. Die damit zur Verfügung stehende, äußere Membranfläche betrug etwa 30.2 cm^2 . Auch alle anderen Membranen, die in dieser Arbeit hergestellt und verwendet wurden, wiesen nahezu die gleiche Länge und Membranfläche auf.

Zum Ansetzen der Reaktionslösung wurden bei den Nitritabbauversuchen jeweils 111.2 mg Natriumnitrit (Fluka 71759) in 1 Liter hochreinem Wasser gelöst. Dies entspricht einer Konzentration von 74.1 mg NO_2^- pro Liter bzw. 1.61 mmol pro Liter. Die gleiche Stoffmengenkonzentration, die einer Konzentration von 100 mg NO_3^- pro Liter entspricht, kam bei den späteren Nitratabbauversuchen zum Einsatz. 750 mL dieser Lösung dienten als Reaktionslösung. Auch bei allen anderen Nitritabbauversuchen im satzweise betriebenen Rührkesselreaktor wurde stets die gleiche Konzentration angesetzt und das gleiche Reaktionsvolumen von 750 mL verwendet.

Der Reaktor mit der eingebauten Membran wird vor dem Start der Reaktion mit der Reaktionslösung befüllt. Die Membran taucht dabei vollständig in die Reaktionslösung ein und der Rührer sorgt für die Durchmischung der Reaktionslösung. Darauf wird die automatisierte Analyse der Ionenkonzentrationen gestartet, um die Anfangskonzentration zu ermitteln. Zum Starten der Reaktion wird in kürzester Zeit (< 10 sec) der Wasserstoffdruck in der Membran aufgebaut.

Während der katalytischen Reduktion von Nitrit entstehen Hydroxidionen, die neutralisiert werden müssen (siehe Kapitel 4.5.1). Der pH-Wert wurde bei dem im Folgenden beschriebenen Experiment vor dem Start der Reaktion auf einen pH-Wert von 5 eingestellt und dieser Wert während der Reaktion durch Zudosieren einer 0.1-molaren Salzsäure konstant gehalten. Abbildung 9-1 zeigt den Konzentrationsverlauf der Ionen Nitrit, Ammonium und Chlorid in Milligramm pro Liter. Nitrit nimmt im Laufe der Reaktionszeit ab, die Konzentration an Ammonium steigt an.

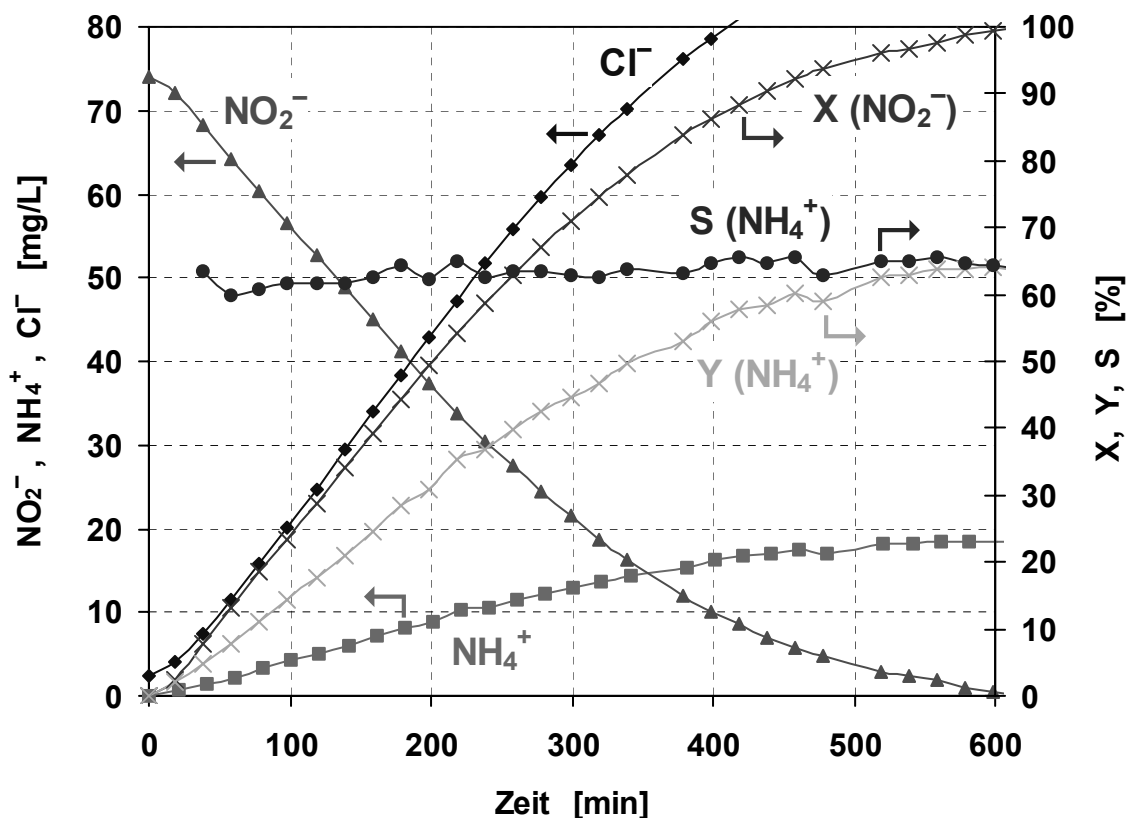


Abbildung 9-1: Verlauf der Ionenkonzentrationen bei der katalytischen Reduktion von Nitrit und Bestimmung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Membran: Asymmetrische, keramische $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Rohrmembran; Porendurchmesser der Deckschicht auf der Außenseite: 100 nm ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm); abgeschiedene Menge Palladium: 23.1 mg; Druck (H_2) über Umgebungsdruck in Membran: $p_M = 5$ bar; $\text{pH} = 5$, durch automatische Zudosierung einer 0.1 molaren HCl -Lösung, Reaktor bei Umgebungsdruck ($p_R = p_{\text{Umgebung}}$); Reaktionsvolumen $V_R = 750$ mL; Reaktionstemperatur $T_R = 20^\circ\text{C}$

Aufgrund der zudosierten HCl -Lösung nimmt die Konzentration der Chloridionen in der Lösung mit der Zeit zu. Im technischen Einsatz würde die Verwendung von Salzsäure als Neutralisationsmittel allerdings eine Aufsalzung des Wassers mit Chloridionen bewirken. Je nachdem, ob Nitrit zu Stickstoff oder Ammonium umgesetzt wird, werden pro Molekül Nitrit ein oder zwei Hydroxidionen gebildet (siehe dazu Reaktionsgleichungen 4-2 und 4-3, Kapitel

4.5.1). Beim kompletten Abbau von 74.1 mg/L Nitrit oder 100 mg/L Nitrat wird somit rein rechnerisch eine Menge zwischen 57.1 mg/L und 114.2 mg/L Chlorid in die Lösung eingebracht. Der Chlorid-Grenzwert für Trinkwasser liegt laut Trinkwasserverordnung bei 250 mg/L. Ist der ursprüngliche Chloridgehalt im zu behandelten Wasser bereits sehr hoch, kann die Neutralisation mit Salzsäure zu einer Überschreitung des Chlorid-Grenzwertes führen.

Auf der rechten Seite in Abbildung 9-1 ist der Umsatzgrad von Nitrit, die Ausbeute an Ammonium und die Selektivität zu Ammonium aufgetragen. Da das Reaktionsvolumen während der Reaktion konstant ist, können diese mit den Konzentrationen formuliert werden. Zur Berechnung dieser Größen werden die Massenkonzentrationen in mg/L zunächst in die Stoffmengenkonzentration in mmol/L umgerechnet:

$$X_{NO_2^-} = \frac{c_{NO_2^-,0} - c_{NO_2^-}}{c_{NO_2^-,0}} \quad (9-1)$$

$$Y_{NH_4^+} = \frac{c_{NH_4^+} - c_{NH_4^+,0}}{c_{NO_2^-,0}} \quad (9-2)$$

$$S_{NH_4^+} = \frac{Y_{NH_4^+}}{X_{NO_2^-}} = \frac{c_{NH_4^+} - c_{NH_4^+,0}}{c_{NO_2^-,0} - c_{NO_2^-}} \quad (9-3)$$

$X_{NO_2^-}$	[– oder in %]	Umsatz(-grad) von Nitrit (dimensionslos oder wie in Abbildung 9-1 in Prozent angegeben)
$Y_{NH_4^+}$	[– oder in %]	Ausbeute an Ammonium
$S_{NH_4^+}$	[– oder in %]	(integrale) Selektivität zu Ammonium
$c_{NO_2^-,0}, c_{NH_4^+,0}$	[mmol/L]	Stoffmengenkonzentration zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ min (= 0 mmol/L für NH_4^+)
$c_{NO_2^-}, c_{NH_4^+}$	[mmol/L]	Stoffmengenkonzentration zum Zeitpunkt t

Der Umsatzgrad von Nitrit ist die während der Reaktion umgesetzte Menge Nitrit bezogen auf die Ausgangsmenge. Die Ausbeute an Ammonium gibt die aus dem Nitrit gebildete Menge Ammonium bezogen auf die maximal mögliche Menge an. Die Selektivität zu einem Produkt ist der Anteil des zu diesem Produkt umgesetzten Nitrits.

Bei der Reaktion ist eine hohe Selektivität zu Stickstoff erwünscht. Da dessen Konzentration in Wasser jedoch nur mit erheblichen Aufwand gemessen werden könnte, wird die Konzentration an Ammonium und daraus die Selektivität zu Ammonium bestimmt. Unter der

Voraussetzung, dass aus dem umgesetzten Nitrit nur Stickstoff und Ammonium entstehen, kann man so auf die entstandene Menge Stickstoff schließen ($S_{N_2} = 1 - S_{NH_4^+}$). Wie später noch gezeigt werden soll, können Stickstoffmonoxid (NO) und Lachgas (N_2O) als intermediäre Produkte auftreten, diese reagieren aber schließlich zu den Endprodukten Stickstoff oder Ammonium.

Unter der Annahme, dass die gesamte Palladium-Menge in gleicher Weise an der Reaktion teilnimmt, kann aus dem Verlauf der Nitritkonzentration über der Zeit eine **spezifische, auf die eingesetzte Palladiummenge bezogene, effektive Aktivität** bzw. Abbaurate bestimmt werden. Diese wird hier wie folgt definiert:

$$\text{spezifische Aktivität} \left[\frac{\text{mg NO}_2^-}{\text{mg Pd} \cdot \text{h}} \right] = \frac{\left(-\frac{dc_{\text{NO}_2^-}}{dt} \right) \left[\frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right] \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{h}} \cdot \text{Reaktionsvolumen [L]}}{\text{Palladiummenge [mg]}} \quad (9-4)$$

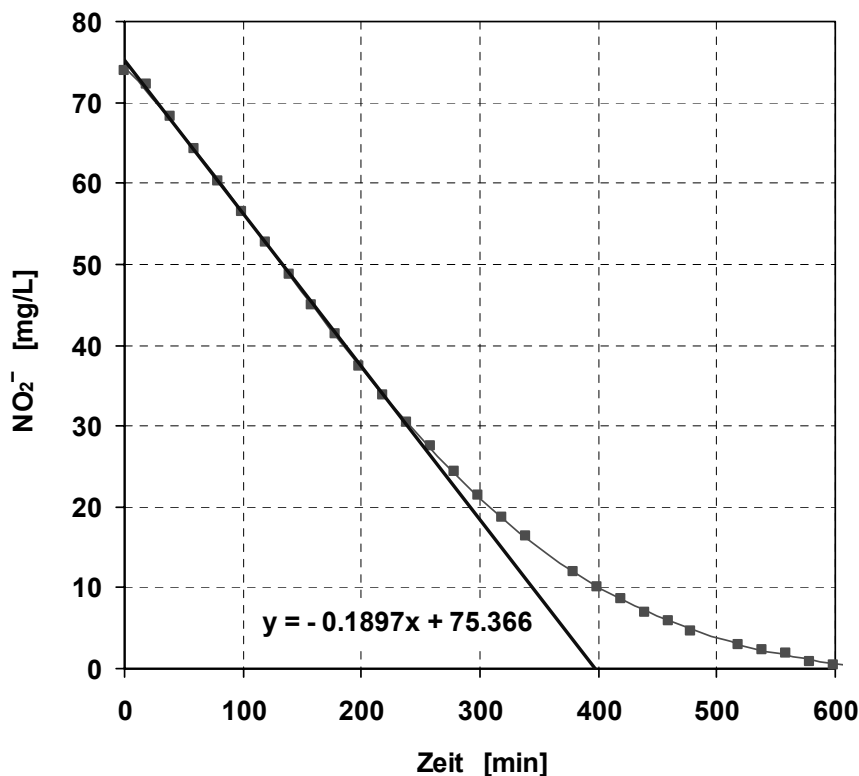


Abbildung 9-2: Bestimmung der spezifischen Aktivität aus dem Verlauf der Nitritkonzentration (Palladiummenge: 23.1 mg, $V_R = 0.75$ L)

Wie in Abbildung 9-1 zu erkennen ist, nimmt die Nitrit-Abbauaktivität zunächst scheinbar zu. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Reaktanden H_2 und NO_2^- zunächst durch Diffusion

an das katalytisch aktive Palladium in der Membrandeckschicht herantransportiert werden müssen. Die anfängliche Abbaurate ist daher etwas geringer als nach einer gewissen Einlaufzeit.

Daran schließt sich ein Bereich an, bei dem die Nitritkonzentration linear mit der Zeit abnimmt. Die Reaktion verläuft hier anscheinend nach einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung ($r = k \cdot c^0 = k$), die Reaktionsgeschwindigkeit ist also unabhängig von der Nitritkonzentration. Die Ableitung der Nitritkonzentration nach der Zeit kann hier durch Anlegen einer Gerade evtl. unter Vernachlässigung der ersten ein oder zwei Messpunkte ermittelt werden (siehe Abbildung 9-2). Aus der Steigung der Geraden und mit Gleichung 9-4 ergibt sich für diesen Bereich eine spezifische Aktivität von $0.37 \text{ mg NO}_2^- / (\text{mg Pd} \cdot \text{h})$.

Bei geringen Nitritkonzentrationen ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Nitritkonzentration abhängig, die Reaktion verläuft dann nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Somit findet während der Reaktion ein Wechsel der Reaktionsordnung statt. Der gesamte Verlauf der Nitritkonzentration über der Zeit kann gut mit folgendem Geschwindigkeitsgesetz wiedergegeben werden:

$$r_{\text{NO}_2^-} = \frac{k_1 \cdot c_{\text{NO}_2^-}}{1 + k_2 \cdot c_{\text{NO}_2^-}} \quad \left[\frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right] \quad (9-5)$$

$$\Rightarrow k_1 = 0.015 \left[\text{min}^{-1} \right], \quad k_2 = 2.728 \left[\frac{\text{L}}{\text{mmol}} \right]$$

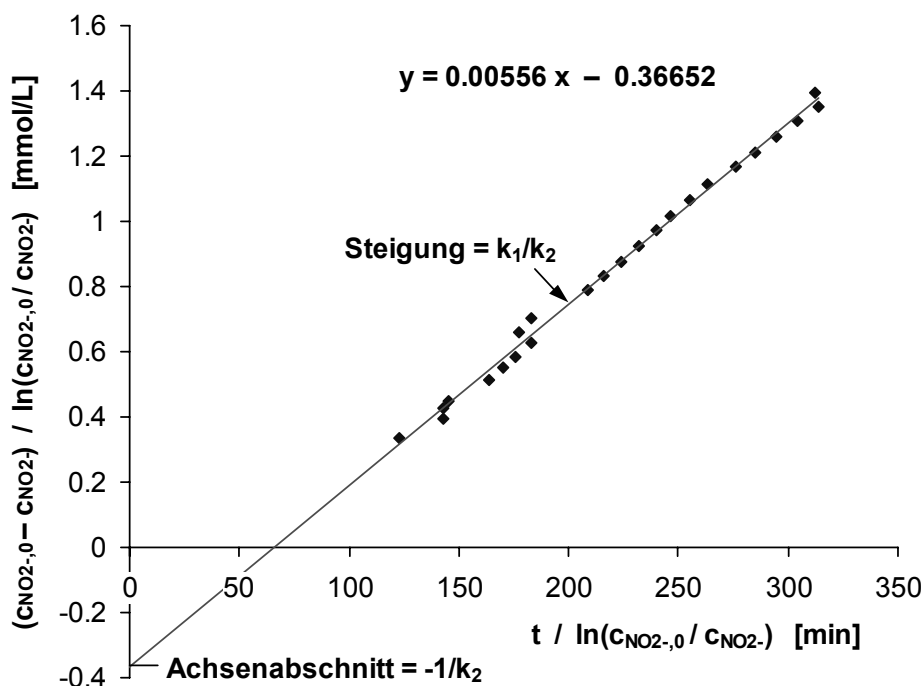


Abbildung 9-3: Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten durch geeignete grafische Auftragung [137]

Abbildung 9-3 zeigt wie die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 durch geeignete grafische Auftragung ermittelt werden können [137]. Diese Art von Zeitgesetz repräsentiert eine Vielzahl von Reaktionen, die dadurch charakterisiert sind, dass beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Reaktionspartner beteiligt ist, dessen Konzentration während der Reaktion begrenzt, aber zeitlich konstant ist. Dazu gehören oberflächenkatalysierte Reaktionen. Im Fall der katalytischen Nitritreduktion an katalytisch aktiven Membranen ist der Palladiumkatalysator in begrenzter Menge vorhanden, seine Konzentration ändert sich aber während der Reaktion nicht.

9.1 Abhängigkeit der katalytischen Nitritreduktion vom pH-Wert

Bei dem zuvor beschriebenen Experiment wurde der pH-Wert durch Zudosieren von Salzsäure während der Reaktion konstant gehalten. Abbildung 9-4 zeigt, dass der pH-Wert steil ansteigt, falls die bei der Reaktion freiwerdenden Hydroxidionen nicht neutralisiert werden.

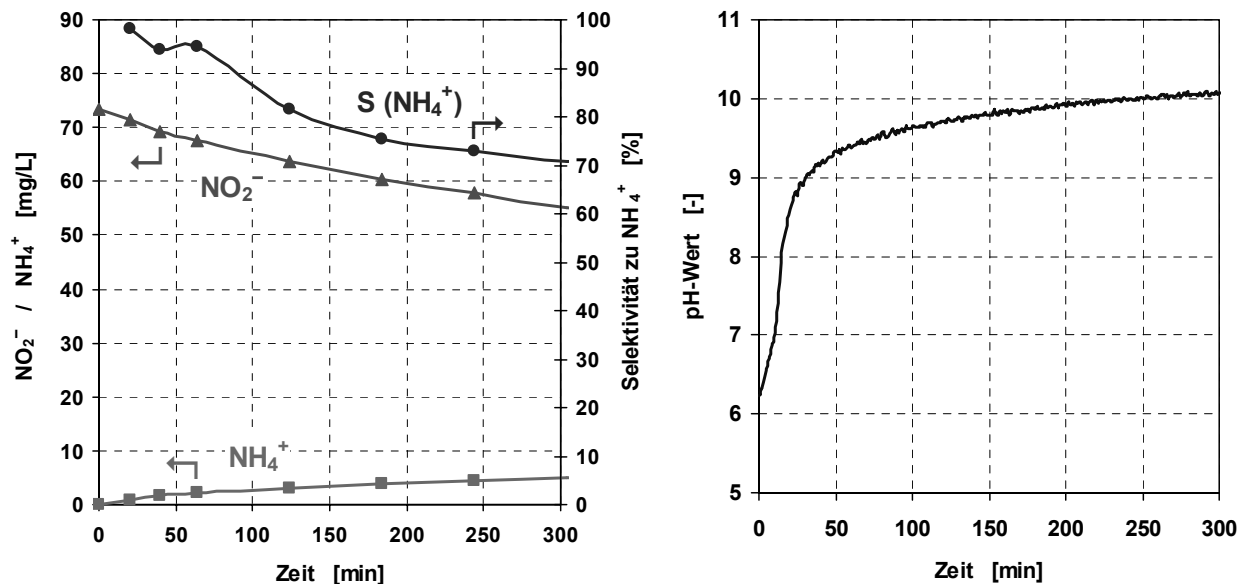


Abbildung 9-4: Nitritreduktion ohne Konstanthaltung des pH-Werts durch HCl-Dosierung (Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, 23.1 mg Pd, $p_M = 5$ bar H_2 , $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Der pH-Wert liegt nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten oberhalb von $\text{pH} = 9$ und nach etwa 200 Minuten bei etwa $\text{pH} = 10$. Die sich aus dem Verlauf der Nitritkonzentration ergebende spezifische Abbaurate von $0.128 \text{ mg NO}_2^- / (\text{mg Pd} \cdot \text{h})$ ist fast um den Faktor 3 geringer als im vorhergehenden Fall, bei dem ein pH-Wert von 5 in der Reaktionslösung

konstant gehalten wurde. Die Selektivität zu Ammonium nimmt zu Anfang der Reaktion Werte von nahezu 100 % an und nimmt dann scheinbar mit der Zeit ab. Diese Abnahme ist allerdings durch die Protolyse des Ammoniums zu erklären, wodurch Ammoniak gebildet wird. Dieser kann in die Gasphase oberhalb der Reaktionslösung entweichen, zudem wird seine Konzentration in der Ionenchromatographie nicht korrekt bestimmt. Das Säure-Base-Gleichgewicht $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ weist einen pK_S -Wert von 9.25 auf. Mit diesem kann der Stoffmengenanteil an NH_3 in Abhängigkeit des pH-Wertes bestimmt werden. Wie in Abbildung 9-5 zu erkennen ist, nimmt der Anteil an Ammoniak ab einem pH-Wert von 7 deutlich zu. Bei $\text{pH} = 9.25$ liegen Ammonium und Ammoniak in gleichen Konzentrationen vor. Daraus lässt sich schließen, dass die eigentliche integrale Selektivität zu Ammonium deutlich höher liegt als in Abbildung 9-4 dargestellt. Die Anfangsselektivität lässt eine durchgängige Selektivität von nahezu 100 % vermuten.

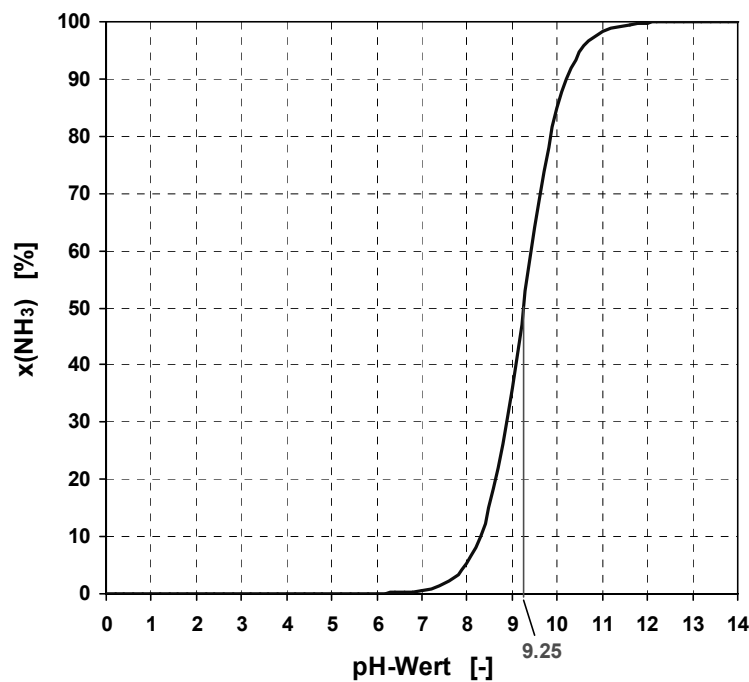


Abbildung 9-5: Stoffmengenanteil an NH_3 in Abhängigkeit vom pH-Wert für das Gleichgewicht
 $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$

Die pH-Abhängigkeit der Reaktion wurde daraufhin genauer untersucht. Neben dem zuvor durchgeführten Versuch bei $\text{pH} = 5$ wurde die Nitritreduktion mit der selben Membran bei $\text{pH} = 4$ und $\text{pH} = 3$ gemessen. Der pH-Wert wurde wiederum durch automatisches Zudosieren einer 0.1 molaren Salzsäure konstant gehalten. Abbildung 9-6 zeigt die Ergebnisse für die verschiedenen pH-Werte. Für eine übersichtlichere Darstellung sind nur die Konzentration an Nitrit und die Selektivität zu Ammonium dargestellt.

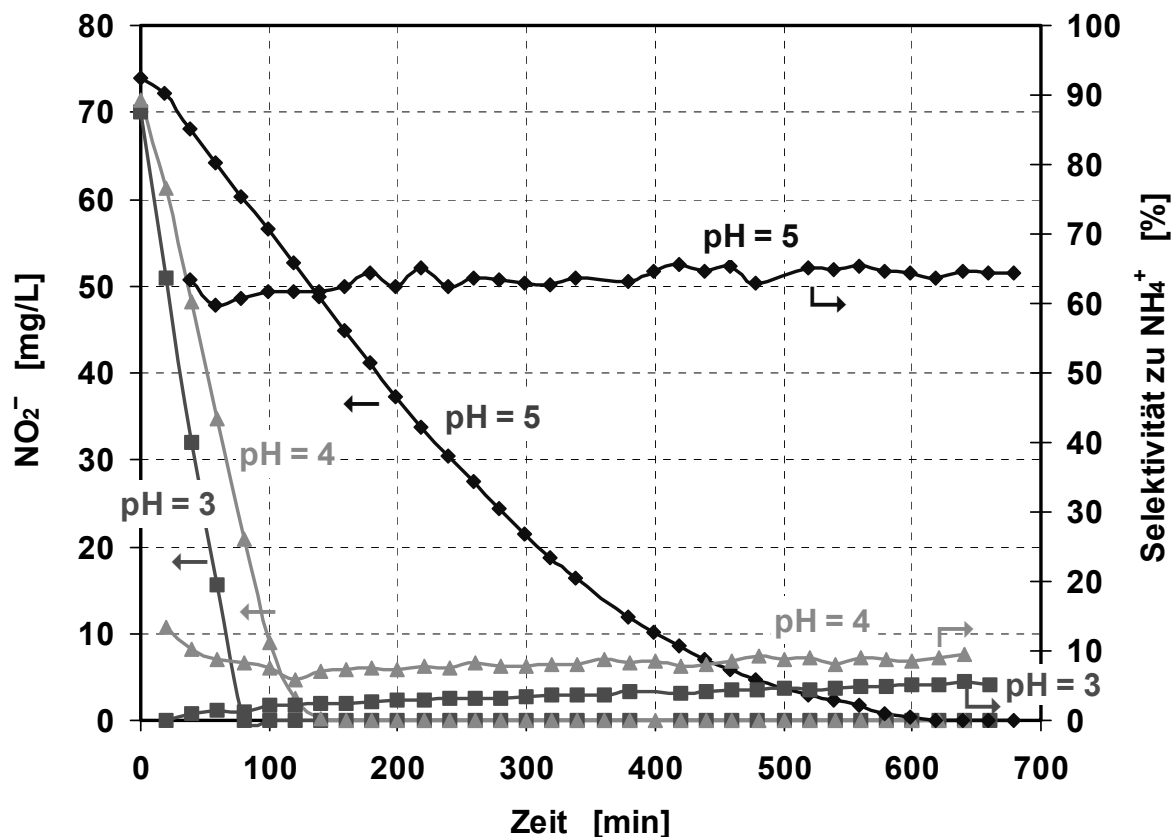


Abbildung 9-6: Abhängigkeit der katalytischen Nitritreduktion vom pH-Wert
 (Konstanthaltung des pH-Werts durch automatische Dosierung einer 0.1 molaren HCl-Lösung,
 Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, 23.1 mg Pd, $p_M = 5$ bar H_2 , $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Sowohl Aktivität als auch Selektivität zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Aktivität und die Selektivität zu Stickstoff nehmen mit niedrigerem pH-Wert zu. Bei pH = 5 hat man eine geringe spezifische Aktivität ($0.37 \text{ mg NO}_2^- / \text{mg Pd} / \text{h}$) und eine relativ hohe Selektivität zu Ammonium von etwa 64 %. Bei pH = 4 fällt die Selektivität zu Ammonium auf Werte unter 10 %, folglich liegt die Selektivität zu Stickstoff bei über 90 %. Zudem verläuft die Reaktion bedeutend schneller (spez. Aktivität = $1.28 \text{ mg NO}_2^- / \text{mg Pd} / \text{h}$). Bei einem pH-Wert von 3 beträgt die Aktivität $1.78 \text{ mg NO}_2^- / (\text{mg Pd} \cdot \text{h})$. Gleichzeitig unterscheidet sich der Verlauf der Nitritkonzentration darin, dass der Bereich, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit von der Nitritkonzentration abhängig ist, bei niedrigeren pH-Werten geringer ausfällt. Bei pH = 3 läuft die Reaktion im gesamten Bereich nach einem Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung ab.

Prüsse [138] untersuchte die Nitritreduktion in Abhängigkeit des pH-Werts an einem pulverförmigen Pd- Al_2O_3 -Katalysator (mittlerer Korndurchmesser: $2.5 \mu\text{m}$). Mit zunehmendem pH-Wert konnte er eine Abnahme der Aktivität und eine Zunahme der NH_4^+ -Selektivität feststellen. Vor allem bei pH-Werten oberhalb von pH = 9 fiel die Abbauaktivität drastisch ab und die Selektivität zu NH_4^+ stieg steil an. Dieses Verhalten kann durch mehrere Effekte erklärt werden: Bei niedrigen pH-Werten werden die entstehenden OH^- -Ionen augenblicklich

neutralisiert, die Reaktion verläuft daher aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung schneller (siehe Reaktionsgleichung 4-2 und 4-3, Kapitel 4.5.1). Bei hohen pH-Werten könnte es zusätzlich zu einer Adsorption von OH⁻-Ionen auf der Palladiumoberfläche kommen [71]. Dadurch würden aktive Zentren am Katalysator belegt, die dann für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung stünden. Zur Bildung von elementarem Stickstoff (N₂) ist eine Paarbildung aus zwei stickstoffhaltigen Oberflächenspezies notwendig. Die Selektivität der katalytischen Nitritreduktion wird daher bestimmt vom Verhältnis der N-Spezies zur Reduktionsmittelspezies (H-Spezies) auf der Katalysatoroberfläche. Nimmt die Konzentration der N-Spezies am Katalysator durch Belegung der Oberfläche mit Hydroxidionen ab, und unter der Annahme, dass die H₂-Adsorption nicht oder nur wenig vom pH-Wert abhängig ist, verringert sich das N/H-Verhältnis. Eine Stickstoff-Paarbildung wird verhindert und es kommt zur einer vermehrten NH₄⁺-Bildung. Adsorbierte Hydroxidionen könnten zudem als Barriere für die Stickstoff-Paarbildung fungieren, wodurch bei hohem OH⁻-Anteil eine geringere N₂-Selektivität resultieren würde. Bei pH-Werten oberhalb von pH = 9 reagiert das entstehende Ammonium zudem zu einem großen Anteil zu Ammoniak (siehe Abbildung 9-5). Dieser verfügt im Gegensatz zum Ammonium über ein freies Elektronenpaar und könnte daher ebenfalls an der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Dies würde wiederum zu einer verminderten Katalysatoraktivität führen. Die Entfernung des Ammoniums als Reaktand kann zudem zu einer Gleichgewichtsverschiebung führen, wodurch mehr NH₄⁺ nachgebildet wird (siehe Reaktionsgleichung 4-3, Kapitel 4.5.1).

Bei der Verwendung von katalytischen Membranen (Diffusorprinzip) für die katalytische Nitritreduktion findet bereits beim Übergang von pH = 4 zu pH = 5 im Reaktionsgemisch eine starke Aktivitätsabnahme und eine drastische Zunahme der Ammoniumbildung statt (Abbildung 9-6). Dies lässt sich dadurch erklären, dass es während der Reaktion in der katalytischen Schicht zu einem pH-Wert-Anstieg kommen kann, da die OH⁻-Ionen nicht unmittelbar neutralisiert werden, und dadurch der pH-Wert am Katalysator deutlich höhere Werte annehmen kann als im Reaktionsgemisch, möglicherweise auch Werte oberhalb von pH = 9.

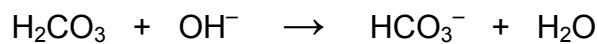
9.2 Zudosierung von CO₂ zur Abpufferung der entstehenden Hydroxidionen

Bei der Konstanthaltung des pH-Werts durch HCl-Dosierung werden die in der katalytischen Schicht am Palladium gebildeten OH⁻-Ionen neutralisiert sobald diese durch Diffusion zurück ins Reaktionsmedium transportiert worden sind und die pH-Wert-Änderung von der pH-Elektrode registriert werden kann. Der pH-Wert kann am Katalysator also deutlich höhere Werte annehmen als im Reaktionsvolumen, was insgesamt zu einer niedrigen Aktivität und einer hohen Ammoniumbildung führt. Um eine Zunahme des pH-Werts sowie pH-Gradienten in der Membranschicht zu vermeiden, wurde als Alternative zur Dosierung von Salzsäure dem

Wasserstoff in der Membran Kohlendioxid (CO_2) zugemischt. Die Gase wurden von Massendurchflussreglern in die Membran dosiert. Das Verhältnis von H_2 zu CO_2 betrug zunächst bei der folgenden Messung 3 zu 2 bzw. $50 \text{ mL H}_2 / \text{min}$ zu $33.33 \text{ mL CO}_2 / \text{min}$. Dieses Verhältnis wurde entsprechend den stöchiometrischen Koeffizienten für H_2 und OH^- in der Reaktionsgleichung für die Reduktion von Nitrit zu Stickstoff gewählt.



Das zudosierte Kohlendioxid löst sich physikalisch im Wasser und bildet zu einem geringen Teil (ca. 0.27 %) Kohlensäure, die mit den bei der Reaktion entstehenden Hydroxidionen zu Hydrogencarbonat reagieren kann. Durch Verbrauch der Kohlensäure verschiebt sich das $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3$ -Gleichgewicht in Richtung der Kohlensäure.



Der Reaktionsverlauf und der Verlauf des pH-Werts während der Reaktion sind in Abbildung 9-7 dargestellt.

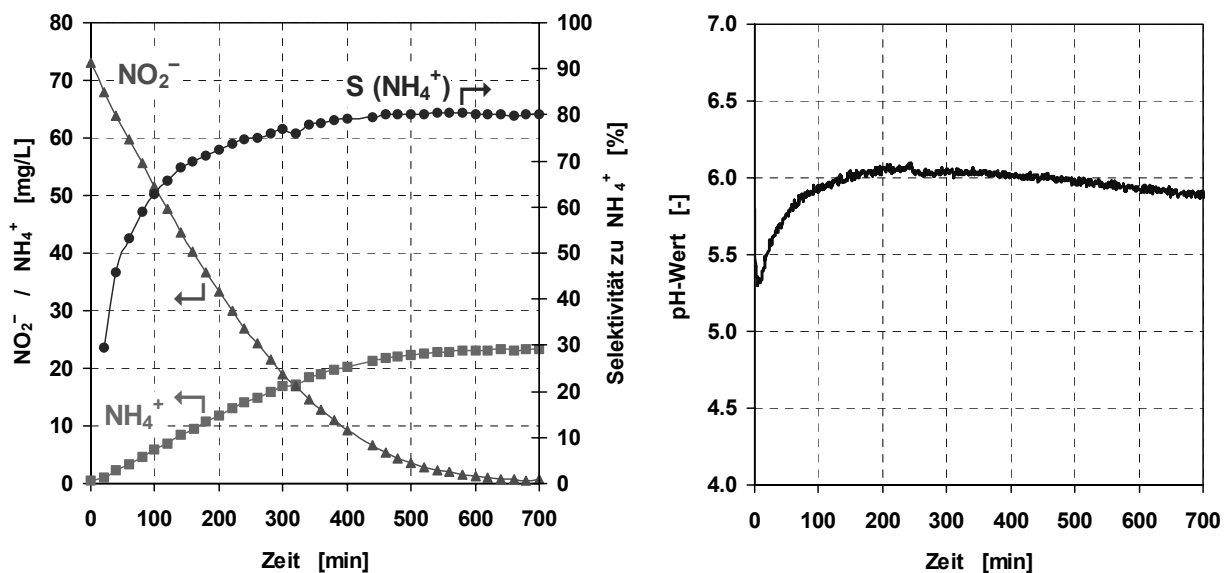


Abbildung 9-7: Reaktionsverlauf und pH-Wert bei Pufferung mit CO_2
 (Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, 23.1 mg Pd, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:2$, $p_M = 5 \text{ bar}$, $p_R = p_{\text{Umgebung}}$, $V_R = 750 \text{ mL}$, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Wie am Verlauf des pH-Werts zu erkennen ist, können die während der Reaktion entstehenden Hydroxidionen durch die Kohlensäure in der Membranschicht abgepuffert werden, ein unkontrollierter Anstieg des pH-Werts im Reaktionsgemisch wird somit verhindert. Am

Anfang der Reaktion nimmt der pH-Wert kurz ab, steigt dann wieder etwas an und verläuft im weiteren in etwa konstant bei pH = 6. Auffallend ist auch, dass die integrale Selektivität zu Ammonium nun im Laufe der Reaktion zunimmt im Vergleich zur Reaktionsführung mit pH-Wert-Kontrolle durch HCl-Dosierung, bei der die Selektivität über der Zeit annähernd konstant ist. Die Berechnung der pH-Wert-Profile innerhalb der katalytischen Schicht in Abhängigkeit der Reaktionszeit in Kapitel 9.9 liefert für dieses Verhalten eine Erklärung.

9.3 Einfluss des H₂:CO₂-Verhältnisses auf die Reaktion

Die Abhängigkeit der Reaktion von der CO₂-Pufferung wurde weiterhin untersucht, indem das H₂:CO₂-Verhältnis variiert wurde. Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Abbildung 9-8. Man sieht, dass die Ammoniumbildung mit steigendem CO₂-Gehalt abnimmt, die Selektivität zu Stickstoff somit zunimmt. Die Reaktion verläuft zudem mit steigendem CO₂-Gehalt schneller. Dabei muss gleichzeitig der Verlauf des pH-Wertes in der Reaktionslösung betrachtet werden. Mit höherem Kohlendioxid-Anteil verläuft die Reaktion auch bei niedrigeren pH-Werten (siehe Abbildung 9-8, rechts). Bei einem H₂:CO₂-Verhältnis von 1:7 verläuft der pH-Wert leicht oberhalb von 5. Bei Dosierung von reinem Kohlendioxid in die Membran wird nach 100 Minuten ein minimaler pH-Wert von etwa pH = 4 im Reaktionsgemisch erhalten. Durch die höhere Pufferkapazität in der Membranschicht sowie das niedrigere pH-Wert-Niveau bei erhöhtem CO₂-Anteil können die höhere Aktivität und die geringere Ammoniumbildung erklärt werden.

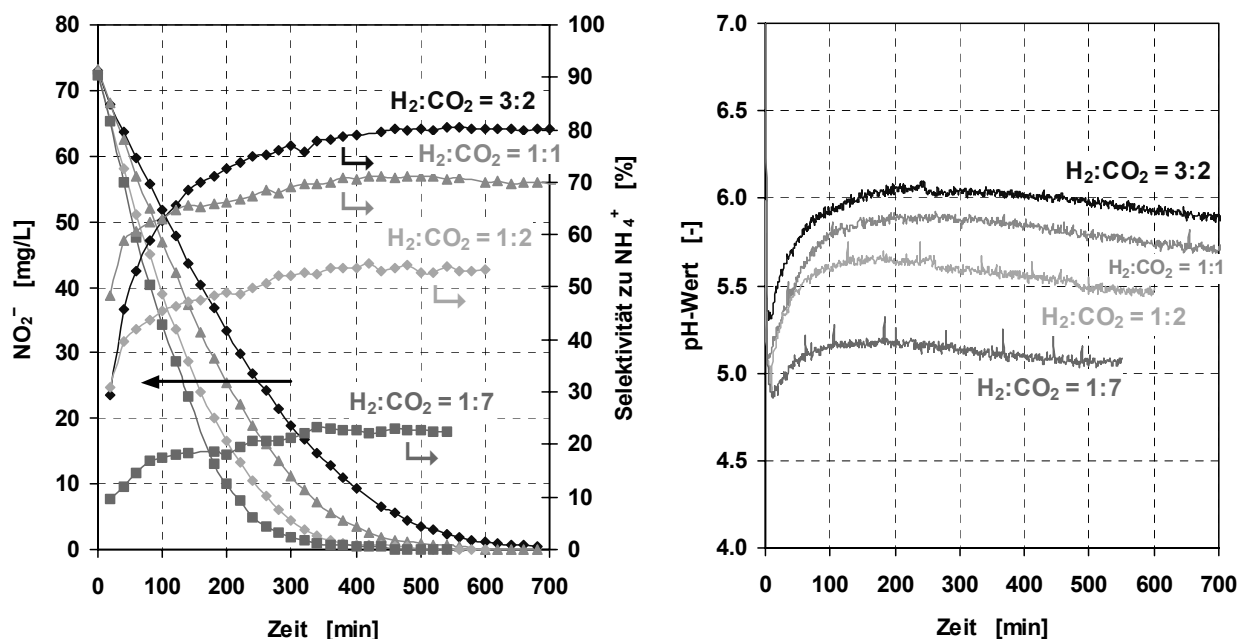


Abbildung 9-8: Einfluss des H₂:CO₂-Verhältnisses in der Membran auf die katalytische Nitritreduktion und Verlauf des pH-Werts
(Membran: α -Al₂O₃ 100 nm, 23.1 mg Pd, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Vergleicht man nun z. B. den Verlauf für das $H_2:CO_2$ -Verhältnis von 1:2 (Abbildung 9-8) mit der Messung bei konstantem pH-Wert von 5 (Abbildung 9-1), so ist zu erkennen, dass bei der CO_2 -Pufferung trotz eines höheren pH-Wertes von etwa $pH = 5.5$ im Reaktionsmedium bessere Stickstoffselektivitäten und eine höhere Aktivität erreicht werden. Die Pufferung mit Kohlendioxid bewirkt also eine Aktivitätssteigerung und eine höhere Selektivität zu Stickstoff im Vergleich zur pH-Wert-Kontrolle durch Zugabe von HCl. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch die Pufferung mit Kohlendioxid ein starker pH-Wert-Anstieg bzw. hohe pH-Werte innerhalb der feinporösen, katalytischen Membranschicht vermieden werden können.

Ein weiterer Vergleich im Hinblick auf die pH-Konstanthaltung durch Zudosieren von Salzsäure und durch Pufferung mit Kohlendioxid, das gemeinsam mit dem Wasserstoff in die Membran zudosiert wurde, ist in Abbildung 9-9 dargestellt. Für die Experimente wurde eine Membran mit ZrO_2 -Deckschicht verwendet (mittlerer Porendurchmesser der Deckschicht: 110 nm, 11.6 mg Pd in Deckschicht abgeschieden).

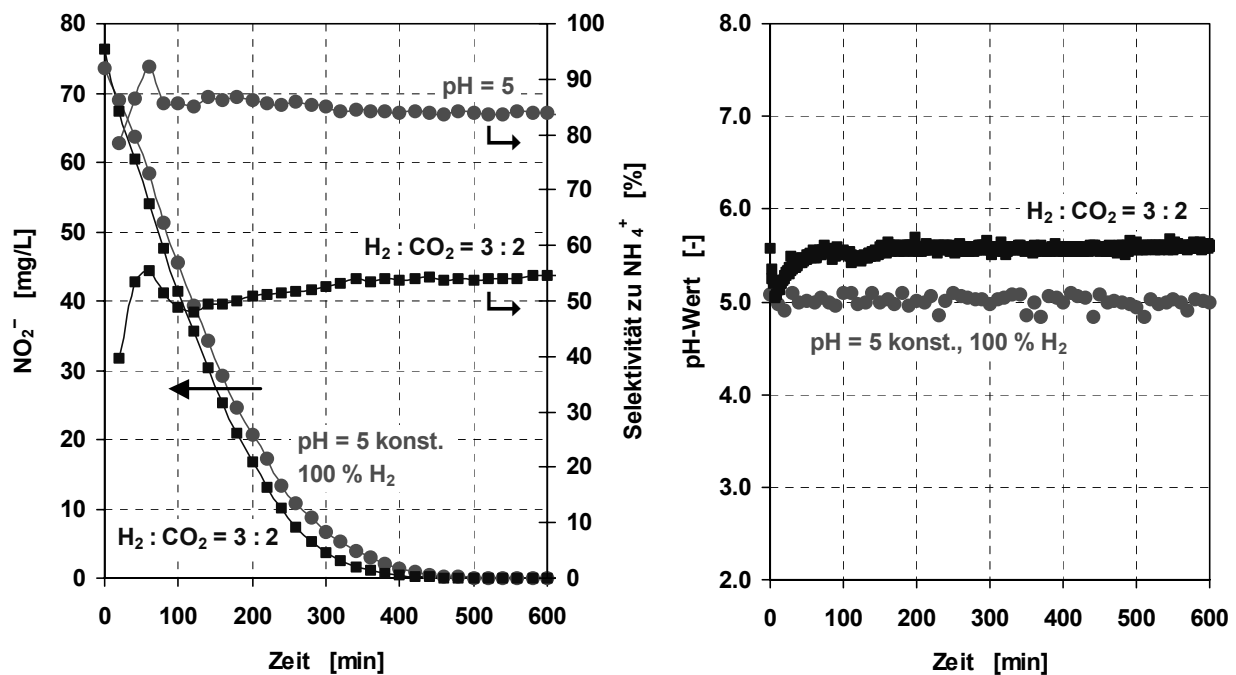


Abbildung 9-9: Direkter Vergleich von pH-Wert-Kontrolle durch HCl-Dosierung oder CO_2 -Pufferung
(Membran: ZrO_2 110 nm, 11.6 mg Pd, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

Bei dem ersten Versuch befand sich reiner Wasserstoff unter einem Druck von 5 bar in der Membran. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde wiederum mit Hilfe einer automatischen Titrationseinheit durch Zudosierung einer 0.1 molaren HCl auf $pH = 5$ konstant gehalten. Bei dem zweiten Versuch wurde der pH-Wert konstant gehalten, indem in die Membran ein H_2 -

CO₂-Gemisch im Verhältnis 3 zu 2 dosiert wurde. Das Gasmisch in der Membran hatte ebenfalls einen Druck von 5 bar über Atmosphärendruck. Vergleicht man die verschiedenen Fahrweisen, so erkennt man, dass hier wiederum trotz eines höheren pH-Werts im Reaktionsgemisch bei der Pufferung mit CO₂ bessere Selektivitäten erhalten werden, da mit CO₂ die pH-Pufferung am Katalysator direkt erfolgt und dadurch ein lokaler pH-Wert-Anstieg in der katalytisch aktiven Membranschicht besser verhindert werden kann.

Wie im nächsten Kapitel noch gezeigt werden soll, ergeben sich für Membranen mit einer Deckschicht aus Zirkonoxid die besten Aktivitäten bzw. Selektivitäten zu N₂. Bei einer solchen Membran wurde untersucht, welche Aktivitäten und Selektivitäten bei verschiedenen H₂:CO₂-Verhältnissen erreicht werden können, auch bei Verwendung extremer Verhältnisse von bis zu 1:700. In Abbildung 9-10 (rechts) ist zu erkennen, dass die unerwünschte Ammoniumbildung mit zunehmenden CO₂-Anteil immer weiter abnimmt, die Selektivität zu Stickstoff daher immer besser wird. Bei sehr hohen CO₂-Gehalten kommt man sogar in Bereiche, bei denen der NH₄⁺-Grenzwert von 0.5 mg/L (gemäß Trinkwasserverordnung) eingehalten werden kann.

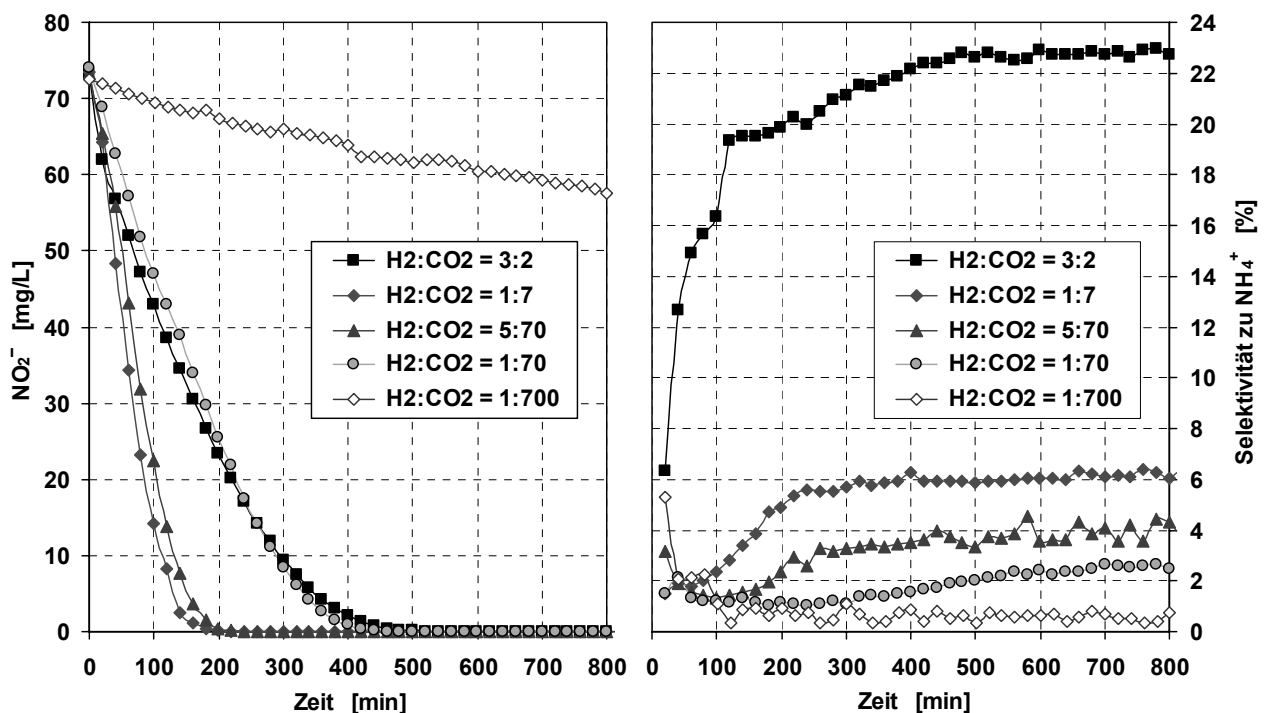


Abbildung 9-10: Nitritabbau und Selektivität zu Ammonium an einer ZrO₂-Membran bei verschiedenen H₂:CO₂-Verhältnissen in der Membran
(Membran: ZrO₂ 110 nm, 18.6 mg Pd, p_M = 5 bar, p_R = p_{Umgebung}, V_R = 750 mL, T_R = 20°C)

Der Abbau von Nitrit verläuft zunächst mit steigendem CO₂-Anteil schneller (Übergang von Verhältnis 3:2 zu 1:7, Abbildung 9-10 links). Für das H₂:CO₂-Verhältnis von 1:7 lässt sich eine maximale spezifische Abbaurrate von 1.55 mg NO₂⁻/(mg Pd · h) ermitteln. Wird der

Wasserstoffanteil weiter reduziert, so verläuft der Nitritabbau wieder langsamer, da dann nicht mehr ausreichend Wasserstoff für die Reaktion zur Verfügung steht bzw. die Wasserstoffkonzentration limitierend wirkt. Allerdings wird selbst bei einem extremen $H_2:CO_2$ -Verhältnis von 1:700 noch Nitrit abgebaut. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 9-11 nochmals die Ammoniumselektivität in Abhängigkeit des Nitritumsatzes aufgetragen.

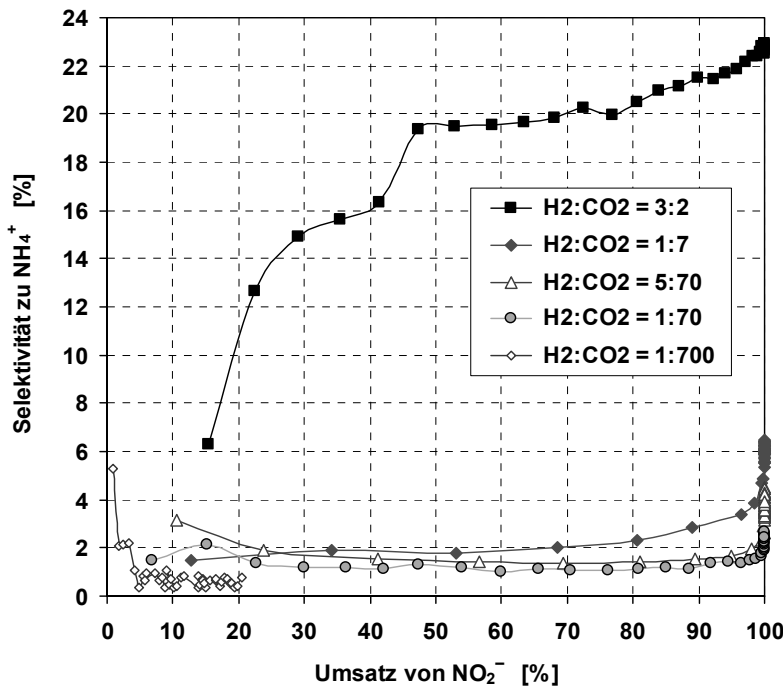


Abbildung 9-11: Nitritreduktion bei verschiedenen $H_2:CO_2$ -Verhältnissen in der Membran – Auftragung von Selektivität über Umsatz
(Membran: ZrO_2 110 nm, 18.6 mg Pd, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

Hier ist deutlich zu erkennen, dass bei einem $H_2:CO_2$ -Verhältnis von 3:2 wesentlich mehr Ammonium gebildet wird. Die Selektivität nimmt zudem mit der Reaktionszeit zu. Bei den Verhältnissen 1:7, 5:70 und 1:70 verläuft die Selektivität über einen weiten Bereich des Umsatzes relativ konstant bei Werten von nur etwa 2 % und darunter. Die Selektivität steigt nach erfolgtem, vollständigen Umsatz allerdings nochmals an (siehe hierzu auch Abbildung 9-10), wobei die integrale Selektivität, die letztlich erhalten wird, vom $H_2:CO_2$ -Verhältnis abhängig ist. Dieses Verhalten deutet daraufhin, dass bei der katalytischen Reduktion von Nitrit intermediäre Produkte (z. B. NO oder N_2O) gebildet werden, die hier nicht erfasst wurden, und die nach vollständigem NO_2^- -Umsatz schließlich zu N_2 oder NH_4^+ reduziert werden.

9.4 Abhängigkeit vom Deckschichtmaterial und der Porengröße

Auf die Aktivität der katalytischen Membranen können auch andere Faktoren wie Deckschichtmaterial und Porengröße einen Einfluss haben. Kommerziell erhältliche Membranen für die Ultra- und Mikrofiltration bestehen meistens aus einem grobporösen Träger aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und einer feinporösen Deckschicht aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 oder ZrO_2 . Für die Nitritreduktion wurden verschiedene Membranmaterialien mit unterschiedlichen Porengrößen getestet. Zum Einsatz kamen Membranen mit folgenden Deckschichtmaterialien und mittleren Porendurchmessern der Deckschicht: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 nm, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 60 nm, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 200 nm, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 400 nm, TiO_2 5 nm, TiO_2 30 nm und ZrO_2 110 nm. Neben dem Membranmaterial könnte auch die Größe der Poren in der Deckschicht der Membran einen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. Bei kleineren Poren liegt eine größere Oberfläche vor. Dadurch wird möglicherweise die Palladiumabscheidung und die resultierende Palladiumoberfläche beeinflusst. Bei größeren Poren, vor allem bei makroporösen Poren im Vergleich zu mesoporösen Poren, kann möglicherweise eine Stofftransportlimitierung und damit die Ausbildung von pH-Gradienten und Konzentrationsgradienten in der keramischen Schicht verringert werden. Durch Verwendung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschichten mit verschiedenen Porendurchmessern (5 nm, 60 nm, 200 nm, 400 nm) sollte der Einfluss der Porengröße auf die katalytische Aktivität und Selektivität zu Stickstoff festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 9-12 dargestellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass kein direkter Zusammenhang zwischen Aktivität bzw. Selektivität und der Porengröße gefunden werden konnte. Die Aktivität und die Selektivität erstrecken sich über einen gewissen breiten Bereich, wobei die Streuung vor allem bei der Selektivität sehr groß ist. Die Aktivität hängt stark vom pH-Wert bzw. der CO_2 -Pufferung und der Größe der Palladiumcluster ab. Die Selektivität kann durch den pH-Wert bzw. die CO_2 -Pufferung beeinflusst werden. Bei den unterschiedlichen Membranen wurde immer die gleiche CVD-Beschichtungsmethode entsprechend Kapitel 6.2.2 verwendet. Man erhält ähnliche abgeschiedene Palladiummengen (Abbildung 9-12) und ähnlich große Palladiumcluster (siehe Kapitel 7.5), trotzdem ergaben sich unterschiedlich aktive und selektive Membranen. Kleine Unterschiede bei der Herstellung der keramischen Membranen (Dicke der Deckschicht, Porengrößenverteilung, Größe und Anzahl der Defekte) und bei der Abscheidung des Palladiums (Palladiummenge, Palladiumdispersion) haben einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität. So zeigen auch verschiedene mit Palladium beschichtete Membranen mit gleicher keramischer Deckschicht und gleicher Porengröße mitunter eine breite Variation in der katalytischen Aktivität und Selektivität.

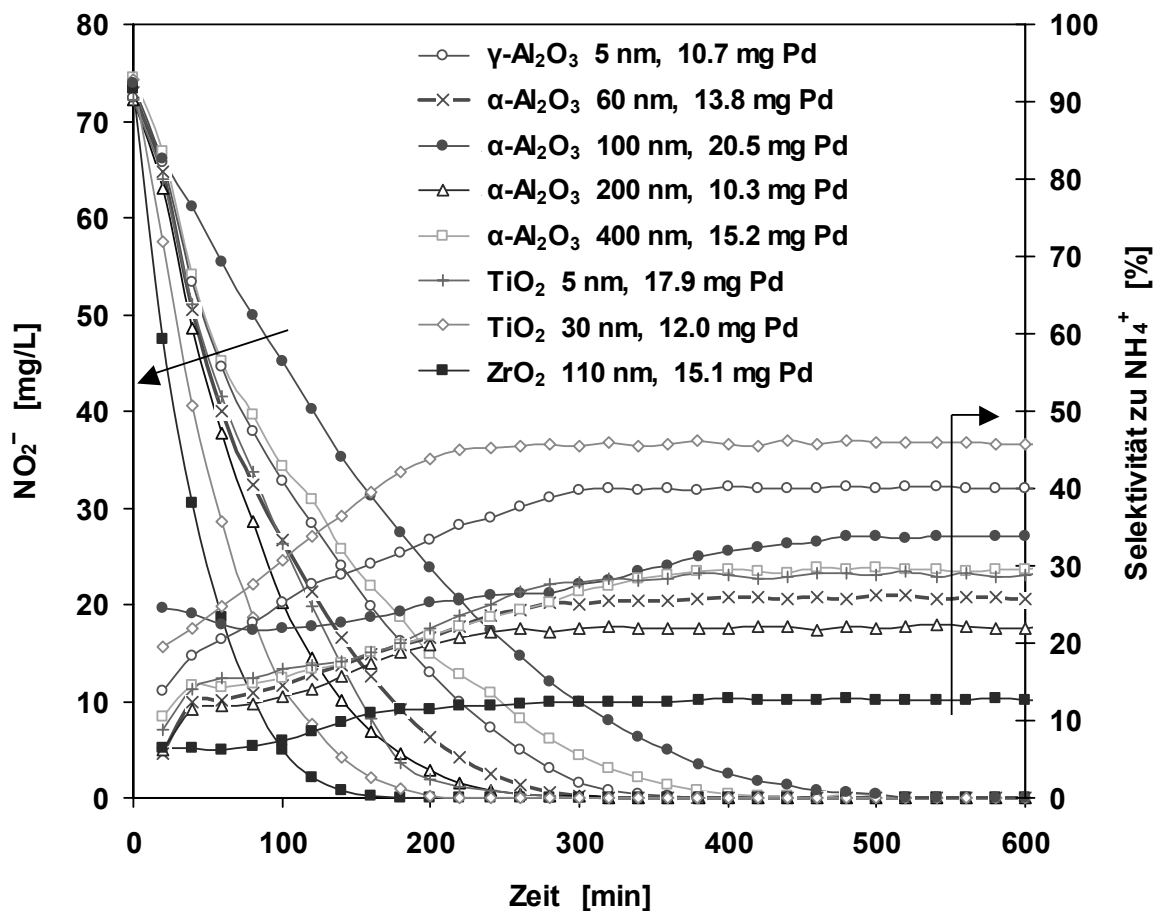


Abbildung 9-12: Katalytische Nitritreduktion an keramischen Membranen in Abhängigkeit des Deckschichtmaterials und des mittleren Porendurchmessers der Deckschicht
 ($H_2:CO_2 = 3:2$, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

Zirkonoxid als Deckschichtmaterial zeigte sowohl hinsichtlich der Aktivität als auch der Selektivität die besten Ergebnisse. Wie in Kapitel 7.5 mit Hilfe von TEM-Untersuchungen gezeigt werden konnte, werden auf einer ZrO_2 -Deckschicht relativ kleine Palladium-Cluster von etwa 7 nm Durchmesser erhalten. Durch die im Gegensatz zu den anderen Keramiken höhere Palladiumdispersion lässt sich eine höhere Aktivität erklären. Das Zirkonoxid verfügt möglicherweise auch über eine größere Oberflächenacidität im Vergleich zu den anderen Keramiken. Sulfatisiertes Zirkonoxid gilt als besonders starke Feststoffsäure. Kleine Spuren von Sulfat im Zirkonoxid könnten so zu leicht aciden Eigenschaften der ZrO_2 -Deckschicht führen. Die entstehenden Hydroxidionen würden so direkt am Trägermaterial ZrO_2 neutralisiert werden. Die Verwendung eines sulfatisierten Zirkonoxids als Membrandeckschicht wäre daher sehr interessant. Allerdings ist dies keines der Standardmaterialien bei keramischen Filtrationsmembranen. Auch andere saure Materialien, z. B. saure anorganische Ionenaustauscher wie saure Zeolithe (z. B. ZSM5) oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Polysiloxane, oder Sulfonsäure- oder Phosphorsäuregruppen enthaltende organische Ionenaustauscher [139,198] könnten möglicherweise geeignete Materialien darstellen. Nach Angaben des Herstellers der keramischen Membranen ist das Zirkonoxid zudem hydrophober

als α -Aluminiumoxid. Auch diese Eigenschaft könnte einen Einfluss auf das katalytische Verhalten haben.

Ein besondere Eigenschaft von Zirkonoxid liegt jedoch in der Fähigkeit, Kohlendioxid zu adsorbieren. Eigene CO₂-Sorptionmessungen konnten dies bestätigen. Durch die Adsorption von CO₂ an der ZrO₂-Deckschicht einer keramischen Membran kann die CO₂-Konzentration unmittelbar in der Nähe des Katalysators erhöht werden. Wie in Kapitel 9.3 gezeigt wurde, bewirkt eine hohe CO₂-Konzentration eine geringere Ammoniumbildung.

Aufgrund der Vorteile der ZrO₂-Deckschicht wäre es naheliegend für die Nitrit- und Nitrat-abbauexperimente hauptsächlich mit diesem Material zu arbeiten. Ein Nachteil der ZrO₂-Membran im Vergleich zu den α -Al₂O₃-Membranen liegt jedoch in der geringeren Stabilität. So weisen diese häufiger Fehlstellen auf, Teile der Deckschicht können sich im Extremfall sogar ablösen. Aus diesem Grund wurden neben ZrO₂-Membranen auch weiterhin Membranen mit α -Al₂O₃-Deckschicht verwendet.

9.5 Stoffübergang der gasförmigen Reaktanden H₂ und CO₂

Während der Nitrit- und Nitrat-abbauversuche werden die Konzentrationen von Wasserstoff und Kohlendioxid im Reaktionsgemisch mit elektrochemischen Sensoren gemessen. Das Starten der Reaktion erfolgt durch Dosierung von H₂ oder eines H₂-CO₂-Gemisches in die Membran. Ein Gasdruck von 5 bar über Atmosphärendruck in der Membran wird während der Reaktion aufrecht erhalten. Dadurch wird die Dicke des stagnierenden Flüssigkeitsfilms, in dem der gesamte Widerstand für den Übergang der gasförmigen Reaktanden in die Reaktionslösung vorliegt, auf den Bereich der feinporösen Deckschicht beschränkt. Abbildung 9-13 zeigt den Verlauf der H₂- und CO₂-Konzentration in deionisiertem Wasser, also ohne Reaktion, bei Einzeldosierung der Gase sowie bei gemeinsamer Dosierung im Verhältnis H₂:CO₂ = 3:2.

Beim Zweifilmmodell [140] geht man davon aus, dass bei einer Gas-Flüssigkeitsgrenze auf beiden Seiten eine viskose Unterschicht vorliegt, in denen der gesamte Stoffübergangswiderstand in Folge molekularer Diffusion konzentriert ist. Dieses Modell lässt sich für den Stoffübergang in keramischen Membranen anpassen. Abbildung 9-14 zeigt die grafische Darstellung dieses Modells. Aufgrund des erhöhten Drucks in der Membran befindet sich die Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche beim Übergang vom grobporösen Träger zur feinporösen Deckschicht. Auf der Gasseite befindet sich nur der Wasserstoff bzw. ein H₂-CO₂-Gemisch. Da hier kein Lösungsmittel bzw. Inertgas vorhanden ist, kann der gasseitige Stoffübergangswiderstand vernachlässigt werden.

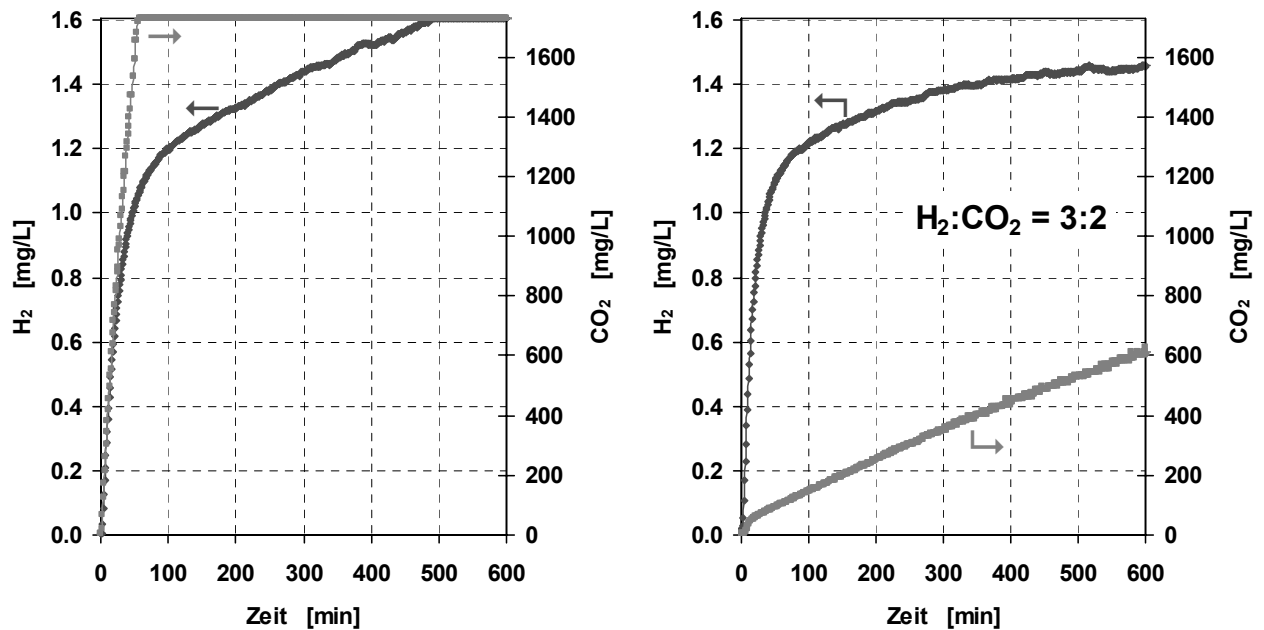


Abbildung 9-13: Konzentrationen von H_2 und CO_2 im Reaktionsvolumen (deionisiertes Wasser) über der Zeit bei Dosierung der Gase durch die Membran

Links: Separate Dosierung von H_2 und CO_2 , Rechts: Gemeinsame Dosierung von H_2 und CO_2 im Verhältnis 3:2, (Sättigungskonzentrationen bei $20^\circ C$ und Umgebungsdruck: $c_{H_2}' = 1.605 \text{ mg/L} = 0.796 \text{ mmol/L}$, $c_{CO_2}' = 1729 \text{ mg/L} = 39.287 \text{ mmol/L}$, Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, beschichtet mit 20.5 mg Pd, $p_M = 5 \text{ bar}$, $p_R = p_{Umgebung}$, $V_R = 750 \text{ mL}$, $T_R = 20^\circ C$)

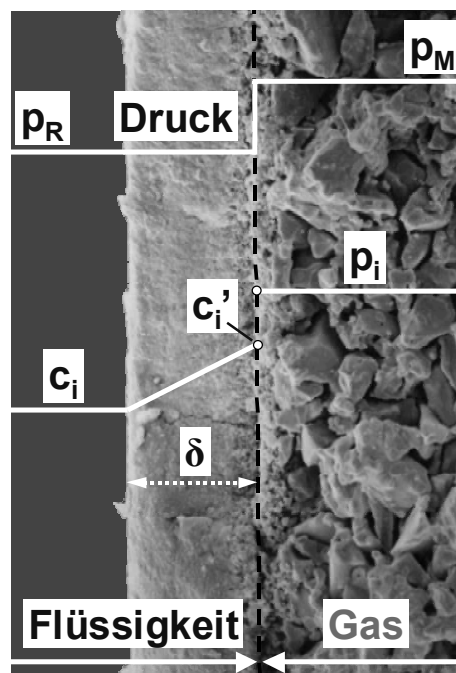


Abbildung 9-14: Modell zum Stoffübergang der gasförmigen Reaktanden beim katalytischen Diffusor

Weiterhin geht man beim Zweifilmmodell von einem Phasengleichgewicht an der Grenzfläche aus. Die Flüssigphasenkonzentration an der Grenzfläche (c_i') lässt sich dann nach dem Henryschen Gesetz aus dem Partialdruck (p_i) der übergehenden Komponente in der Gasphase berechnen ($c_i' = H_i \cdot p_i$, H_i = Henry-Konstante). Allerdings ändert sich beim Konzept des katalytischen Diffusors auch der Druck beim Übergang von der Gasseite (z. B. 5 bar Überdruck) zur Flüssigkeitsseite (Umgebungsdruck). An der Phasengrenzfläche sind die Kapillarkräfte und die Druckkräfte im Gleichgewicht. In den mit Flüssigkeit gefüllten Poren der feinporösen Deckschicht liegt Reaktordruck bzw. Umgebungsdruck vor, der Reaktor ist gegenüber der Umgebung nicht verschlossen. Die Grenzflächenspannung tritt nur an der Phasengrenze auf. Der Druck fällt daher beim Übergang von der Gas- zur Flüssigkeitsseite vom erhöhten Druck der Gasseite auf Reaktordruck ab. Für die Konzentration des in der Flüssigphase gelösten Gases an der Phasengrenzfläche kann daher Sättigung bei Umgebungsdruck angenommen werden ($c_i' = H_i \cdot p_R = H_i \cdot p_{\text{Umg}}$, p_R = Reaktordruck, p_{Umg} = Umgebungsdruck). Prinzipiell kann es aber aufgrund des erhöhten Drucks in der Gasphase zu Übersättigungseffekten kommen.

Für die zeitliche Zunahme der Konzentration des gelösten Gases im Reaktionsgemisch gilt:

$$\frac{dc_i}{dt} = k_L \cdot a \cdot (c_i' - c_i) \quad (9-6)$$

c_i	[mol/L]	Konzentration des in der Flüssigphase gelösten Gases
c_i'	[m/sec]	Sättigungskonzentration des gelösten Gases bei Reaktordruck
k_L	[m/sec]	Stoffübergangskoeffizient (durch stagnierenden Flüssigkeitsfilm in Membrandeckschicht)
a	[1/m]	spezifische auf das Reaktionsvolumen bezogene Phasengrenzfläche

Integration mit der Anfangswertbedingung $c_i(t = 0 \text{ min}) = 0 \text{ mol/L}$ liefert:

$$\ln \left(\frac{c_i'}{c_i' - c_i} \right) = k_L \cdot a \cdot t \quad (9-7)$$

Durch Auftragung von $\ln[c_i'/(c_i' - c_i)]$ über der Zeit kann der $k_L \cdot a$ -Wert aus der Anfangssteigung ermittelt werden, da hier der Übergang der gasförmigen Komponenten vom Reaktionsgemisch in den Gasraum oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche im Reaktor vernachlässigt werden kann. Abbildung 9-15 zeigt diese Auftragung für die Gase H₂ und CO₂, die sich aus den Einzelgasmessungen (Abbildung 9-13, links) ergeben.

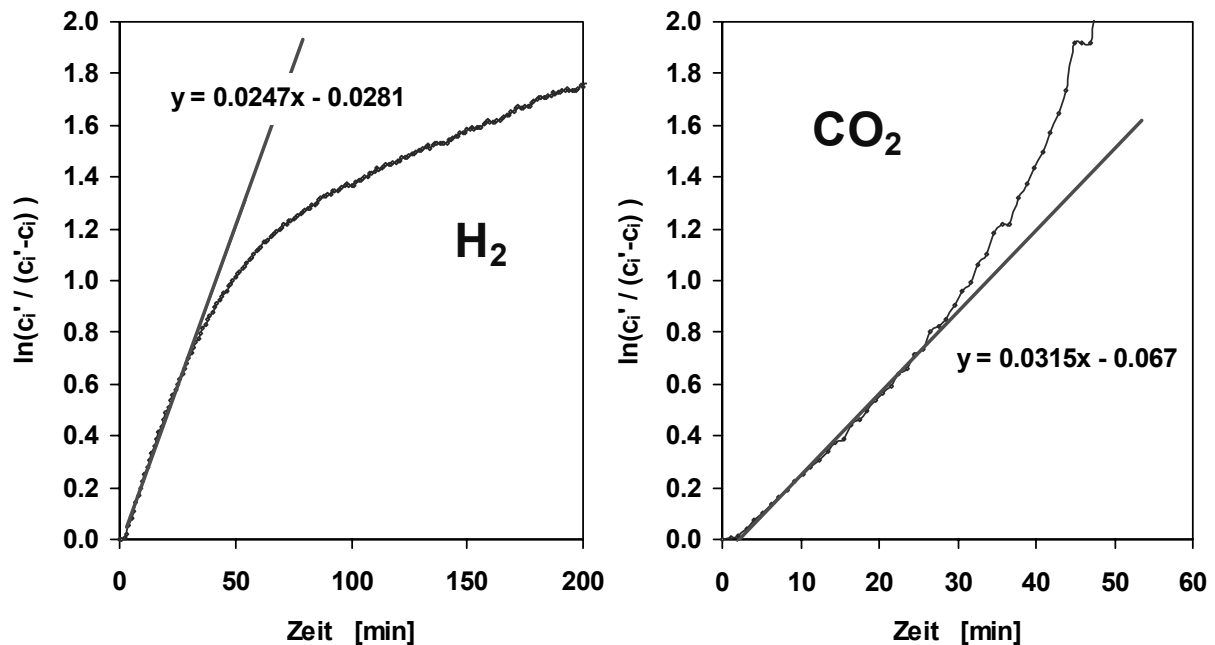


Abbildung 9-15: Bestimmung der $k_L \cdot a$ -Werte aus den Anfangssteigungen für den Stoffübergang von H_2 und CO_2 durch eine keramische Membran (Einzelgasmessungen)

Das Verhältnis der $k_L \cdot a$ -Werte für Wasserstoff (0.0247 min^{-1}) und Kohlendioxid (0.0315 min^{-1}) sollte sich wie das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten ($D_{H_2, H_2O} = 4.48 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$, $D_{CO_2, H_2O} = 1.76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$, bei 20°C , [151]) verhalten. Wie man hier erkennen kann, ergibt sich jedoch für Kohlendioxid ein höherer $k_L \cdot a$ -Wert als erwartet. Dies ist dadurch zu erklären, dass neben der rein physikalischen Absorption von Kohlendioxid zusätzlich eine chemische Absorption erfolgt. Das gelöste CO_2 reagiert zu einem gewissen Anteil zu H_2CO_3 , der Stoffübergang wird dadurch verstärkt. Auch eine Übersättigung der Flüssigphase mit CO_2 aufgrund des erhöhten Drucks in der Membran könnte für den erhöhten Stoffübergang verantwortlich sein.

Die spezifische Phasengrenzfläche kann folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$a = \frac{A_M \cdot \varepsilon}{V_R} = \frac{30.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot 0.4}{750 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3} = 1.61 \text{ m}^{-1} \quad (9-8)$$

A_M	[m ²]	äußere Membranfläche
ε	[-]	Porosität der keramischen Deckschicht (≈ 0.4 , Herstellerangabe)
V_R	[m ³]	Reaktionsvolumen (750 mL)

Für den Stoffübergangskoeffizienten von Wasserstoff ergibt sich somit:

$$k_L = \frac{k_L \cdot a}{a} = \frac{0.0247 \text{ min}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ sec}}}{1.61 \text{ m}^{-1}} = 2.56 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

Unter der Annahme, dass der Widerstand des Stoffübergangs allein im Flüssigkeitsfilm innerhalb der Deckschicht liegt, liefert das 1. Ficksche Gesetz:

$$k_L = \frac{D_{H_2, H_2O}}{\delta} \quad (9-9)$$

k_L	[m/sec]	Stoffübergangskoeffizient
D_{H_2, H_2O}	[m ² /sec]	molekularer Diffusionskoeffizient von in Wasser gelöstem H ₂
δ	[m]	Grenzschichtdicke bzw. Dicke des stagnierenden Flüssigkeitsfilms in der feinporösen Deckschicht

Wenn nur Stoffübergang und kein Verbrauch durch Reaktion vorliegt, ist der Verlauf der Konzentration innerhalb der feinporösen Deckschicht, wie in Abbildung 9-14 dargestellt, linear. Für die Dicke des Flüssigkeitsfilms in der Deckschicht, in dem der gesamte Stoffübergangswiderstand konzentriert ist, ergibt sich hiermit:

$$\delta = \frac{D_{H_2, H_2O}}{k_L} = \frac{4.48 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}}}{2.56 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{sec}}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 17.5 \mu\text{m}$$

Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Dicke der feinporösen Deckschicht. Im vorliegenden Fall zeigte die vermessene Membran keine anhand von Blasenbildung erkennbaren Defekte. Weist eine Membrandeckschicht jedoch Fehlstellen auf, nimmt der $k_L \cdot a$ -Wert deutlich größere Werte an.

In Abbildung 9-16 ist der Verlauf der H₂- und CO₂-Konzentration im Reaktionsvolumen für die gleiche Membran mit und ohne Reaktion gegenübergestellt. Die CO₂-Konzentration weist im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Versuche in etwa den gleichen Verlauf auf. Die H₂-Konzentration im Reaktionsgemisch zeigt beim Versuch mit Reaktion nahezu die gleiche Anfangssteigung wie bei der Messung ohne Reaktion, verläuft aber nach ca. 50 min Reaktionszeit auf einem etwas geringeren Niveau. Deutlich ist zu erkennen, dass die Reaktion langsam in Vergleich zur Diffusion ist. Eine Limitierung der Reaktion aufgrund des Stoffübergangs der gasförmigen Reaktanden kann daher ausgeschlossen werden.

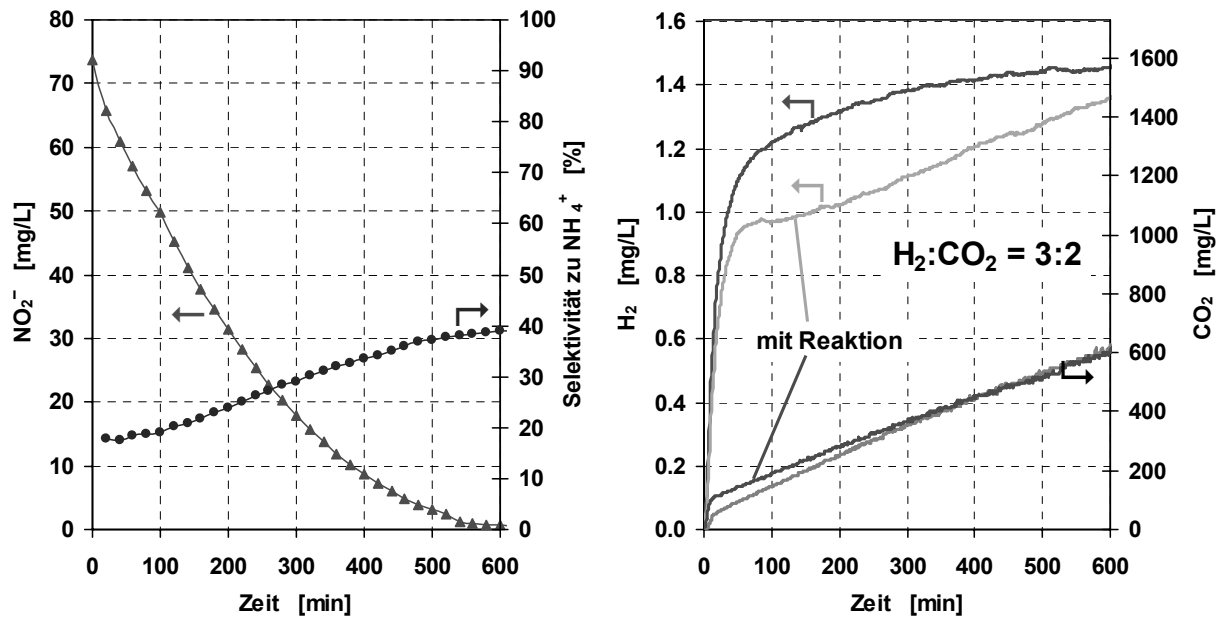


Abbildung 9-16: Reaktionsverlauf und Verlauf der Konzentrationen von H_2 und CO_2 im Reaktionsgemisch mit und ohne Reaktion

(Membran: $\alpha-Al_2O_3$ 100 nm, 20.5 mg Pd, $H_2:CO_2=3:2$, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

9.6 Dosierung der gasförmigen Reaktanden über die Flüssigphase

Abbildung 9-17 vergleicht zwei Messungen, bei denen der Wasserstoff auf unterschiedliche Weise mit der katalytisch aktiven Membran kontaktiert wurde. Einmal erfolgte die Dosierung von Wasserstoff auf herkömmliche Weise unter einem Überdruck von 5 bar in die Membran. Die beiden Reaktanden Wasserstoff und Nitrit werden bei dieser Verfahrensvariante von gegenüberliegenden Seiten an die katalytische Schicht herangeführt. Beim Vergleichsexperiment ist die Reaktionslösung unter Umgebungsdruck mit Wasserstoff gesättigt worden. Um ähnliche Bedingungen wie zuvor, wie z. B. gleiche Diffusionswege zu erhalten, wurde N_2 unter einem Druck von 5 bar in die Membran dosiert. Diese Verfahrensvariante entspricht der Situation in einem porösen Katalysatorpellet. Für die beiden Reaktanden ergeben sich hier gleichläufige Konzentrationsprofile in der katalytischen Schicht. Bei beiden Experimenten wurde der pH-Wert der Reaktionslösung auf $pH = 5$ konstant gehalten. Im Vergleich (Abbildung 9-17) ist zu erkennen, dass sich für beide Verfahrensvarianten ähnliche Aktivitäten und Selektivitäten ergeben. Der katalytische Diffusor mit direkter Dosierung des Reduktionsmittels H_2 an die katalytische Schicht liefert eine etwas höhere Aktivität.

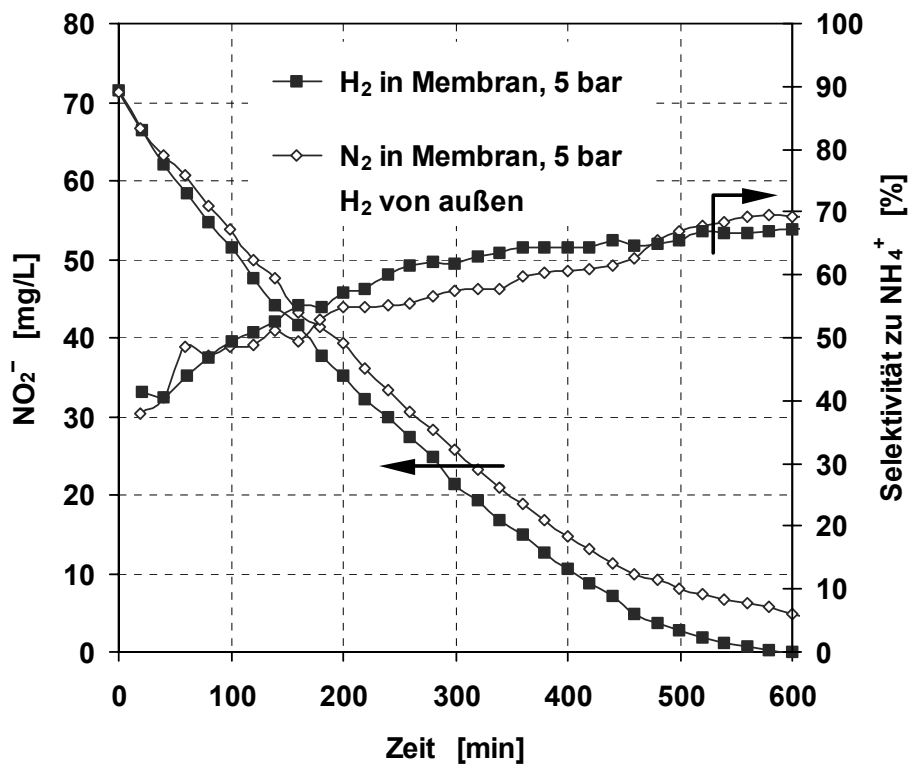


Abbildung 9-17: H_2 -Dosierung über die Membran und von außen im Vergleich (Membran: $\alpha-Al_2O_3$ 100 nm, 18.4 mg Pd, pH = 5, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

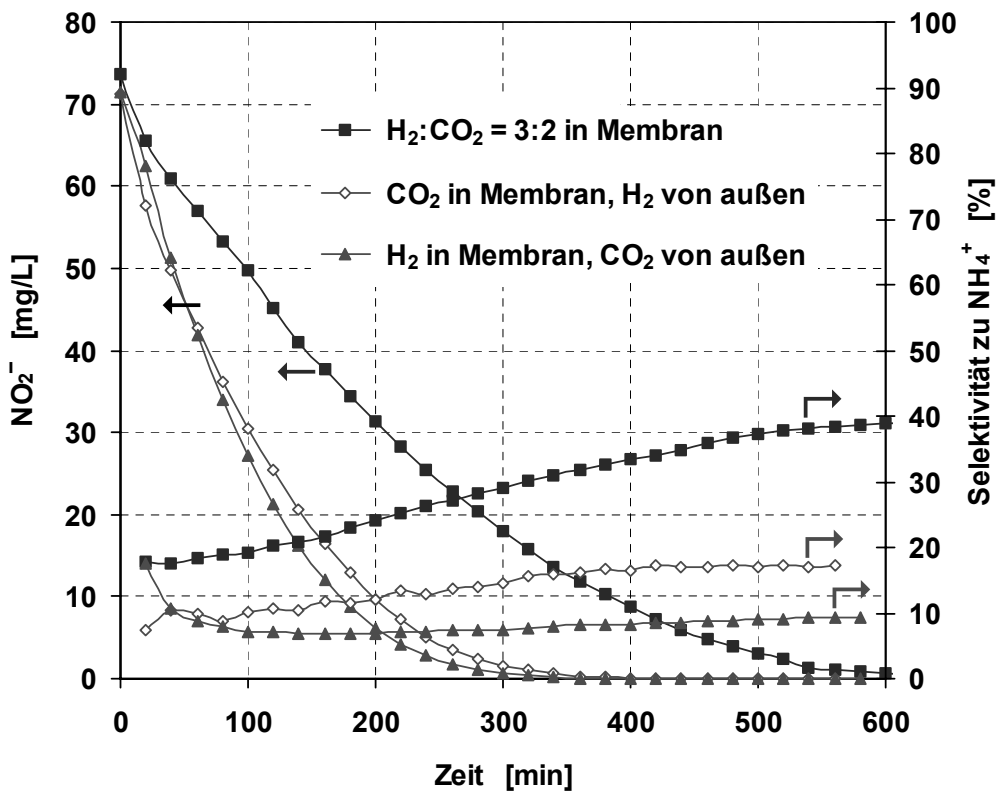


Abbildung 9-18: Unterschiedliche Dosierung der gasförmigen Reaktanden H_2 und CO_2 (Membran: $\alpha-Al_2O_3$ 100 nm, 20.5 mg Pd, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

In Abbildung 9-18 sind drei Experimente gegenübergestellt, bei denen H_2 und CO_2 auf unterschiedliche Weise mit der katalytischen Membran in Kontakt gebracht wurden. Die Abpufferung der entstehenden OH^- -Ionen erfolgte durch das Kohlendioxid und nicht durch Dosierung von Salzsäure. Bei allen drei Versuchen lag in der Membran ein Überdruck von 5 bar vor, der Reaktor war nicht verschlossen und befand sich daher bei Umgebungsdruck. Offenbar werden für die beiden Varianten, bei denen H_2 und CO_2 nicht gemeinsam in die Membran dosiert werden, höhere Abbau-Aktivitäten und eine geringere Ammoniumbildung erhalten. In beiden Fällen lässt sich dieses Verhalten durch eine höhere CO_2 -Konzentration unmittelbar am Katalysator erklären. Bei der Dosierung des Kohlendioxids von außen ist die Reaktionslösung wenige Minuten nach Reaktionsstart mit CO_2 gesättigt. Bei der alleinigen CO_2 -Dosierung über die Membran ist die lokale CO_2 -Konzentration am Katalysator ebenfalls höher als bei der gemeinsamen Dosierung von H_2 und CO_2 .

Wie in Kapitel 9.3 beschrieben, werden bei gemeinsamer Dosierung der beiden Gase über die Innenseite der Membran ebenso höhere Aktivitäten und eine geringere NH_4^+ -Bildung erhalten, wenn ein hoher CO_2 -Anteil gewählt wird (beispielsweise $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:7$, siehe Abbildung 9-8 und Abbildung 9-10).

9.7 Temperaturabhängigkeit der katalytischen Nitritreduktion

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der katalytischen Nitritreduktion von der Temperatur erfolgten Messungen bei den Reaktionstemperaturen 5°C , 20°C und 40°C . Wasserstoff und Kohlendioxid wurden dabei im Verhältnis 3:2 in die Membran dosiert. In Abbildung 9-19 sind die Ergebnisse dieser Messungen zu sehen.

Es zeigt sich, dass die Nitritreduktion stark von der Temperatur abhängig ist. So verläuft die Reaktion bei 40°C bedeutend schneller als bei 5°C . Gleichzeitig hat die Temperatur auch einen Einfluss auf die Selektivität. Bei einer höheren Temperatur von 40°C entsteht mehr Ammonium.

Aus dieser Temperaturabhängigkeit kann die Aktivierungsenergie E_A der Reaktion bestimmt werden. Hierzu werden zunächst die Geschwindigkeitskonstanten für die jeweilige Temperatur ermittelt. In Abbildung 9-20 erfolgte dies unter Annahme einer Reaktion 0. Ordnung durch Anlegen einer Geraden an den Nitritverlauf. Der Absolutbetrag der Geradensteigung liefert direkt die Geschwindigkeitskonstante k in $\text{mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$.

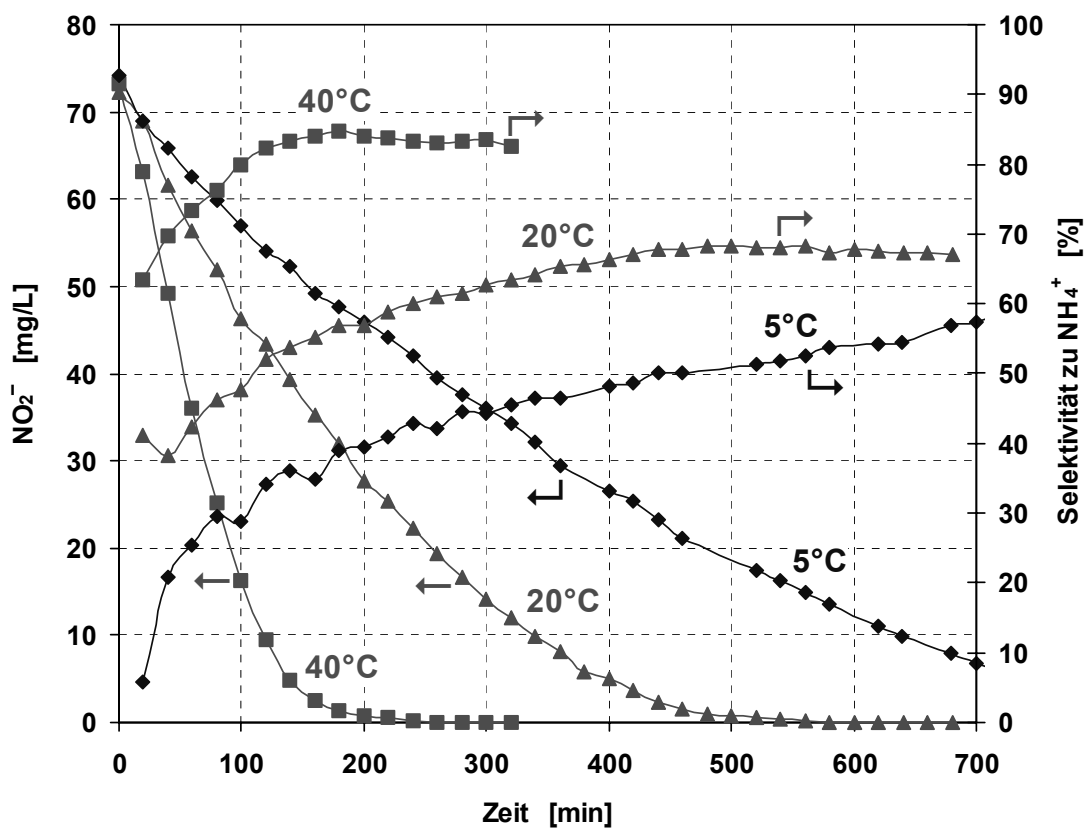


Abbildung 9-19: Temperaturabhängigkeit der katalytischen Nitritreduktion (Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, 23.1 mg Pd, $\text{H}_2\text{:CO}_2 = 3\text{:}2$, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{\text{Umgebung}}$, $V_R = 750$ mL)

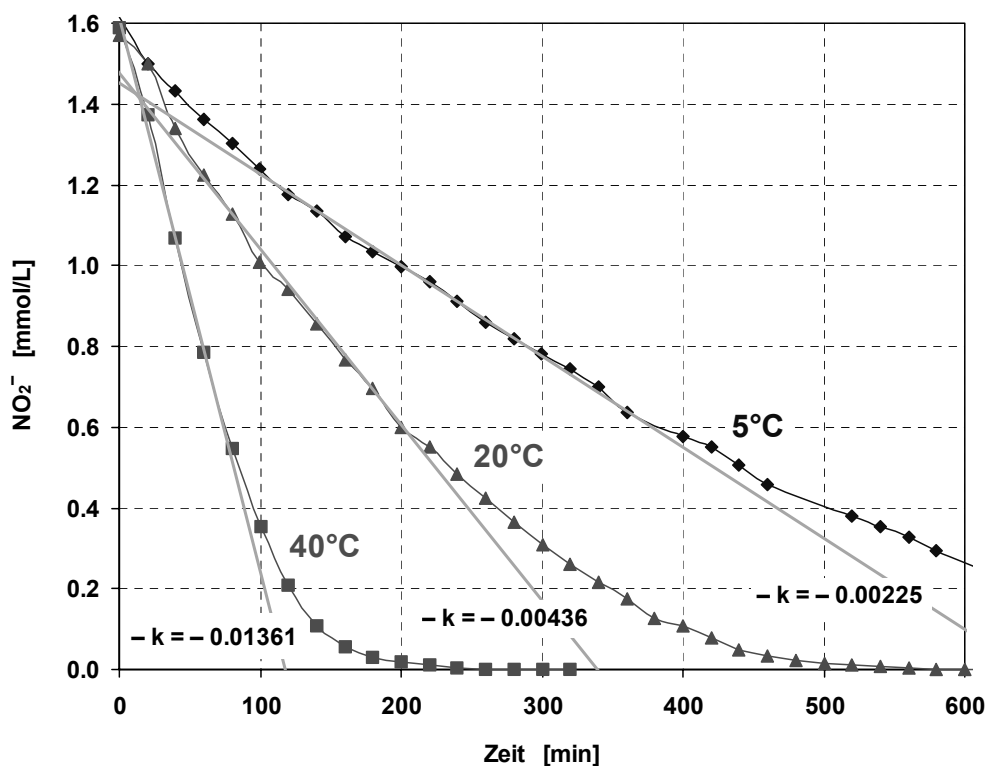


Abbildung 9-20: Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten aus der Geradensteigung

Die Auftragung von $\ln(k)$ über $1/T$ (Arrhenius-Plot) und Multiplikation der resultierenden negativen Geradensteigung mit der allgemeinen Gaskonstante R ($= 8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$) liefert E_A (siehe Abbildung 9-21). Für die Nitritreduktion mit dem katalytischen Diffusor wird eine Aktivierungsenergie von 37.4 kJ/mol erhalten. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von Prüsse [138] an einem pulverförmigen $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit einer mittleren Korngröße von $2.5 \mu\text{m}$ erhaltenen Wert von 35 kJ/mol überein.

Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass beim katalytischen Diffusor die Nitritabbau-Kinetik nicht durch Stofftransporteffekte (Porendiffusion und Filmdiffusion) beeinflusst wird, da sich diese in einer verringerten Aktivierungsenergie auswirken müssten.

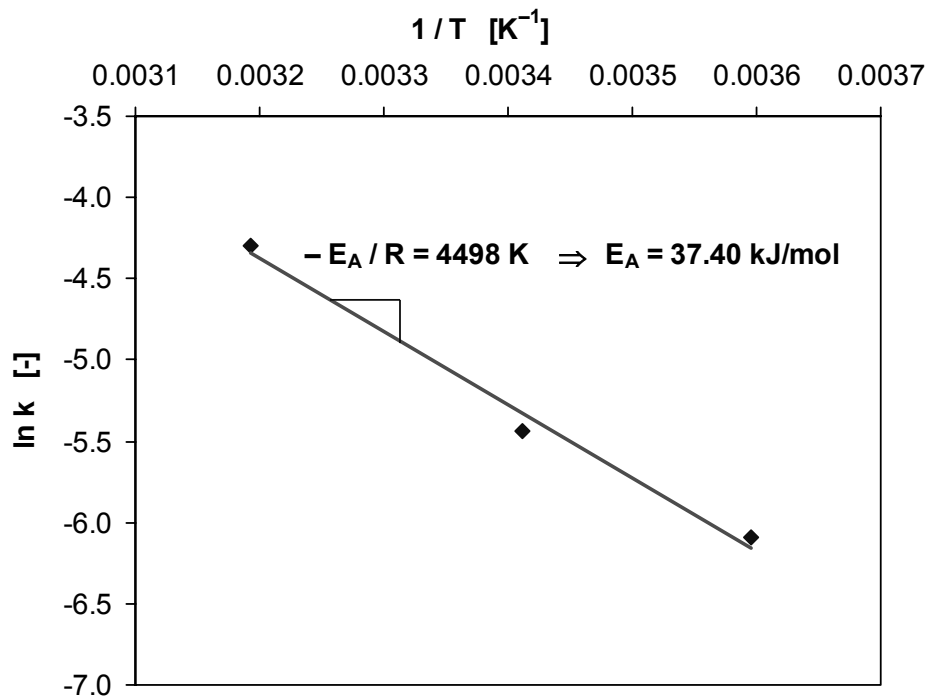


Abbildung 9-21: Bestimmung der Aktivierungsenergie der katalytischen Nitritreduktion am katalytischen Diffusor

9.8 Vergleich von katalytischer Membran und Pulverkatalysator

Im folgenden Experiment wurde ein direkter Vergleich zwischen katalytisch aktiver Membran (katalytischer Diffusor) und Pulverkatalysator angestellt. Eine mit Palladium beschichtete, asymmetrische $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran ist dafür zunächst auf herkömmliche Weise vermessen worden. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde während der Messung auf $\text{pH} = 5$ konstant gehalten und reiner Wasserstoff wurde unter einem Überdruck von 5 bar in die Membran dosiert. Anschließend wurde von dieser Membran die mit Palladium beschichtete Deckschicht

vollständig abgekratzt und im Ultraschallbad in Wasser dispergiert. Bei dem so erhaltenen Pulverkatalysator sollten Stofftransportlimitierungen durch Poren- oder Filmdiffusion aufgrund der geringen Korngröße von etwa 200 nm bis 1 μm nicht auftreten. Die Wasserstoffdosierung erfolgte bei diesem Pulverkatalysator über eine Sintermetallfritte direkt in die Reaktionslösung. Durch Zudosieren von HCl-Lösung ist wiederum ein konstanter pH-Wert der Reaktionslösung von $\text{pH} = 5$ während der Messung eingestellt worden. Die Ergebnisse dieser beiden Experimente stellt Abbildung 9-22 gegenüber. Wie deutlich zu erkennen ist, verläuft die Reaktion mit dem Pulverkatalysator deutlich schneller, obwohl in beiden Fällen der gleiche Katalysator vorlag. Zudem wird bedeutend weniger Ammonium gebildet. Für dieses Verhalten soll im Folgenden eine Erklärung gefunden werden.

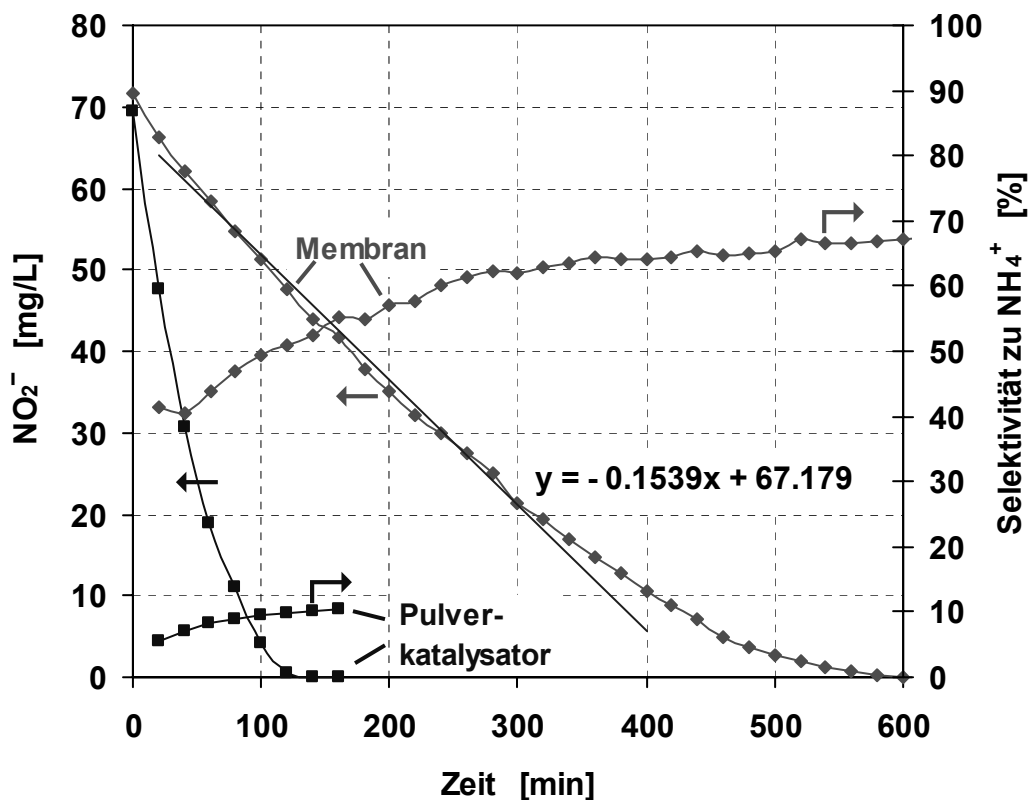


Abbildung 9-22: Vergleich von katalytischer Diffusormembran und Pulverkatalysator
(Membrandeckschicht: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, 18.4 mg Pd, $\text{pH} = 5$, $p_R = p_{\text{Umg}}$, $V_R = 750 \text{ mL}$, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Aus dem Verlauf der Nitritkonzentration für den Pulverkatalysator kann mit Hilfe der Differentialmethode die Geschwindigkeitskonstante k und die Reaktionsordnung n bestimmt werden. Die Abnahme der Nitritkonzentration über der Zeit wird hierfür zunächst durch eine Funktion angenähert (Abbildung 9-23, links). Durch geeignete Auftragung können Geschwindigkeitskonstante und Reaktionsordnung grafisch ermittelt werden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 9-23 (rechts) ergibt die Reaktionsordnung n , der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinate liefert $\lg(k)$. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich somit:

$$r = k \cdot c_{NO_2^-}^n = 3.565 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{0.326} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot c_{NO_2^-}^{0.674} \quad (9-10)$$

$c_{NO_2^-}$ [mol/L] Nitritkonzentration

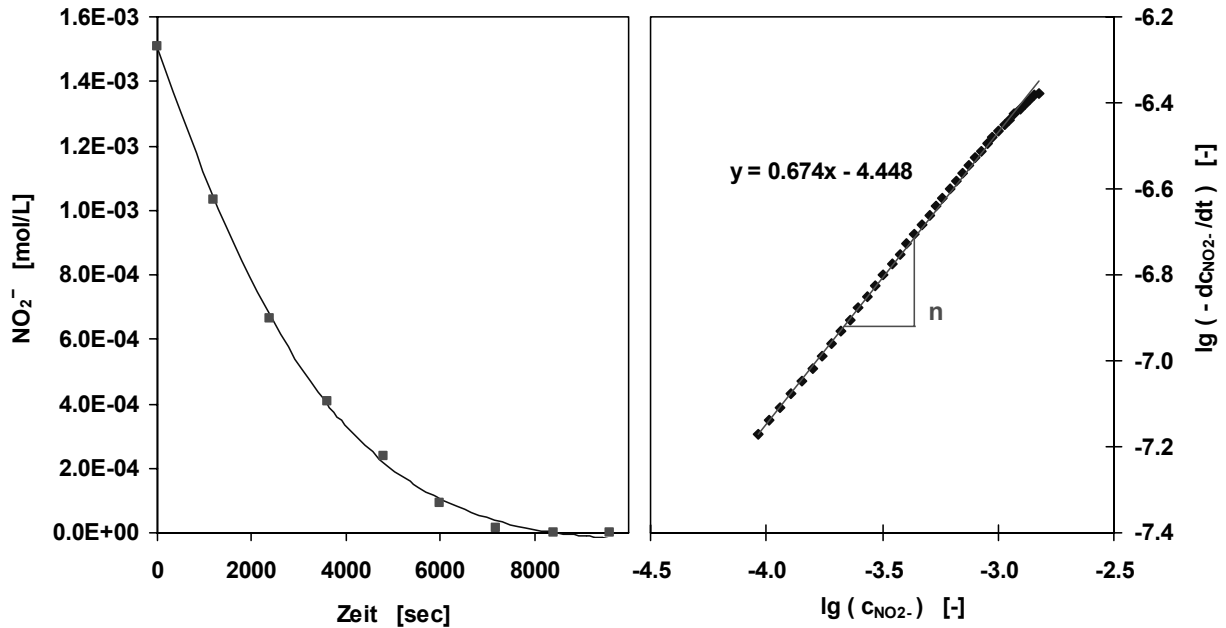


Abbildung 9-23: Ermittlung von Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante mit der Differentialmethode

Mit diesen Werten kann der **Thiele-Modul Φ** bestimmt werden, der ein Maß für das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit ohne Beeinflussung der Reaktion durch Porendiffusion (Pulverkatalysatorexperiment) zum diffusiven Stofftransport in der Pore darstellt [142]. Es ist für beliebige Geometrien und Ordnungen wie folgt definiert:

$$\Phi = \frac{V_P}{O_P} \cdot \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{k \cdot c_s^{n-1}}{D_{\text{eff}}}} \quad (9-11)$$

n	[-]	Reaktionsordnung
k	$[(\text{mol/L})^{1-n}/\text{sec}]$	Geschwindigkeitskonstante
c_s	[mol/L]	Konzentration an der Kornoberfläche
V_P/O_P	[m]	Verhältnis des Katalysatorvolumens zur äußeren Oberfläche
D_{eff}	$[\text{m}^2/\text{sec}]$	effektiver Diffusionskoeffizient

Der Quotient V_p/O_p entspricht beim katalytischen Diffusor der Dicke der mit dem flüssigen Reaktionsmedium gefüllten, feinporösen Deckschicht. Diese Dicke soll hier mit $30\ \mu\text{m}$ angenommen werden.

Der molekulare Diffusionskoeffizient bei einer anderen Temperatur als der angegeben lässt sich nach folgender Formel berechnen [72]:

$$D_{T_2} = D_{T_1} \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\eta_{T_1}}{\eta_{T_2}} \quad (9-12)$$

T_i	[K]	Temperatur
D_{Ti}	[m ² /sec]	Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T_i
η_{Ti}	[Pa·sec]	dynamische Viskosität bei der Temperatur T_i

Der Diffusionskoeffizient von Nitrit in Wasser bei 25°C beträgt $1.57 \cdot 10^{-9}\ \text{m}^2/\text{sec}$ [72]. Mit den dynamischen Viskositäten für Wasser ($\eta_{25^\circ\text{C}} = 890.45 \cdot 10^{-6}\ \text{Pa}\cdot\text{sec}$, $\eta_{20^\circ\text{C}} = 1002 \cdot 10^{-6}\ \text{Pa}\cdot\text{sec}$ [141]) ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten bei 20°C :

$$D_{\text{NO}_2^-, 20^\circ\text{C}} = 1.57 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}} \cdot \frac{293.15}{298.15} \cdot \frac{890.45}{1002} = 1.37 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}}$$

Der effektive Diffusionskoeffizient in der porösen Deckschicht lässt sich aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten im Reaktionsmedium unter Berücksichtigung der Porosität ε und des Tortuositätsfaktors τ bestimmen.

$$D_{\text{NO}_2^-, \text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{\text{NO}_2^-, \text{H}_2\text{O}} \approx \frac{0.4}{4} \cdot D_{\text{NO}_2^-, \text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{10} \cdot D_{\text{NO}_2^-, \text{H}_2\text{O}} \quad (9-13)$$

$D_{i, \text{H}_2\text{O}}$	[m ² /sec]	Diffusionskoeffizient
ε	[-]	Porosität (≈ 0.4 , Herstellerangabe)
τ	[-]	Tortuosität (Annahme ≈ 4)

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten für Nitrit in der feinporösen Deckschicht der Membran folgt hiermit:

$$D_{\text{NO}_2^-, \text{eff}} = \frac{1}{10} \cdot 1.37 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}} = 1.37 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}}$$

Mit einer Nitritanfängskonzentration von 1.6 mmol/L ergibt sich für den Thiele-Modul:

$$\Phi = 30 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{\frac{0.674+1}{2} \cdot \frac{3.565 \cdot 10^{-5} \cdot (1.6 \cdot 10^{-3})^{-0.326}}{1.37 \cdot 10^{-10}}} = 0.040$$

Allgemein gilt für $\Phi < 0.3$, dass der Porennutzungsgrad ($\eta = r_{\text{eff}}/r_{\text{max}} = \text{effektive Reaktionsgeschwindigkeit} / \text{maximale Reaktionsgeschwindigkeit ohne Diffusionslimitierung}$) ungefähr 1 beträgt. Der berechnete Thiele-Modul liegt mit 0.04 deutlich darunter, eine Limitierung der Reaktion durch Porendiffusion sollte daher nicht vorliegen. Betrachtet man jedoch den Verlauf der Nitritkonzentrationen für den katalytischen Diffusor und den Pulverkatalysator miteinander (Abbildung 9-22) und berechnet man näherungsweise die Reaktionsgeschwindigkeiten, z. B. unter Annahme einer Reaktion 0. Ordnung, so lässt sich ein Porennutzungsgrad von $\eta \approx 20\%$ ermitteln.

Der **Weiszsche Modul Ψ** dient zur Abschätzung, ob bei einer heterogen katalysierten Reaktion mit Beeinflussung der Kinetik durch Porendiffusion zu rechnen ist. Er enthält nur direkt mess- und berechenbare Größen und wird folgendermaßen berechnet [143]:

$$\Psi = \left(\frac{V_p}{O_p} \right)^2 \cdot \frac{r_{\text{eff}}}{c_s \cdot D_{\text{eff}}} \quad (9-14)$$

Eine Limitierung der Reaktion durch Porendiffusion kann für $\Psi < 0.15$ ausgeschlossen werden [144].

Als effektive Reaktionsgeschwindigkeit kann die in Abbildung 9-22 durch Anlegen einer Gerade ermittelte auf 0.75 L bezogene Abbaurate von 0.1539 mg/(L·min) (bzw. $2.565 \cdot 10^{-3}$ mg/(L·sec)) verwendet werden. Als über den Reaktionsverlauf gemittelte Konzentration soll hier 35 mg/L eingesetzt werden. Für die katalytische Membran ergibt sich damit:

$$\Psi = (30 \cdot 10^{-6})^2 \cdot \frac{2.565 \cdot 10^{-3}}{35 \cdot 1.37 \cdot 10^{-10}} = 0.00048$$

Sowohl die Berechnung des Thiele-Moduls als auch des Weiszschen Moduls ergeben, dass bei der vorliegenden Deckschichtdicke beim katalytischen Diffusor eine Limitierung der Reaktion durch Porendiffusion nicht vorliegen sollte. Trotzdem unterscheiden sich die Nitrit-Abbauaktivität sowie die Ammoniumbildung für den katalytischen Diffusor und den Pulverkatalysator deutlich. Zu erklären ist dies mit der starken pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktion. Bereits bei einem geringen Anstieg des pH-Wertes innerhalb der katalytischen Schicht der Membran werden geringere Aktivitäten und N₂-Selektivitäten erhalten. Beim extrem feindispersen Pulverkatalysator liegt am katalytisch aktiven Palladium in etwa der gleiche pH-Wert wie in der Reaktionslösung vor. Der entscheidende Nachteil des feindispersen Pulverkatalysators liegt allerdings darin, dass er nur ein einziges Mal verwendet werden konnte.

9.9 Kinetik & Stofftransport – Abschätzung der Konzentrationsprofile in der Membran

Für die katalytische Nitritreduktion lassen sich die Konzentrationsverläufe innerhalb der katalytisch aktiven Deckschicht der Membran für die an der Reaktion beteiligten Spezies NO₂⁻, H₂, OH⁻ und NH₄⁺ abschätzen. Dazu wird eine geeignete Mikrokinetik, also eine Kinetik, bei der die Reaktion nicht durch Stofftransporteffekte beeinflusst wird, benötigt. Die Berechnung der Konzentrationsprofile beruht auf Massenbilanzen.

Als Mikrokinetik wurde eine durch Prüsse, an einem Pd-Al₂O₃-Pulverkatalysator mit einem mittleren Korndurchmesser von 2.5 µm ermittelte, formale Kinetik [138] verwendet und so angepasst, dass durch diese der Nitrit-Konzentrationsverlauf des Pulverkatalysator-experiments aus Kapitel 9.8 (Abbildung 9-22) wiedergegeben wird. Dieser Katalysator wurde durch Abkratzen der Deckschicht einer mit Palladium beschichteten Membran gewonnen und durch Behandlung im Ultraschallbad dispergiert. Die Reaktion sollte hier aufgrund der geringen Korngröße und kurzen Diffusionswege nicht durch Poren- oder Filmdiffusion beeinflusst werden. Für die Nitrit-Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit erhält man aus der in [138] angegebenen Kinetik:

$$-\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = 1.9875 \cdot 10^{-5} \frac{\text{L}^{(a-1)}}{\text{g}^a \cdot \text{sec}} \cdot k \cdot [\text{NO}_2^-]^a \cdot M_{\text{NO}_2^-}^{(a-1)} \cdot m_{\text{Pd}} \quad (9-15)$$

$[\text{NO}_2^-]$	[mol/L]	Nitritkonzentration (eckige Klammern verweisen auf die Einheit mol/L)
k	[-]	Geschwindigkeitskonstante (abhängig vom pH-Wert)

a	[-]	Reaktionsordnung (abhängig vom pH-Wert)
$M_{NO_2^-}$	[g/mol]	Molmasse von Nitrit (= 46.01 g/mol)
m_{Pd}	[mg]	in Deckschicht abgeschiedene Palladiummenge

Diese Kinetik gilt streng genommen nur bei Sättigung der Reaktionslösung mit Wasserstoff unter Umgebungsbedingungen [138]. Allerdings wirkt die Wasserstoffkonzentration, wie in Kapitel 9.3 gezeigt werden konnte, erst bei sehr niedrigen Konzentrationen limitierend, so dass die Vernachlässigung des Einflusses der Wasserstoffkonzentration hier zulässig ist.

Der pH-Wert als Funktion der Hydroxidionen-Konzentration ist wie folgt definiert:

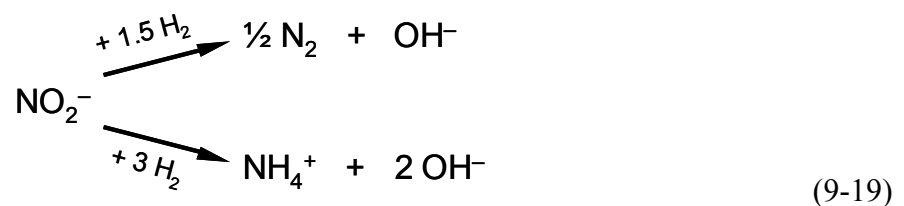
$$pH = -\lg\left(\frac{10^{-14}}{[OH^-]}\right) \quad (9-16)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k und die Reaktionsordnung a sind vom pH-Wert abhängig. Die in [138] angegebenen Beziehungen werden in dieser Arbeit durch im gesamten pH-Bereich stetige Fit-Funktionen wiedergegeben. Es gilt:

$$k = 10^{\left(\frac{8.4688}{1 + \exp\left(\frac{pH - 11.3756}{1.7736}\right)} - 8.7892\right)} \quad (9-17)$$

$$a = 1.4035 \cdot 10^{-4} \cdot (pH)^6 - 6.5516 \cdot 10^{-3} \cdot (pH)^5 + 0.1199 \cdot (pH)^4 - 1.0915 \cdot (pH)^3 + 5.2108 \cdot (pH)^2 - 12.5482 \cdot (pH) + 12.8849 \quad (9-18)$$

Nitrit kann wie im folgenden Schema dargestellt zu Stickstoff oder Ammonium reagieren, wodurch ein bzw. zwei Hydroxidionen gebildet werden. Dabei werden 1.5 bzw. 3 Moleküle H_2 verbraucht.



Die Selektivität der Reaktion beschreibt, in welchem Maß welches Produkt gebildet wird bzw. welche Reaktion abläuft. Für die Selektivität zu Ammonium wird hier vereinfachend angenommen, dass diese nur vom pH-Wert abhängig ist. Diese Annahme ist zulässig, da der pH-Wert den mit Abstand größten Einflussfaktor darstellt. Aus experimentellen Daten von Prüsse [138] konnte die folgende Abhängigkeit der integralen Ammonium-Selektivität vom pH-Wert ermittelt werden:

$$S_{NH_4^+} = 1 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(1.22 \cdot pH) \quad (9-20)$$

$S_{NH_4^+}$ [-] integrale Selektivität zu Ammonium
(als Zahl zwischen 0 und 1)

Abbildung 9-24 stellt die Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstante k , der Reaktionsordnung a und der Selektivität zu Ammonium $S_{NH_4^+}$ vom pH-Wert grafisch dar. Auffallend ist hier, dass die Geschwindigkeitskonstante ab $pH = 10$ nahezu gegen null geht.

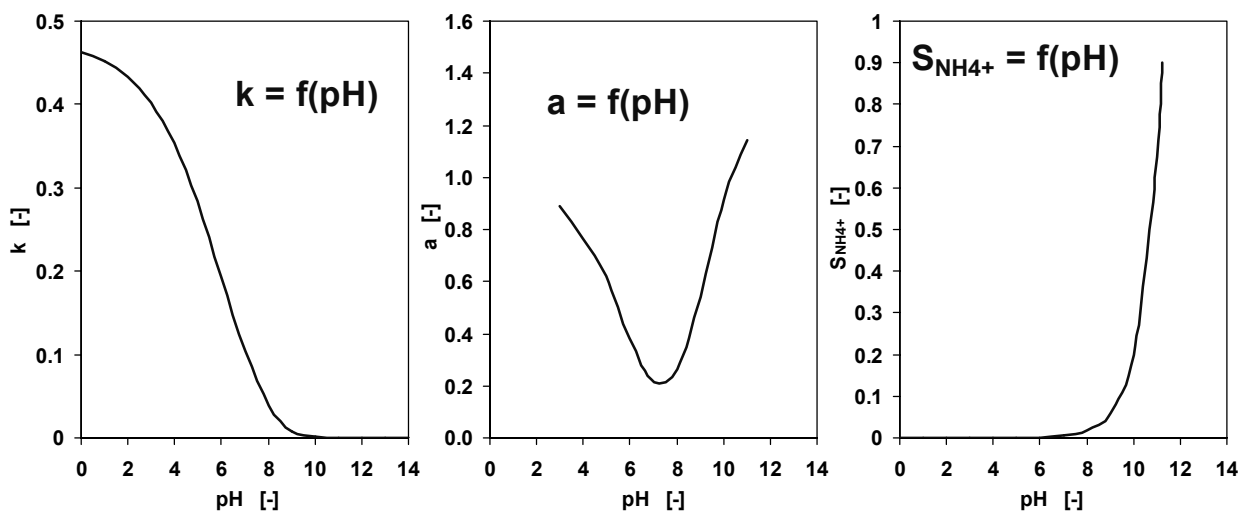


Abbildung 9-24: Geschwindigkeitskonstante k , Reaktionsordnung a und integrale Ammoniumselektivität als Funktionen des pH-Werts

Es bleibt anzumerken, dass die Abhängigkeit der Ammoniumselektivität vom pH-Wert nicht genau die in dieser Arbeit ermittelten Werte wiedergibt. Bei einem pH-Wert von 5 beträgt nach Gleichung 9-20 die integrale Ammoniumselektivität nur 0,045 %. Beim Pulverkatalysator in Kapitel 9.8 (Abbildung 9-22) wurde allerdings bei $pH = 5$ und vollständigem Nitritumsatz eine Ammoniumselektivität von etwa 10 % erhalten.

Unter der Annahme, dass die integrale Selektivität (Gleichung 9-20) während der Reaktionszeit konstant ist, ist die integrale Selektivität gleich der **differentiellen Selektivität**. Mit dem

Reaktionsschema (9-19) und der differentiellen Ammoniumselektivität $s_{NH_4^+}$ lassen sich die zeitlichen Konzentrationsänderungen von NH_4^+ , OH^- und H_2 angeben:

$$\frac{d[NH_4^+]}{dt} = s_{NH_4^+} \cdot \left(-\frac{d[NO_2^-]}{dt} \right) \quad (9-21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[OH^-]}{dt} &= (1-s_{NH_4^+}) \cdot \left(-\frac{d[NO_2^-]}{dt} \right) + 2 \cdot s_{NH_4^+} \cdot \left(-\frac{d[NO_2^-]}{dt} \right) = \\ &= (s_{NH_4^+} + 1) \cdot \left(-\frac{d[NO_2^-]}{dt} \right) \end{aligned} \quad (9-22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2]}{dt} &= 1.5 \cdot (1-s_{NH_4^+}) \cdot \left(\frac{d[NO_2^-]}{dt} \right) + 3 \cdot s_{NH_4^+} \cdot \left(\frac{d[NO_2^-]}{dt} \right) = \\ &= (1.5 \cdot s_{NH_4^+} + 1.5) \cdot \left(\frac{d[NO_2^-]}{dt} \right) \end{aligned} \quad (9-23)$$

Im stationären Zustand ist die Differenz der in ein Volumenelement ein- und austretenden Stoffströme gleich der durch Reaktion entstandenen oder verbrauchten Stoffmenge in diesem Volumen. Die zeitliche Änderung der Konzentration einer Komponente i , die innerhalb der katalytischen, porösen Deckschicht der Membran den effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{i,eff}$ aufweist und die an der Reaktion j mit der Reaktionsgeschwindigkeit r_j teilnimmt, wird durch folgende partielle Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{i,eff} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}) + \sum_{j=1}^N (v_{ij} \cdot r_j) = D_{i,eff} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + R_i \quad (9-24)$$

x	[m]	Ortskoordinate
v_{ij}	[-]	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i bei der Reaktion j
R_i	[mol/(L·sec)]	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i
N	[-]	Anzahl der ablaufenden Reaktionen (hier $N = 2$)

Das sich für die verschiedenen Reaktanden ergebende Differentialgleichungssystem, in dem Reaktion und Diffusion gekoppelt sind, wurde in dieser Arbeit mit Hilfe des Simulationsprogramms FEMLAB 3.0 zeitabhängig gelöst. Die Geometrie des Problems ist eindimensional und kann durch eine gerade Linie dargestellt werden. Auf der Geraden wurden 121 Berechnungspunkte festgelegt. Der Abstand zwischen den zeitabhängigen Lösungen betrug 10 sec.

Die dabei verwendeten effektiven Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 9-1 aufgelistet. Wie zuvor in Kapitel 9.8, wurde angenommen, dass die effektiven Diffusionskoeffizienten um den Faktor 10 geringer sind als die freien, molekularen Diffusionskoeffizienten in der Reaktionslösung. Für nachfolgende Simulationen sind hier auch die Werte für CO₂ angegeben.

Tabelle 9-1: Effektive Diffusionskoeffizienten der an der Reaktion beteiligten Spezies
(Annahme: Porosität $\varepsilon = 0.4$, Tortuosität $\tau = 4$)

	NO ₂ ⁻	NH ₃ /NH ₄ ⁺	OH ⁻	H ₂	CO ₂
D_{i,H2O} [m ² /sec] bei 20°C	1.37·10 ⁻⁹ [72]	1.46·10 ⁻⁹ [105]	1.86·10 ⁻⁹ [72]	4.48·10 ⁻⁹ [151]	1.76·10 ⁻⁹ [151]
D_{i,eff} [m ² /sec] bei 20°C	1.37·10 ⁻¹⁰	1.46·10 ⁻¹⁰	1.86·10 ⁻¹⁰	4.48·10 ⁻¹⁰	1.76·10 ⁻¹⁰

In der ersten Simulation sollen die Konzentrationsprofile der Reaktanden in der katalytischen Deckschicht der Membran für das in Abbildung 9-22 dargestellte Diffusorexperiment berechnet werden. Die α -Al₂O₃ Membran (Poren-Ø der Deckschicht: 100 nm) enthielt 18.4 mg Palladium und der pH-Wert der Reaktionslösung im Reaktor wurde während der Reaktion durch HCl-Dosierung auf pH = 5 konstant gehalten. Für die katalytisch aktive Schicht der Membran wird hier zunächst eine Dicke von 50 µm angenommen. Dieser Wert ergibt sich in etwa wenn man berücksichtigt, dass bei einer α -Al₂O₃-Membran die Palladiumabscheidung teilweise auch in den beiden Zwischenschichten (Poren-Ø: 200 nm und 1 µm) stattfindet.

An der **Gas-Flüssig-Phasengrenzfläche** in der Membran gelten für die Reaktanden folgende **Randbedingungen** während der Reaktion:

H₂ : Sättigung bei Reaktordruck ($0.796 \cdot 10^{-3}$ mol/L)

NO₂⁻, OH⁻, NH₄⁺ : es erfolgt kein Diffusionsstrom J_i durch die Phasengrenzfläche

$$\Rightarrow J_i = -D_{i,eff} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0$$

An der **äußeren Oberfläche der Membran**, also am Übergang von Membrandeckschicht zu Reaktionslösung im Reaktor gelten folgende **Randbedingungen**:

Für NO_2^- und H_2 wird der zeitliche Verlauf der während des Diffusorexperiments (Abbildung 9-22) gemessenen Konzentrationen als Funktionen der Zeit t (in Sekunden) vorgegeben:

$$[\text{NO}_2^-](t) = 9.25 \cdot 10^{-13} \cdot t^2 - 7.66 \cdot 10^{-8} \cdot t + 1.54 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}_2](t) = 2.23 \cdot 10^{-15} \cdot t^3 - 4.35 \cdot 10^{-11} \cdot t^2 + 2.81 \cdot 10^{-7} \cdot t$$

Der pH-Wert und damit die Konzentration der OH^- -Ionen im Reaktionsgemisch wurde während der Reaktion konstant gehalten

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \quad (\text{pH} = 5)$$

Die Konzentration der NH_4^+ -Ionen ist bei dem Diffusor-Experiment ebenfalls gemessen worden (siehe Abbildung 9-22). Allerdings liefert die hier verwendete Abhängigkeit der Ammoniumselektivität vom pH-Wert geringere Ammoniumkonzentrationen als im Experiment beobachtet werden konnten. Um trotzdem den prinzipiellen Konzentrationsverlauf von Ammonium in der Membran wiedergeben zu können, wird für den Übergang der Ammonium-Ionen von der Deckschichtoberfläche in das Reaktionsgemisch ein Stoffübergangskoeffizient von $k_{\text{DB}} = 1.23 \cdot 10^{-4} \text{ m/sec}$ angenommen. Dieser Wert wurde in [152] für die in dieser Arbeit verwendeten Membranen und den Reaktor mit Hilfe einer Korrelation ermittelt. Der Einfluss der Ammoniumkonzentration in der Bulkphase wird hier vernachlässigt bzw. gleich null gesetzt.

Weiterhin wurden folgende **Anfangswertbedingungen** in der katalytischen Schicht gewählt:

$$[\text{NO}_2^-](t = 0 \text{ sec}) = [\text{NO}_2^-]_0 = 1.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (\text{Nitritanfängskonzentration})$$

$$[\text{OH}^-](t = 0 \text{ sec}) = 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \quad (\text{pH} = 5)$$

Die Konzentrationen von H_2 und NH_4^+ betragen zu Beginn der Reaktion 0 mol/L.

Abbildung 9-25 zeigt die sich ergebenden Konzentrationsprofile in der Membrandeckschicht nach einer Reaktionszeit von 60 min. Der Abstand 0 μm kennzeichnet die Gas-Flüssig-Grenzfläche, 50 μm die äußere Oberfläche der Rohrmembran.

Die Konzentrationsgradienten der beteiligten Reaktanden NO_2^- , H_2 , NH_4^+ und OH^- fallen sehr gering aus. Vor allem beim Verlauf der Nitritkonzentration wird dies deutlich. Dies bestätigt

auch das in Kapitel 9.8 durch Berechnung des Thiele- und Weisz-Moduls erhaltene Ergebnis, dass Stofftransportvorgänge (Porendiffusion) die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen nicht oder nur wenig beeinflussen sollten.

Allerdings führt wie in Abbildung 9-25 zu sehen ist, bereits ein geringer OH^- -Gradient zu einem ausgeprägten Anstieg des pH-Werts. Bei einer angenommenen Dicke von $50\ \mu\text{m}$ und einem konstanten pH-Wert von 5 in der Reaktionslösung erreicht der pH-Wert in der katalytischen Schicht Werte oberhalb von 8. Auffallend ist auch, dass der pH-Wert in der katalytischen Schicht bereits innerhalb weniger Mikrometer steil ansteigt.

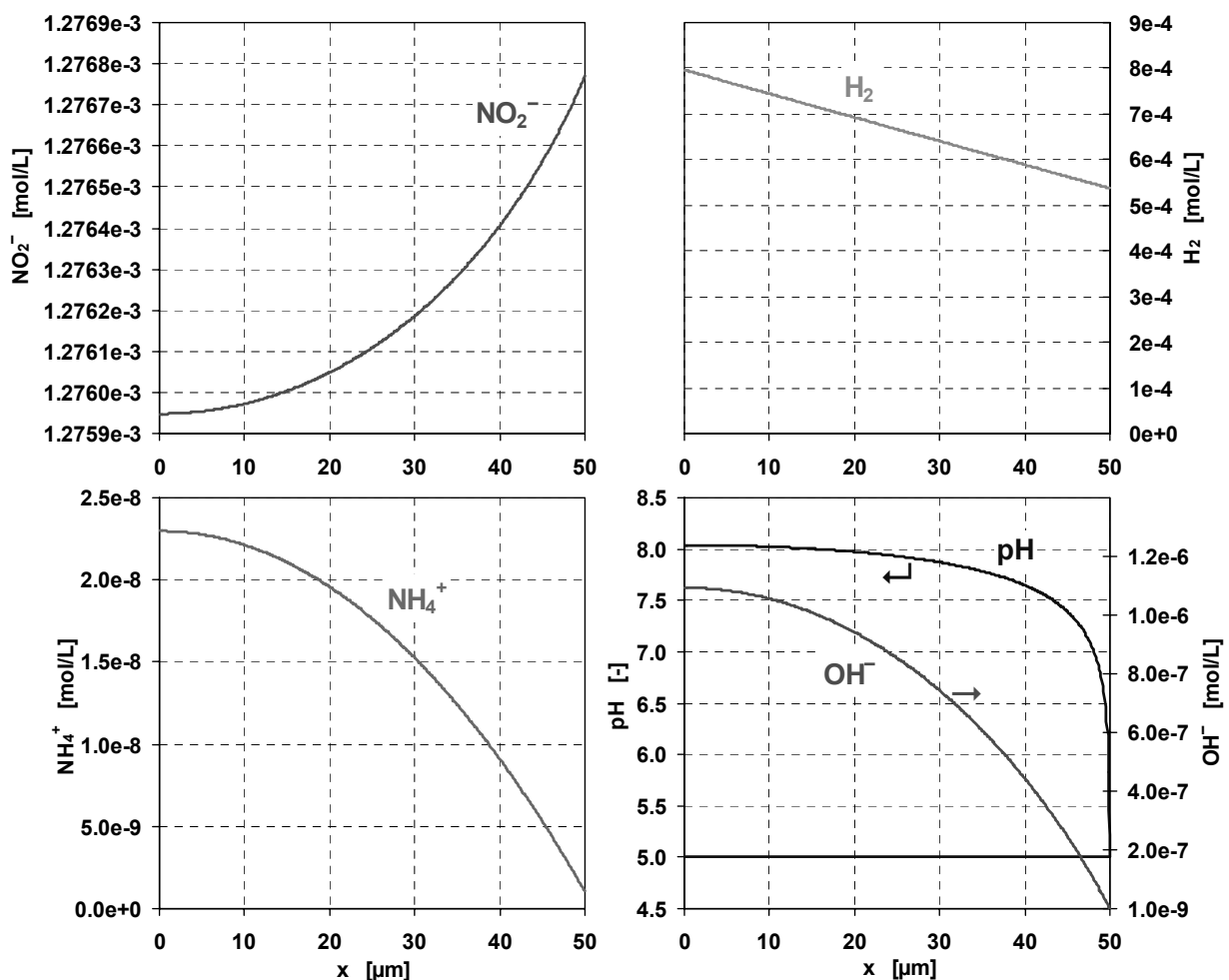


Abbildung 9-25: Katalytische Nitritreduktion – ermittelte Konzentrationsgradienten in der katalytischen Deckschicht der Membran nach einer Reaktionszeit von 60 min (Dicke der Deckschicht: $50\ \mu\text{m}$, Palladiummenge: $18.4\ \text{mg Pd}$, $\text{pH} = 5$ konst. in der Reaktionslösung, $p_R = p_{\text{Umgebung}}$, $V_R = 750\ \text{mL}$, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

In Abbildung 9-26 ist der maximale, sich ergebende pH-Wert nach einer Reaktionszeit von 60 min bei Variation der Dicke der katalytischen Schicht aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass ein pH-Wert-Anstieg in der Schicht auch bei sehr dünnen Schichten von wenigen Mikro-

metern nicht vollkommen vermieden werden kann. Verläuft die Dicke der Deckschicht im Bereich von Millimetern wird ein maximaler pH-Wert von etwa $\text{pH} = 9.5$ erhalten.

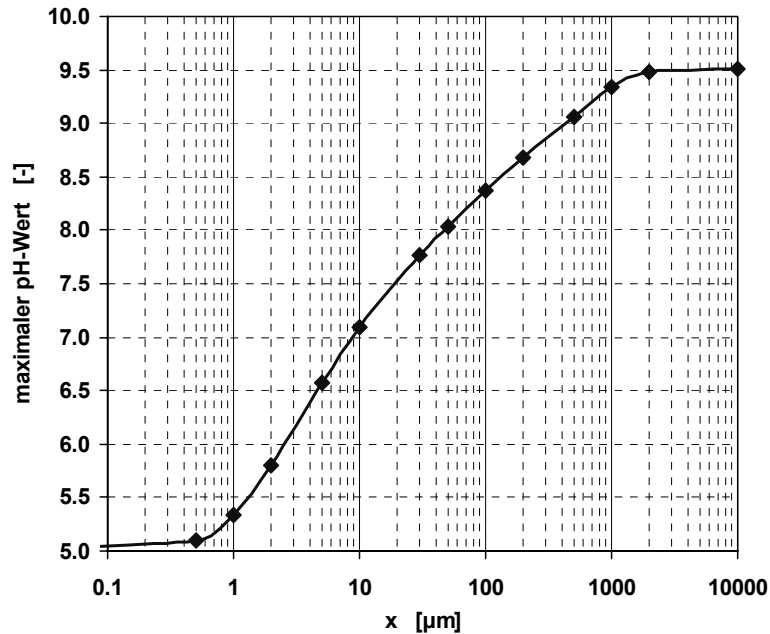


Abbildung 9-26: Maximaler, sich in der katalytischen Schicht ausbildender pH-Wert in Abhängigkeit von der Dicke der Deckschicht ($\text{pH} = 5$ konst. in der Reaktionslösung, Reaktionszeit = 60 min)

Abbildung 9-27 zeigt das sich ergebende Profil für die Hydroxidionen-Konzentration und den pH-Wert einmal unter Vernachlässigung und einmal unter Berücksichtigung des Stofftransports durch den laminaren Grenzfilm um die Membran. Mit dem in [152] ermittelten Wert für den Stoffübergangskoeffizient ($k_{DB} = 1.23 \cdot 10^{-4} \text{ m/sec}$) und einem mittleren Diffusionskoeffizient von $D = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ lässt sich näherungsweise die Dicke δ des laminaren Grenzfilms um die Rohrmembran abschätzen:

$$\delta = \frac{D}{k_{DB}} = \frac{1.5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}}}{1.23 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{sec}}} \approx 12 \mu\text{m}$$

k_{DB} [m/sec] Stoffübergangskoeffizient für den Stofftransport der gelösten Spezies von der Deckschichtoberfläche in die Bulkphase durch den laminaren Grenzfilm um die Rohrmembran

Insgesamt ist der Verlauf der OH^- -Konzentration in der katalytischen Schicht in beiden Fällen relativ ähnlich. Bei Berücksichtigung der Filmdiffusion wird in der Deckschicht ein gering-

für höhere, maximaler pH-Wert erreicht. Der pH-Wert weist allerdings bereits innerhalb der laminaren Grenzschicht deutlich höhere Werte als in der Bulkphase auf.

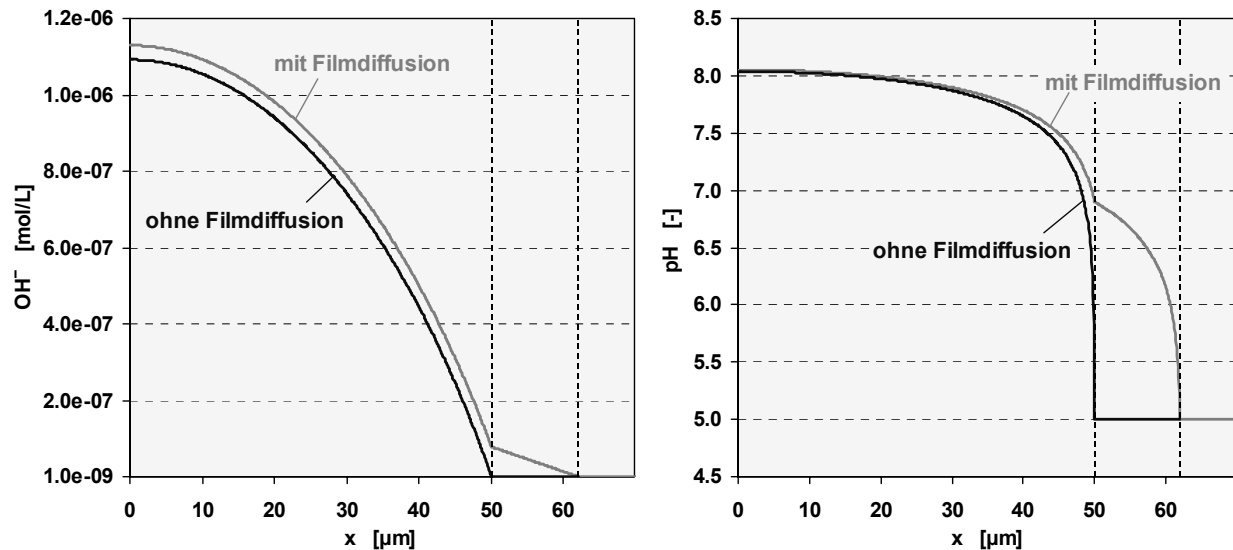


Abbildung 9-27: Ermittelter Verlauf der Hydroxidionen-Konzentration und des pH-Werts mit und ohne Berücksichtigung des Stofftransports durch den laminaren Grenzfilm um die Rohrmembran

(Außendurchmesser: 1 cm, pH = 5 konst. in der Reaktionslösung, Reaktionszeit = 60 min)

Weiterhin wurden auch die pH-Wert-Verläufe in der katalytischen Membrandeckschicht simuliert, die sich ergeben, wenn zur Abpufferung der entstehenden OH^- -Ionen Kohlendioxid statt der pH-Konstanthaltung der Reaktionslösung durch HCl-Dosierung verwendet wird. Dies ist für die beiden Verhältnisse $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:2$ und $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:7$ im Innern der Rohrmembran erfolgt.

Es gelten folgende Randbedingungen:

An der Gas-Flüssig-Phasengrenze wird Sättigung der flüssigen Phase mit CO_2 entsprechend dem Partialdruck in der Gasphase angenommen:

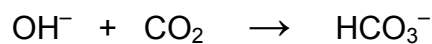
$$\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:2 \quad \Rightarrow \quad [\text{CO}_2] = 2/5 \cdot [\text{CO}_2]' = 2/5 \cdot 39.29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:7 \quad \Rightarrow \quad [\text{CO}_2] = 7/8 \cdot [\text{CO}_2]' = 7/8 \cdot 39.29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$[\text{CO}_2]'$ [mol/L] Sättigungskonzentration von CO_2 in Wasser bei 20°C und 1 bar (absolut)

Die NO_2^- - und CO_2 -Konzentrationen sind in Kapitel 9.3 gemessen worden und werden als zeitabhängige Funktionen vorgegeben.

Physikalisch gelöstes Kohlendioxid reagiert zu einem geringen Anteil zu Hydrogencarbonat. Allerdings beträgt der Protolysegrad in reinem Wasser nur 0.277 %. Dieser Wert lässt sich direkt mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes aus dem pK_s -Wert (= 6.52) berechnen. Weiterhin soll angenommen werden, dass jedes Hydroxid-Ion unmittelbar mit Kohlendioxid zu Hydrogencarbonat reagiert:



Für die Konzentration der Hydrogencarbonat-Ionen gilt damit:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] + 0.00277 \cdot [\text{CO}_2] \quad (9-25)$$

Der pH-Wert kann dann wie folgt berechnet werden:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 6.52 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad (9-26)$$

Unter der Annahme, dass k , a und $s_{\text{NH}_4^+}$ wiederum nur vom resultierenden pH-Wert abhängig sind und die gleichen Abhängigkeiten wie zuvor aufweisen, ergeben sich die in Abbildung 9-28 gezeigten pH-Wert-Profile nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Auffallend ist hier, dass bei einem Verhältnis $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:2$ das pH-Wert-Profil sich mit zunehmender Reaktionszeit zu immer höheren pH-Werten verschiebt. Bei Konstanthaltung des pH-Werts der Reaktionslösung durch HCl-Dosierung bildet sich bei der Simulation das in Abbildung 9-25 bzw. Abbildung 9-27 gezeigte pH-Profil nach einer sehr kurzen Reaktionszeit von etwa 30 Sekunden aus und bleibt während der Reaktion nahezu unverändert. Damit lässt sich auch der unterschiedliche Verlauf der integralen Ammonium-Selektivität über der Reaktionszeit erklären. Bei HCl-Dosierung ist die Selektivität während der Reaktion relativ konstant (siehe Kapitel 9.1). Bei Pufferung mit Kohlendioxid und bei einem niedrigem CO_2 -Anteil, nimmt die Selektivität zu Ammonium mit der Reaktionszeit zu (siehe Kapitel 9.2).

Bei einem hohen CO_2 -Anteil (Abbildung 9-28, rechts) ergeben sich für das pH-Wert-Profil mit der Reaktionszeit deutlich geringere Veränderungen. Nach 2000 sec verläuft das Profil in der katalytischen Schicht sogar näherungsweise konstant bei einem pH-Wert von 5.5. Die in Abbildung 9-28 hervorgehobenen Zeiten von 140 min bei $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:2$ und 60 min bei $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:7$ geben die Reaktionszeit an, bei der ein Nitritumsatz von etwa 50 % vorliegt. Es

ist ersichtlich, dass bei dem höheren CO_2 -Anteil in der Membran die Reaktion in der katalytischen Schicht auch bei einem niedrigeren pH-Wert-Niveau abläuft.

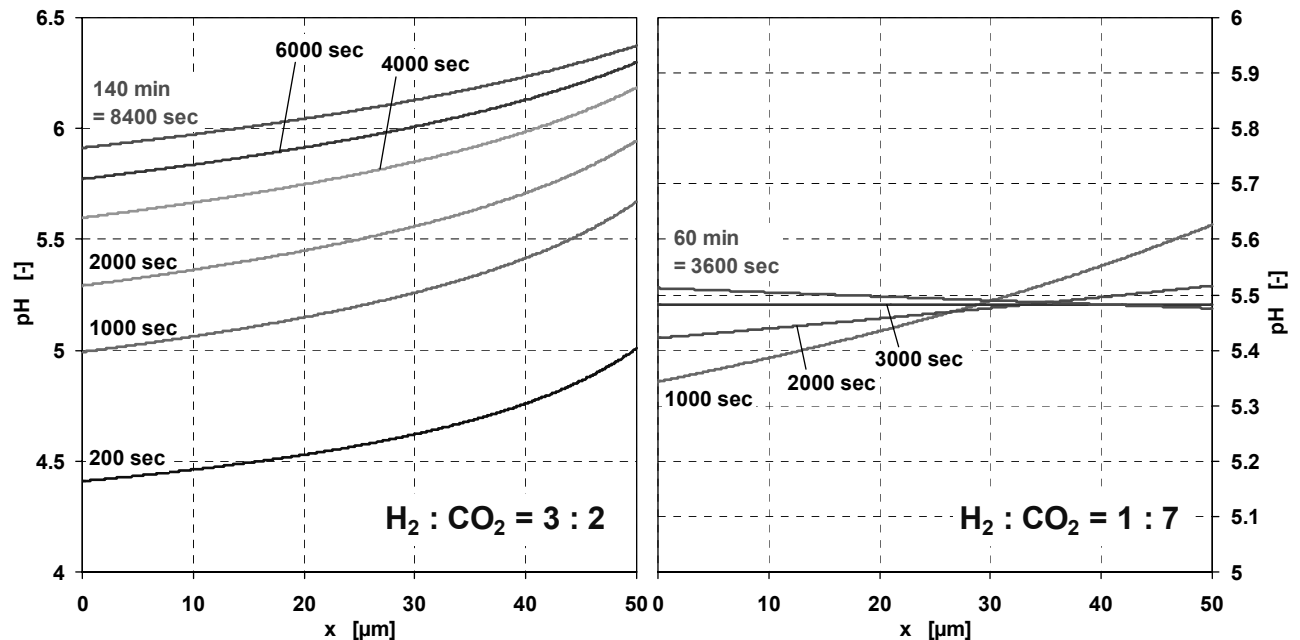


Abbildung 9-28: Berechneter Verlauf des pH-Werts innerhalb der porösen, katalytischen Deckschicht nach unterschiedlichen Reaktionszeiten und für 2 unterschiedliche $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ -Verhältnisse auf der Gasseite der Membran

Mit den abgeschätzten pH-Wert-Profilen in der katalytischen Schicht für die beiden $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ -Verhältnisse lassen sich auch sehr gut die in Abbildung 9-11 gezeigten Verläufe für die Ammoniumselektivitäten erklären. Wegen des ansteigenden pH-Wert-Niveaus in der katalytischen Schicht ergibt sich bei einem $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ -Verhältnis von 3:2 ein Anstieg der Selektivität zu Ammonium mit zunehmenden Umsatz. Dahingegen verläuft die Ammoniumselektivität bei $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 7$ aufgrund des sich während der Reaktion nur wenig ändernden pH-Wert-Niveaus über einen weiten Bereich des Umsatzes relativ konstant.

9.10 Steuerung der Aktivität durch den Gasdruck in der Membran

Die katalytische Aktivität einer mit Palladium beschichteten, asymmetrischen, rohrförmigen Membran kann durch den Druck in der Membran beeinflusst werden. Bei dem folgenden Versuch (Abbildung 9-29) wurde bei einem konstanten $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ -Verhältnis von 3:2 in der Membran der Nitritabbau bei Drücken von 1 bar, 3 bar und 5 bar über Umgebungsdruck untersucht. Es ist zu erkennen, dass die Aktivität der Membran vom Gasdruck abhängt. Zwischen den Messungen bei 1 bar und 5 bar ergibt sich eine deutlich unterschiedliche

Aktivität. Der Unterschied zwischen der Messung bei 3 bar und 5 bar fällt nicht so groß aus. Auffällig ist auch der geringe Unterschied bei den Selektivitäten. Die Selektivitäten zu Ammonium bei 5 bar und bei 3 bar unterscheiden sich kaum. Auch bei 1 bar nähert sich die Selektivität mit der Zeit nahezu an den selben Wert an.

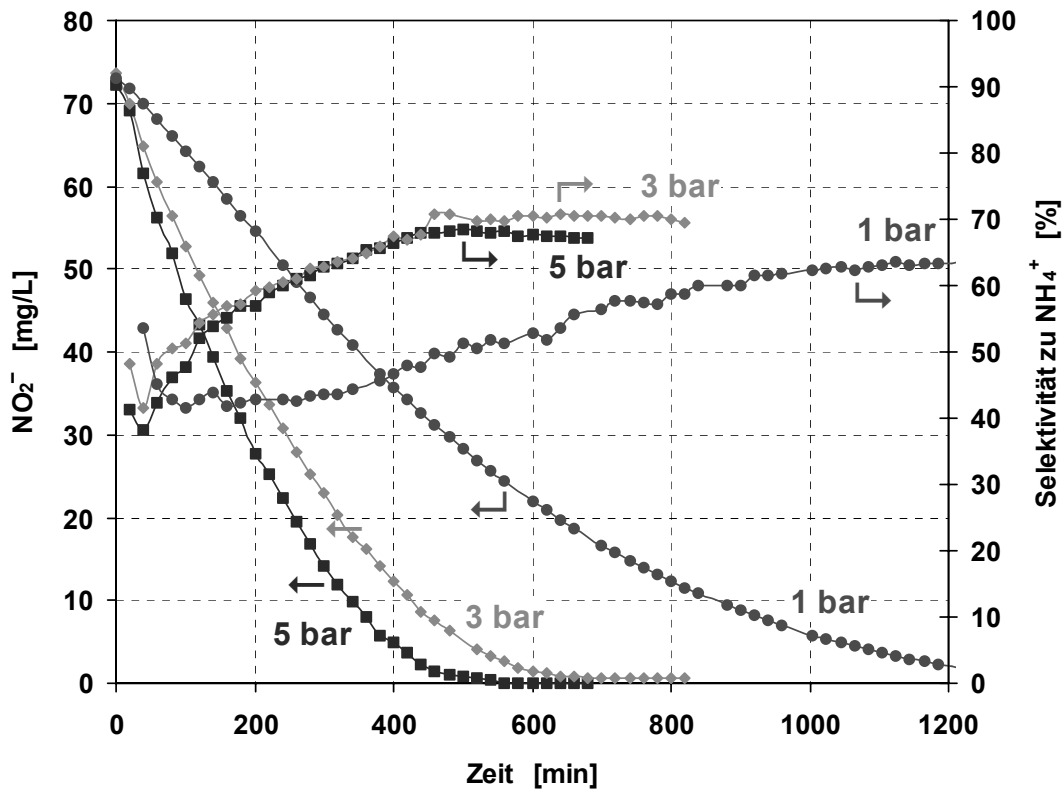


Abbildung 9-29: Steuerung der Aktivität über den Gasdruck in der Membran
(Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, 23.1 mg Pd, $\text{H}_2\text{:CO}_2 = 3\text{:}2$, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Nach Angaben des Herstellers ist die asymmetrische Membran aus verschiedenen Schichten aufgebaut. Bei einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran mit einer 100 nm-Deckschicht sind auf dem Träger (Porendurchmesser: 3 μm) zwei weitere Zwischenschichten vor der eigentlichen Deckschicht aufgebracht. Die beiden Zwischenschichten weisen mittlere Porendurchmesser von 1 μm und 200 nm auf. Mit der Oberflächenspannung von Wasser ($72.7 \cdot 10^{-3}$ N/m bei 20°C) können nach Gleichung 7-2 (Kapitel 7.1) für verschiedene Drücke der korrespondierende Porendurchmesser angegeben werden:

1 bar	→	2.91 μm
3 bar	→	969 nm
5 bar	→	581 nm
10 bar	→	291 nm
15 bar	→	193 nm

Beim angegebenen Druck werden eben die Poren des korrespondierenden Durchmessers freigeblasen. Bei 1 bar ist vermutlich der grobporöse Träger ($3\ \mu\text{m}$) noch nicht vollständig freigeblasen. Für den Stoffübergang des gasförmigen Reaktanden liegt somit ein erhöhter Stofftransportwiderstand vor. Bei 3 bar und 5 bar ist die erste Zwischenschicht (Poren-Ø: $1\ \mu\text{m}$) freigeblasen, jedoch noch nicht die 2. Zwischenschicht mit einem mittleren Porendurchmesser von $200\ \text{nm}$. Der Reaktionsverlauf für diese beiden Drücke ist daher sehr ähnlich.

Zu einem späteren Zeitpunkt wurde mit einer anderen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran (Poren-Ø: $100\ \text{nm}$) untersucht, wie sich der Reaktionsverlauf bei höheren Drücken verhält. Als Drücke wurden 5 bar, 10 bar und 15 bar gewählt. Der pH-Wert wurde durch HCl-Dosierung auf $\text{pH} = 5$ konstant gehalten. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abbildung 9-30 dargestellt.

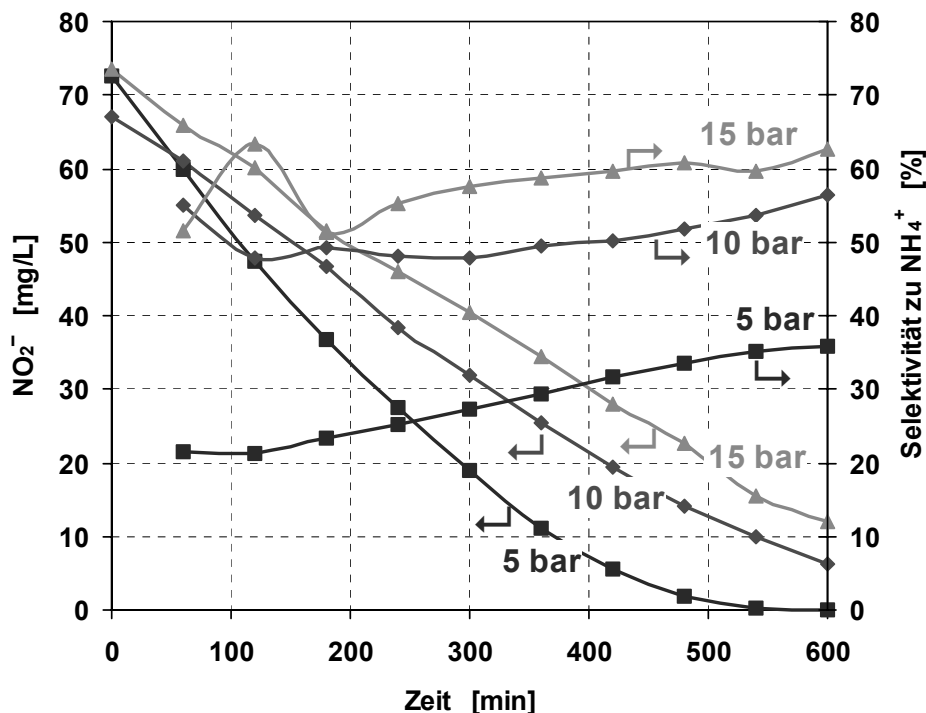


Abbildung 9-30: Nitritreduktion bei höheren Drücken in der Membran
(Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $100\ \text{nm}$, $11\ \text{mg Pd}$, $\text{pH} = 5$ konst., $p_R = p_{\text{Umgebung}}$, $V_R = 750\ \text{mL}$, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Überraschenderweise nimmt hier mit steigendem Druck die Aktivität ab und die Ammoniumbildung zu. Bei dem 5 bar-Versuch zeigte die verwendete Membran nur wenige, kleine Fehlstellen. Bei 10 bar und 15 bar trat an diesen Defekten eine deutlich größere Blasenbildung auf. Die geringere Aktivität bei 10 bar und insbesondere 15 bar kann mit der Verdrängung der Flüssigphase bei diesen Drücken aus der $200\ \text{nm}$ -Zwischenschicht erklärt werden, die dazu führt, dass diese Schicht teilweise mit Gas und nicht mehr vollständig mit Reaktionslösung gefüllt ist. Das in diese Zwischenschicht abgeschiedene Palladium kann dann nicht mehr

vollständig für die Reaktion genutzt werden. ESMA-Untersuchungen haben gezeigt, dass bei diesen Membranen ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm) das Palladium mit der verwendeten CVD-Methode sowohl in die Deckschicht als auch in die 200 nm-Zwischenschicht abgeschieden wird. Die verstärkte Ammoniumbildung bei höheren Drücken kommt möglicherweise durch die Zunahme der H-Spezies an der Katalysatoroberfläche zustande. Dadurch erhöht sich das H/N-Verhältnis am Katalysator und die Ammoniumbildung wird begünstigt.

9.11 Abhängigkeit der Nitritreduktion von der Pd-Clustergröße

Bei der Beschichtung der Membranen mit Palladium ist ein kleiner Durchmesser der Palladiumcluster erwünscht. Je kleiner die Palladium-Clustergröße, desto größer ist die für die Reaktion zur Verfügung stehende Metalloberfläche. Durch eine Behandlung der beschichteten Membranen bei hohen Temperaturen können die Palladiumcluster zusammensintern, wodurch sich die Metalloberfläche verringert. Um diese Überlegung zu überprüfen wurde zunächst eine Messung mit einer mit Palladium beschichteten Membran durchgeführt (CVD-Beschichtung bei 250°C). Anschließend wurde die Membran 20 Stunden lang einer Temperatur von 900°C im Inertgasstrom (He) ausgesetzt. Abbildung 9-31 zeigt die Auswirkung der Temperaturbehandlung auf die katalytische Aktivität der beschichteten Membran.

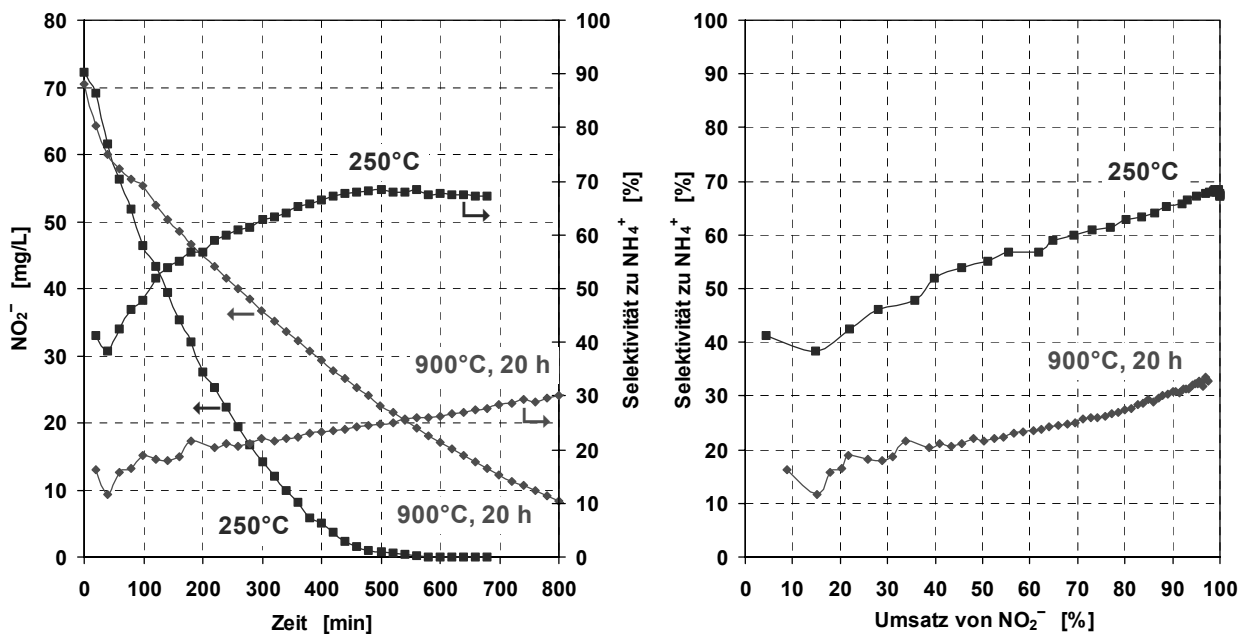


Abbildung 9-31: Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität von der Palladium-Clustergröße
(Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, 23.1 mg Pd, H₂:CO₂ = 3:2, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Die bei der hohen Temperatur behandelte Membran zeigt eine deutlich geringere Aktivität, da hier eine geringe Palladiumoberfläche zur Verfügung steht. Die sich ergebende Palladiumclustergröße wurde in Kapitel 7 u. a. mit CO-Pulschemisorption bestimmt. Durch die Temperaturbehandlung im Inertgasstrom wächst der mittlere Clusterdurchmesser von 10.1 nm auf 18.6 nm an (siehe Tabelle 7-1).

Aus dem Verlauf der Nitritkonzentration für die beiden Versuche kann die spezifische Aktivität berechnet werden. Für die herkömmlich hergestellte Membran (250°C) ergibt sich eine Aktivität von 0.386 mg NO₂⁻/(mg Pd · h), für die bei 900°C behandelte Membran erhält man 0.194 mg NO₂⁻/(mg Pd · h). Bei der CO-Pulschemisorption ist auch die spezifische auf 1 g Palladium bezogene Oberfläche bestimmt worden (250°C: 49.4 m² / g Pd; 900°C: 26.9 m² / g Pd, Tabelle 7-1). Mit der ermittelten spezifischen Aktivität und der spezifischen Oberfläche lässt sich eine auf die Palladiumoberfläche bezogen Nitrit-Abbaurrate bestimmen. Für die bei 250°C beschichtete Membran erhält man 7.81 mg NO₂⁻/(m² Pd · h), für die bei 900°C behandelte Membran ergibt sich ein Wert von 7.21 mg NO₂⁻/(m² Pd · h). Aus diesem Ergebnis lässt sich schließen, dass die Nitrit-Abbauaktivität proportional zur vorhandenen Palladiumoberfläche ist.

Bei der bei 900°C behandelten Membran erhielt man allerdings auch eine geringere Ammoniumbildung. In Abbildung 9-31 (rechts) wird dies vor allem bei der Auftragung der NH₄⁺-Selektivität über dem Nitritumsatz deutlich. Dieser Sachverhalt lässt sich evtl. dadurch erklären, dass bei den zusammengesinterten Palladium-Clustern die zusammenhängende Oberfläche des einzelnen Clusters größer ist als bei den ungesinterten. Dadurch wird möglicherweise die Wahrscheinlichkeit für eine Stickstoff-Paarbildung aus an der Oberfläche adsorbierter N-Spezies erhöht.

9.12 Nitritreduktion im kontinuierlich betriebenen Rührkessel

Abbildung 9-32 zeigt vergleichend den Nitritabbau an einer mit Palladium beschichteten ZrO₂-Membran bei satzweise betriebenem (Batch) und kontinuierlich betriebenem Rührkesselreaktor. Die Niveauregelung beim kontinuierlichen Versuch erfolgte durch den Einbau eines von oben an die Flüssigkeits-Oberfläche heranreichenden Rohres, durch das die Reaktionslösung aus den Reaktor treten konnte. Durch Verschieben dieses Rohres wurde das gewünschte Reaktionsvolumen eingestellt. Wie zu sehen ist, werden für beide Verfahrensvarianten ähnliche Nitritverlaufskurven und ähnliche Selektivitäten erhalten. Die mittlere, hydrodynamische Verweilzeit τ für den kontinuierlichen Prozess ist wie folgt definiert:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (9-27)$$

V_R [mL] Reaktionsvolumen
 \dot{V} [mL/min] volumetrischer Zulauf in den Reaktor

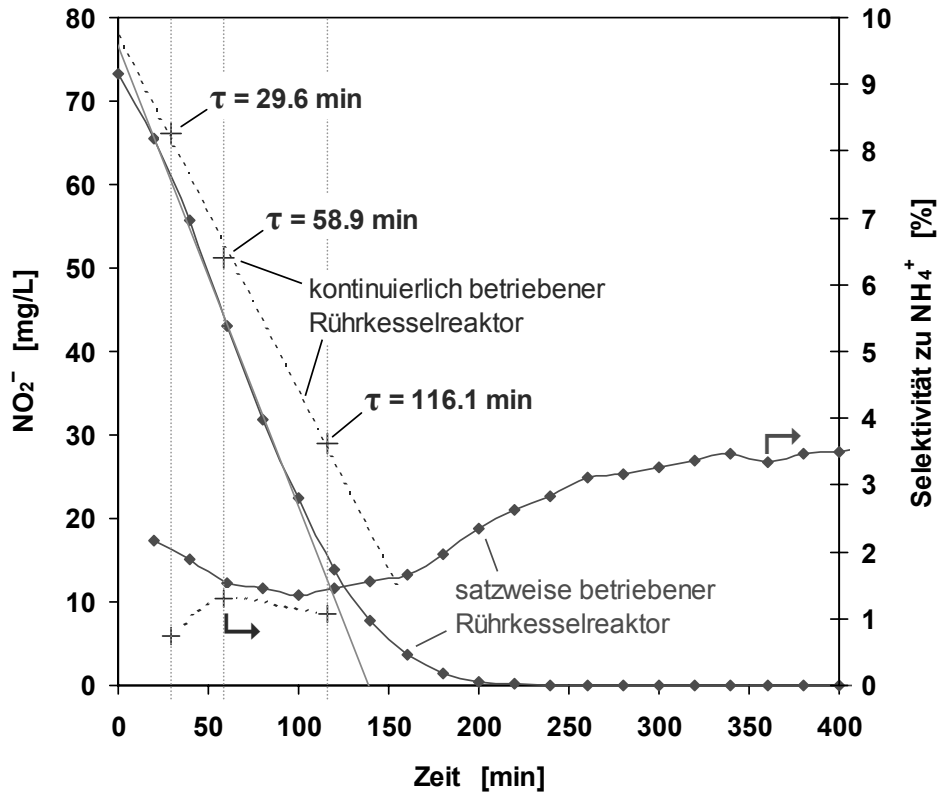


Abbildung 9-32: Vergleich von satzweise und kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor
 (Membran: ZrO_2 110 nm, 18.6 mg Pd, $H_2:CO_2 = 5:70$, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

Beim Batch-Prozess nimmt die Nitritreduktion *bei hohen Konzentrationen* linear mit der Zeit ab, verläuft also unabhängig von der Konzentration, und kann durch ein Zeitgesetz 0. Ordnung beschrieben werden:

$$r_{NO_2^-} = k$$

$$\Rightarrow \frac{dc_{NO_2^-}(t)}{dt} = -k$$

$r_{NO_2^-}$ [mol/(L·sec)] Reaktionsgeschwindigkeit

k [mol/(L·sec)] Geschwindigkeitskonstante

$c_{NO_2^-}(t)$ [mol/L] Nitritkonzentration zum Zeitpunkt t

Für den zeitlichen Verlauf der Nitritkonzentration ergibt sich daher für diesen Bereich:

$$\Rightarrow c_{\text{NO}_2^-}(t) = c_{\text{NO}_2^-}(t=0) - k \cdot t \quad (9-28)$$

Für den kontinuierlich betriebenen Rührkessel gilt folgende Auslegungsbeziehung für die Reaktion $A \rightarrow P$ mit der Reaktionsgeschwindigkeit r_A , wenn keine Änderung des Reaktionsvolumens während der Reaktion stattfindet [146]:

$$\tau = \frac{c_A(t=0) - c_A(t)}{r_A}$$

Für die Nitritreduktion bei hohen Konzentrationen (Reaktionsordnung = 0) ergibt sich damit für den kontinuierlich betriebenen Rührkessel:

$$\tau = \frac{c_{\text{NO}_2^-}(t=0) - c_{\text{NO}_2^-}(t)}{k}$$

$$\Rightarrow c_{\text{NO}_2^-}(t) = c_{\text{NO}_2^-}(t=0) - k \cdot \tau \quad (9-29)$$

Bei einer Reaktion 0. Ordnung ergibt sich somit für den Batch-Prozess sowie für den kontinuierlich betriebenen Rührkessel der gleiche zeitliche Konzentrationsverlauf (vergleiche Gl. 9-28 und Gl. 9-29). Bei einer Reaktionsordnung größer Null sind die Reaktionsgeschwindigkeiten im kontinuierlich betriebenen Rührkessel geringer als im Batch-Versuch, da der Zulauf beim Eintritt in den Reaktor unmittelbar auf Endkonzentration vermischt wird. Für eine Verweilzeit von $\tau = 116.1$ min weicht der erhaltene Wert für die Nitritkonzentration bereits deutlich von dem Wert des Batch-Versuchs ab, da in diesem Konzentrationsbereich der Nitritabbau eine zunehmende Abhängigkeit von der Nitritkonzentration aufweist.

9.13 Änderung der katalytischen Aktivität bei längerer Betriebszeit

Die verwendeten, mit Palladium beschichteten, katalytischen Membranen zeigen unter Laborbedingungen, bei Verwendung von mit Nitrit versetztem Reinstwasser als Reaktionslösung, keine Desaktivierung. Abbildung 9-33 zeigt die katalytische Aktivität einer neu hergestellten Membran und vergleicht sie mit der Aktivität derselben Membran, nachdem diese 4 Wochen lang jeden Tag für die Nitritreduktion eingesetzt wurde. Zwischen den beiden Messungen ist nur ein geringer Unterschied festzustellen. Für die häufig benutzte Membran ergibt sich sogar eine geringfügig größere Aktivität und eine etwas geringere Ammoniumbildung.

Reines Palladium kann bei gewöhnlichen Temperaturen unter Ausweitung seines Kristallgitters das mehrere tausendfache seines Volumens an H_2 aufnehmen [145]. Dadurch kann es zur Versprödung des Materials und zur Porenbildung kommen. Bei dichten Palladiummembran, die zur Wasserstoffabtrennung eingesetzt werden, ist dies ein unerwünschter Effekt, weshalb bei diesen das Palladium häufig mit anderen stabilisierenden Metallen wie Silber oder Kupfer legiert wird [202]. Im Fall von feinverteilten Palladium-Clustern könnte die Versprödung und Porenbildung zu einer Vergrößerung der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Palladiumoberfläche führen.

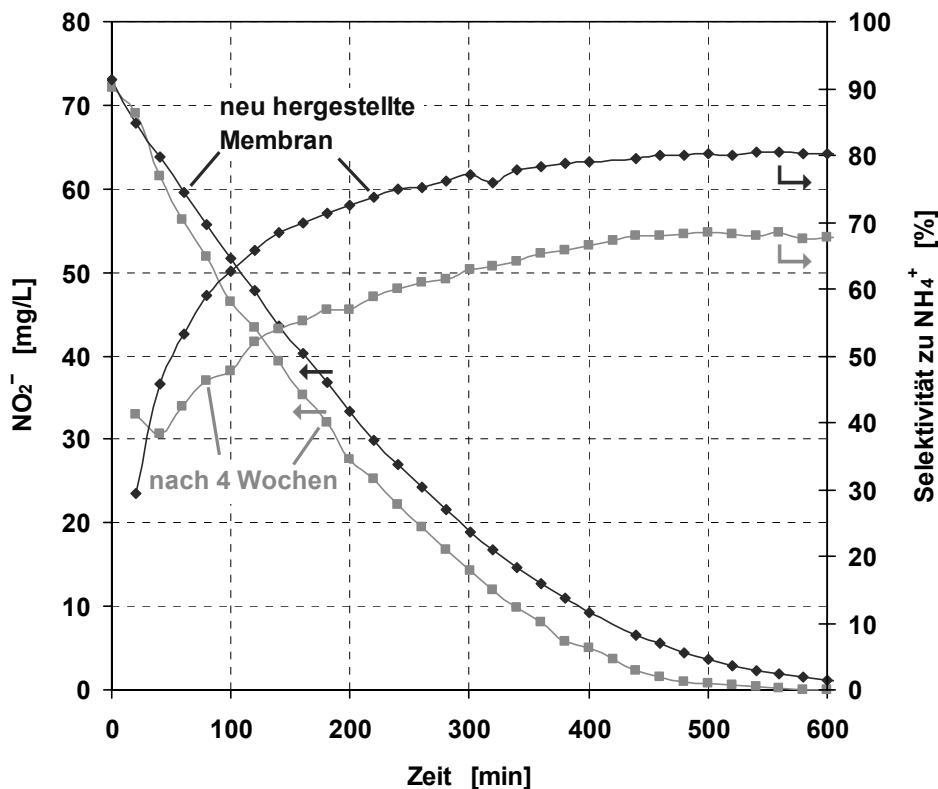


Abbildung 9-33: Veränderung der katalytischen Aktivität und der Selektivität unter Laborbedingungen bei längerer Betriebsdauer
(Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 110 nm, 23.1 mg Pd, $H_2:CO_2 = 3:2$, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umgebung}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

9.14 Nitritreduktion mit "realem" Wasser

Im Folgenden soll das Verhalten der hergestellten Membranen diskutiert werden, wenn anstatt des sonst verwendeten hochreinen, nahezu ionenfreien Wassers, normales Trinkwasser aus der Wasserleitung mit Natriumnitrit versetzt und als Reaktionslösung verwendet wird. Dazu wurde einmal Reinstwasser mit Natriumnitrit und einmal Leitungswasser mit Natriumnitrit versetzt. Beide Messungen erfolgten mit der selben Membran ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, 20.5 mg Pd)

und bei einem H_2 - CO_2 -Verhältnis von 3:2. Abbildung 9-34 zeigt vergleichend die Ergebnisse für beide Messungen. Das Nitrit wird in beiden Fällen etwa gleich schnell abgebaut. Allerdings wird eine sehr unterschiedliche Selektivität erhalten. Mit Leitungswasser als Lösungsmittel wird bedeutend mehr Ammonium erzeugt. Gleichzeitig unterscheiden sich auch die pH-Werte in beiden Fällen. Mit Reinstwasser kann das physikalisch gelöste CO_2 und die daraus entstehende Kohlensäure die Reaktionslösung während der Reaktion bei einem pH-Wert von etwa 6 halten. Mit Leitungswasser liegt der pH-Wert im Reaktionsvolumen während der Reaktion deutlich höher. Ein Begründung für den höheren pH-Wert und die erhöhte Ammoniumbildung bei Leitungswasser ist, dass sich im Leitungswasser Hydrogencarbonat- und Carbonationen befinden. Diese stehen im Gleichgewicht mit der Kohlensäure und verschlechtern so die Pufferwirkung des gelösten Kohlendioxids, der pH-Wert verläuft dadurch auf einem höheren Niveau.

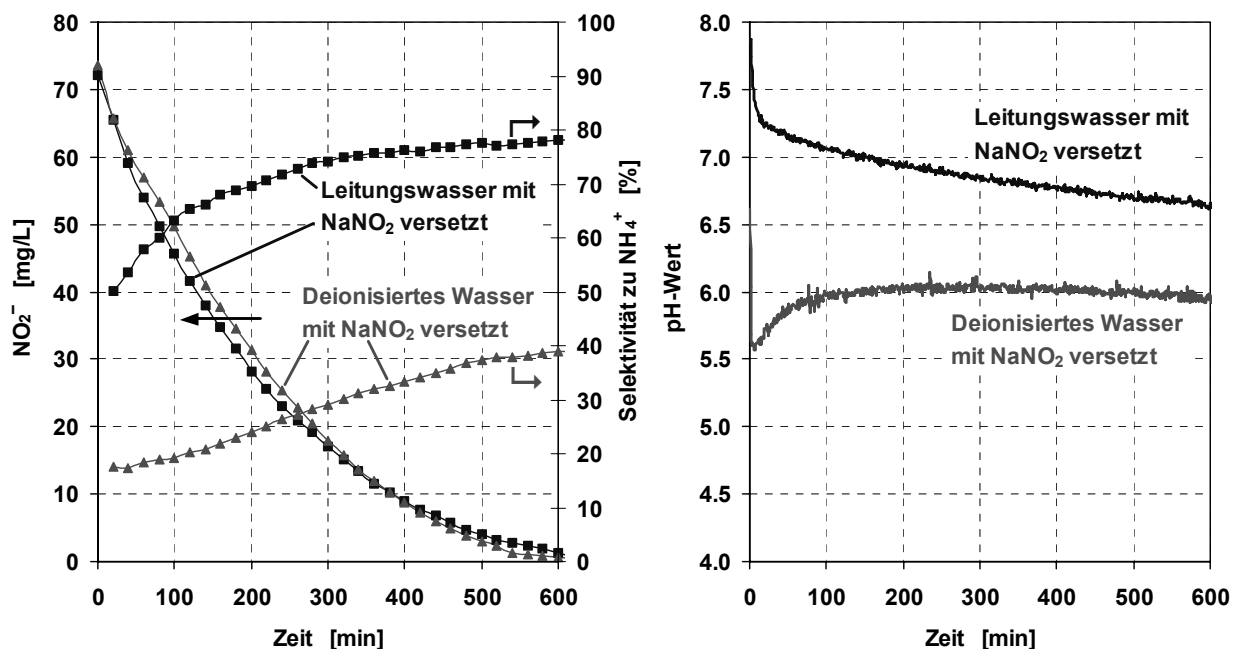


Abbildung 9-34: Nitritabbau – Vergleich Reinstwasser und Realwasser

(Membran: α - Al_2O_3 100 nm, 20.5 mg Pd, $H_2:CO_2 = 3:2$, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

Wird reines Kohlendioxid ohne Reaktion über die Membran in hochreines Wasser dosiert, verläuft der pH-Wert nach etwa 50-100 Minuten bei $pH \approx 4$. Für das Gleichgewicht $H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ lässt sich auch mit Hilfe des pK_S -Wertes (= 6.52) und dem Massenwirkungsgesetz für eine CO_2 -Sättigungskonzentration von 39.29 mmol/L bei $20^\circ C$ ein resultierender pH-Wert von $pH = 3.96$ berechnen. Bei Dosierung von reinem CO_2 in Leitungswasser erhält man nach Erreichen der CO_2 -Sättigung einen pH-Wert von etwa 5.4. Damit kann für die Ausgangskonzentration der HCO_3^- -Ionen im Leitungswasser ein theoretischer Wert von 2.98 mmol/L berechnet werden. Allerdings können auch andere Ionen im Wasser den pH-Wert beeinflussen.

Daraufhin wurde noch einmal ein ähnliches Experiment durchgeführt, bei dem statt einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran eine Membran aus Zirkonoxid verwendet wurde. Das Verhältnis von H_2 zu CO_2 betrug in diesem Fall 5:70 (=1:14), d. h. der Anteil des Kohlendioxids war deutlich höher. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 9-35 dargestellt. Die ZrO_2 -Membran ist unter diesen Bedingungen im Vergleich zur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran bedeutend aktiver und zeigt auch eine wesentlich geringere Ammoniumbildung. Vergleicht man nun die beiden Messungen für Reinstwasser und Leitungswasser, so sind die Unterschiede nur gering. Bei Verwendung von Reinstwasser erhält man wie zuvor ein niedrigeres pH-Niveau und die NH_4^+ -Selektivität ist geringer, allerdings sind die Unterschiede im Vergleich zur Messung zuvor relativ gering. Bei einer ZrO_2 -Membran und vor allem bei hohem CO_2 -Anteil macht es also kaum einen Unterschied, ob Nitrit aus Reinstwasser oder realem Leitungs- bzw. Grundwasser abgebaut wird.

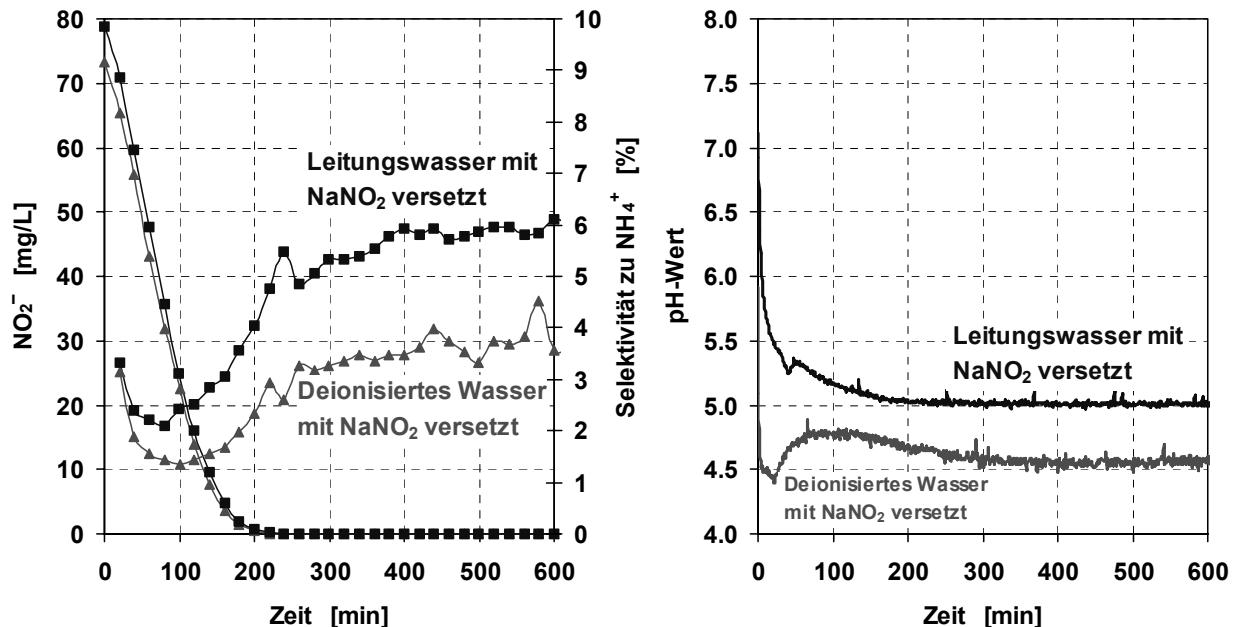


Abbildung 9-35: Nitritabbau an einer ZrO_2 -Membran bei hohem CO_2 -Anteil in der Membran – Vergleich Reinstwasser und Leitungswasser
(Membran: ZrO_2 110 nm, 18.6 mg Pd, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 5:70$, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

9.15 Abbau der Zwischenprodukte NO und N_2O

Nach dem im Kapitel 4.5.1 vorgeschlagenem Reaktionsmechanismus nehmen Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffmonoxid (N_2O , Lachgas) als Zwischenprodukte an der Reduktion von Nitrat und Nitrit zu Stickstoff bzw. Ammonium teil.

Wie in Abbildung 9-36 zu erkennen ist, kann während der katalytischen Nitritreduktion N₂O in der Gasphase oberhalb der Reaktionsflüssigkeit nachgewiesen werden. Die Analyse erfolgte mit einem Mikro-Gaschromatograph und mit Helium als internen Standard. Selbst nach vollständigem NO₂⁻-Abbau steigt die N₂O-Konzentration in der Gasphase weiter an und nimmt nach Erreichen einer Maximalkonzentration wieder ab. Die N₂-Konzentration in der Gasphase nimmt bis zum vollständigen N₂O-Abbau zu.

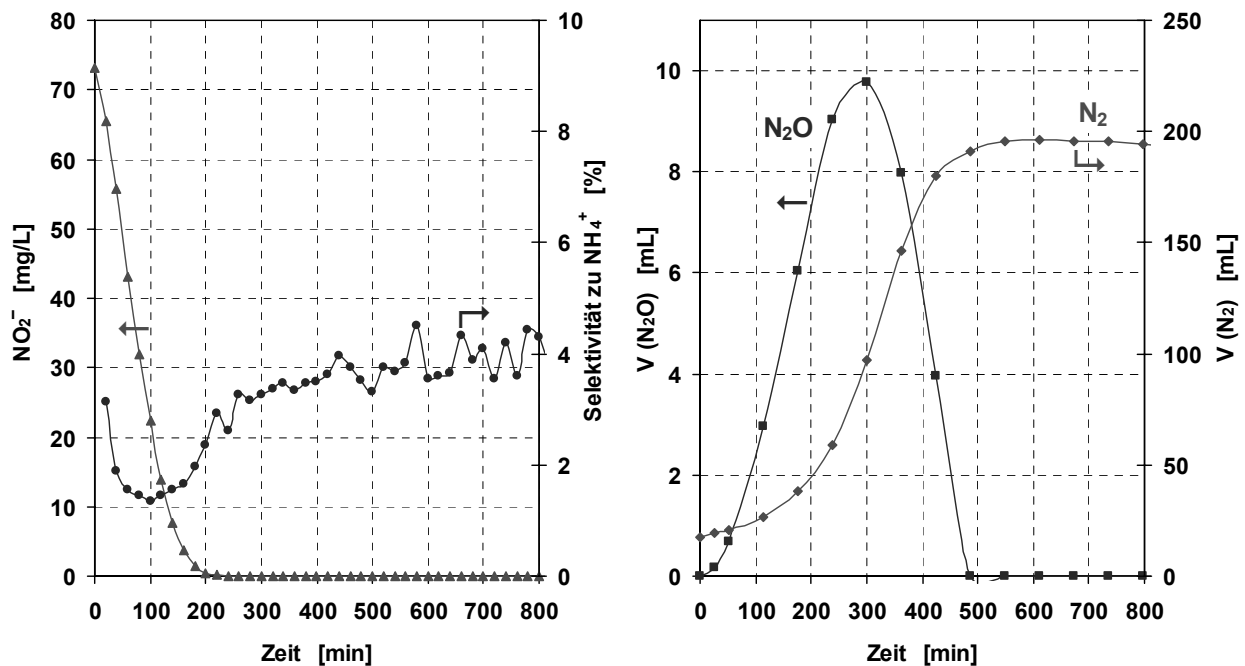
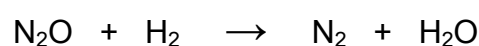


Abbildung 9-36: Lachgasbildung während der katalytischen Nitritreduktion
(Membran: ZrO₂ 110 nm, 18.6 mg Pd, $p_M = 5$ bar, H₂:CO₂ = 5:70, $p_R = p_{Umg}$, V_R = 750 mL, T_R = 20°C)

In einem weiteren Versuch (siehe Abbildung 9-37) wurde Lachgas in deionisiertem Wasser gelöst und durch Dosierung von Wasserstoff in die mit Palladium beschichtete Membran der Abbau von N₂O gestartet. Die Reduktion von Distickstoffmonoxid lieferte kein Ammonium, sondern nur Stickstoff, da dort das Stickstoffmolekül N₂ schon vorgebildet vorliegt und bei der Reduktion nur das Sauerstoffatom aus dem N₂O entfernt werden muss. Der pH-Wert ändert sich während der Reaktion nicht. Für den Abbau von Lachgas kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



N₂O weist eine sehr hohe Löslichkeit in Wasser von etwa 1310 mg/L (20°C, 1 bar) bzw. 29.8 mmol/L auf [147]. Der größte Anteil des Lachgases liegt während der Reaktion also in Wasser gelöst vor. Die N₂-Löslichkeit beträgt dahingegen nur etwa 0.57 mmol/L. Dies erklärt

auch die größere N_2 -Zunahme in der Gasphase im Vergleich zur N_2O -Abnahme (Abbildung 9-37).

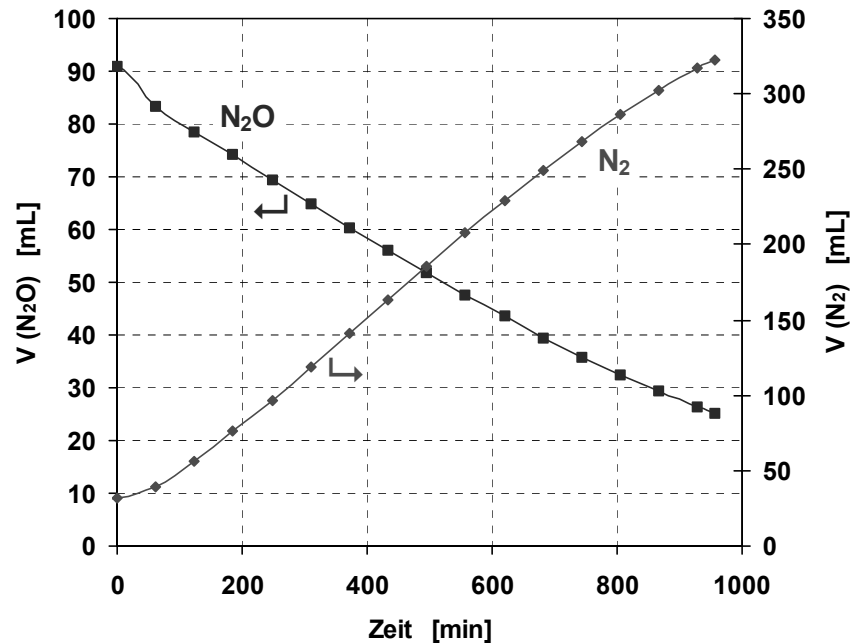
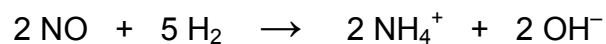
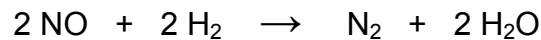


Abbildung 9-37: Katalytische Reduktion von N_2O in Wasser
 (Membran: ZrO_2 110 nm, 18.6 mg Pd, $p_M = 5$ bar H_2 , $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

An der selben Membran wurde auch der Abbau von Stickstoffmonoxid untersucht (siehe Abbildung 9-38). Die Messung der NO-Konzentration erfolgte mit einer gassensitiven Elektrode in der Flüssigphase. NO kann sowohl zu Stickstoff als auch zu Ammonium reduziert werden.



Die NH_4^+ -Konzentration in der Flüssigphase steigt folglich mit der Zeit an. Entsprechend der formulierten Reaktionsgleichung werden bei der Reduktion von Stickstoffmonoxid zu Ammonium Hydroxidionen gebildet, wodurch es zu einem pH-Wert-Anstieg während der Reaktion kommt. Aus der Anfangskonzentration des Stickstoffmonoxids und der Ammonium-Endkonzentration kann eine NH_4^+ -Selektivität von 8.3 % berechnet werden.

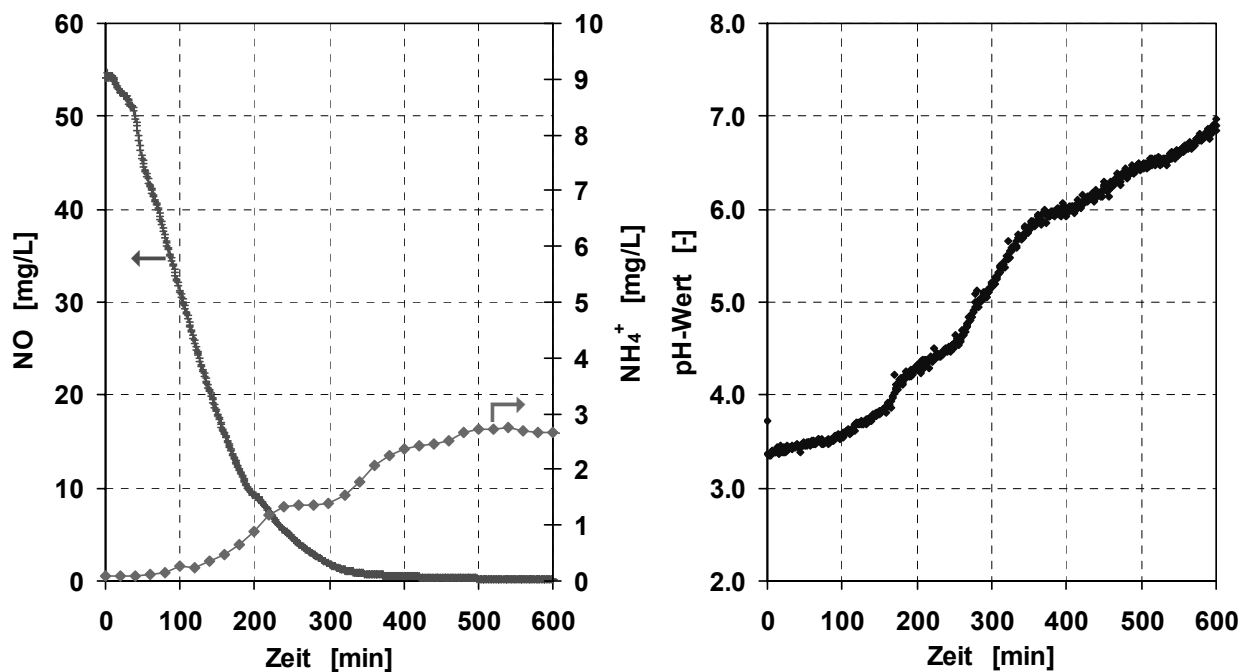


Abbildung 9-38: Reduktion von NO in Wasser an einer katalytischen Membran
 (Membran: ZrO₂ 110 nm, 18.6 mg Pd, $p_M = 5 \text{ bar H}_2$, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750 \text{ mL}$, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Die erhaltenen Ergebnisse für den NO- und N₂O-Abbau bekräftigen die Richtigkeit des vorgeschlagenen Reaktionsschemas (Abbildung 4-1, Kapitel 4.5.1).

9.16 Rückoxidation von Nitrit bzw. Ammonium zu Nitrat

Weiterhin wurde untersucht, inwieweit die mittels CVD bzw. CVD/CSR hergestellten katalytischen Membranen mit Palladium bzw. Palladium/Zinn als Aktivkomponenten eine Oxidation geringer Mengen von Nitrit und Ammonium zurück zum Nitrat durch Zufuhr von Luft oder von reinem Sauerstoff anstelle vom Wasserstoff zulassen. Dies würde eine einfache Möglichkeit darstellen, um leicht erhöhte Konzentrationen von Nitrit und Ammonium in einem nachgeschalteten Behandlungsschritt unter die jeweils geltenden Grenzwerte zu reduzieren.

Die Versuche wurden bei 20°C und einem Gasdruck in der Membran von 5 bar über Reaktordruck durchgeführt, wobei eine Lösung mit 70 mg/L Nitrit und 30 mg/L Ammonium vorgelegt wurde. Über eine Dauer von 20 Stunden zeigte sich jedoch keine merkliche Umsetzung, weder von Nitrit noch von Ammonium.

Die katalytische Oxidation von Ammonium bzw. Ammoniak findet laut Literaturangaben [148] erst bei höheren Temperaturen mit merklicher Geschwindigkeit statt. So ermöglichen Oxidationskatalysatoren wie $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ und $\text{CoO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen von 263°C bei einem Druck von 10 bar und einer Ammoniumanfangskonzentration von 1 g/L innerhalb einer Reaktionszeit von 60 min einen Umsatz von 20-50 %.

10 Durchströmter, mikrostrukturierter Membrankatalysator

10.1 Besonderheiten und Vorteile des *Forced Through Flow*-Konzepts

In Kapitel 9.9 wurde ausführlich erläutert, dass es bei der katalytischen Nitritreduktion mit dem katalytischen Diffusor zur Ausbildung von nur geringen Konzentrationsgradienten in der katalytischen Schicht kommt. Allerdings führt ein starker, lokaler Anstieg des pH-Wertes zu einer niedrigen Aktivität und einer hohen Ammoniumbildung. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 10-1 (links) dargestellt.

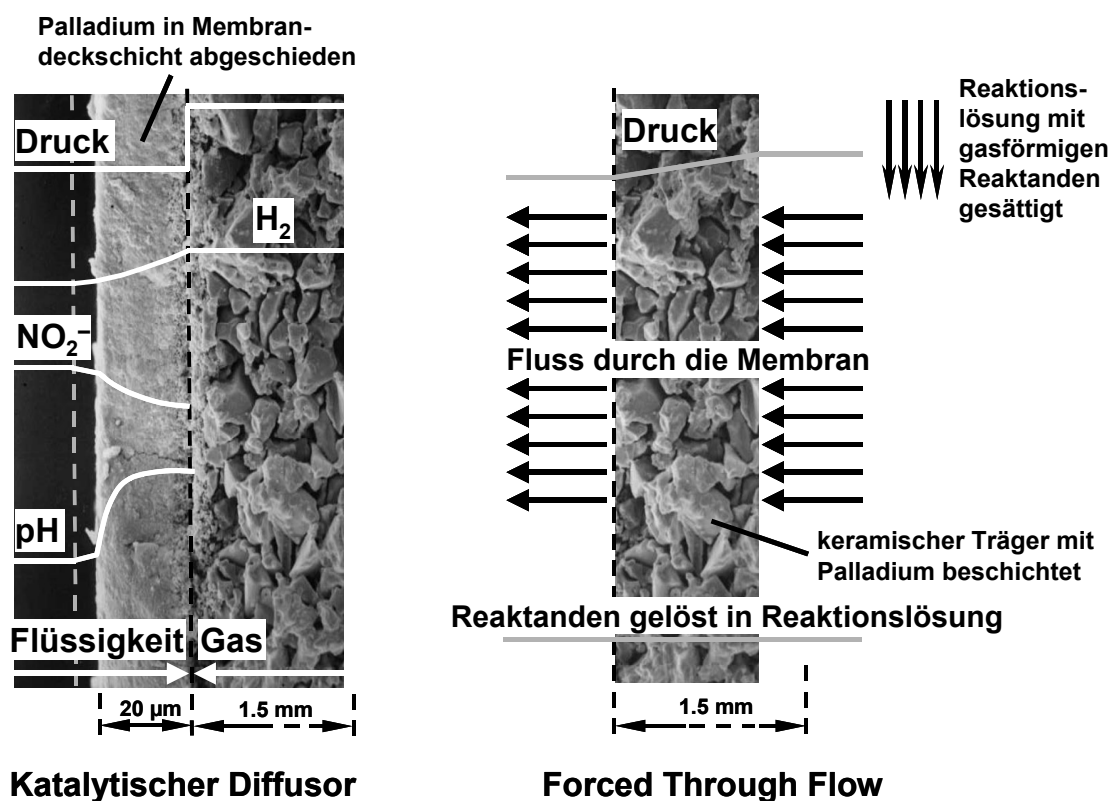


Abbildung 10-1: Arbeitsprinzip und Konzentrations- und Druckverlauf beim katalytischen Diffusor (links) und beim durchströmten, mikrostrukturierten Membrankatalysator (rechts)

Eine Möglichkeit, Konzentrationsgradienten und einen pH-Wert-Anstieg in der katalytischen Schicht zu eliminieren, besteht darin, die Reaktionslösung mit den gelösten Reaktanden mit genügend hoher Geschwindigkeit durch einen porösen, mit Palladium beschichteten, keramischen Träger zu pumpen (siehe Abbildung 10-1, rechts). Dieses Konzept soll hier als

durchströmter, mikrostrukturierter Membrankatalysator oder als *Forced Through Flow*-Konzept bezeichnet werden. Es stellt eine weitere Möglichkeit dar, keramische Membranen für heterogen katalysierte Flüssigphasenreaktionen einzusetzen.

Für den durchströmten, mikrostrukturierten Membrankatalysator (Forced Through Flow) ergeben sich folgende Vorteile:

- ⇒ Der Katalysator ist wie beim katalytischen Diffusor fixiert (im Gegensatz zu Pulverkatalysatoren), es gibt keine Abtrenn- oder Rückhalteproblematik.
- ⇒ Es sind sehr kurze Kontaktzeiten am Katalysator realisierbar.
- ⇒ Film- und Porendiffusion können eliminiert werden, wodurch die Ausbildung von Konzentrationsgradienten in der porösen Struktur des Katalysators verhindert wird.
- ⇒ Durch die erzwungene Strömung ist eine Ausnutzung der gesamten Katalysatoroberfläche möglich, der gesamte Katalysator nimmt an der Reaktion teil (bei pelletförmigen Katalysatoren im Millimetermaßstab wird häufig nur der äußere Bereich des Pellets genutzt, da die Edukte nicht bis ins Innere des porösen Katalysators vordringen).
- ⇒ Der mit katalytisch aktivem Metall beschichtete keramische Träger stellt im Prinzip einen Mikroreaktor mit sehr kleinen Kanaldurchmessern und dadurch hoher Kontaktfläche dar.
- ⇒ Aufgrund der verwinkelten Struktur in der katalytischen Schicht kommt es zu einem effektiven Kontakt zwischen den Reaktanden, die im Reaktionsgemisch gelöst sind, und dem festen Katalysator an den Porenwänden; die Wahrscheinlichkeit, dass die Edukte auf die Katalysatoroberfläche treffen, ist daher höher (in einem Mikroreaktor oder monolithischen Katalysator liegt laminare Strömung in den geraden Kanälen vor, die Reaktanden im Kern der Strömung können nur durch Diffusion an die mit den katalytischen Komponenten beschichtete Wand gelangen).

Erste Versuche haben gezeigt, dass eine typische keramische Membran, z. B. mit einer Deckschicht aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Poren im Bereich von 100 nm, wie sie sonst üblicherweise verwendet wurde, für das *Forced Through Flow*-Konzept nicht geeignet ist. Der Druckverlust beim Durchgang durch die feinporöse Schicht ist so hoch, dass nur geringe Flüsse durch die Membran erreicht werden können. Zudem zeigte sich, dass eine solche Membran oder auch ein grobporöser, symmetrischer Träger sehr leicht verstopfen, wenn die Reaktionslösung von innen nach außen durch den keramischen Träger gepumpt wird (siehe Abbildung 10-2). Der keramische Träger wirkt dann wie ein Filter. Kleinste in der Reaktionslösung vorhandene

Partikel scheiden sich auf der Trägeroberfläche ab. Der Druckverlust steigt mit der Zeit an und der Fluss sinkt, bis schließlich kein Fluss mehr durch die Membran möglich ist. Abbildung 10-2 (rechts) zeigt mehrere grobporöse Träger (Porendurchmesser: $3\ \mu\text{m}$), deren Poren durch unterschiedliche Materialablagerungen zugesetzt sind.

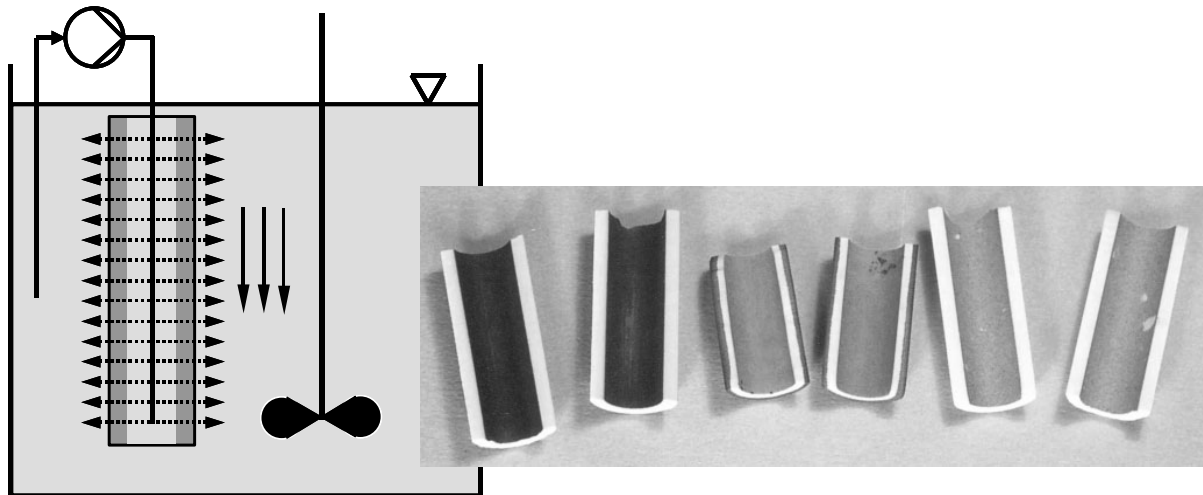


Abbildung 10-2: Verstopfung keramischer Träger bei Durchströmung von innen nach außen (Photographie zeigt verschiedene verstopfte Träger. Links: Zu Anfang wurde eine ältere Zahnradpumpe verwendet, die Verunreinigungen aufwies. Mitte: Ein aus unedlem Metall bestehendes Rotameter zeigte starke Korrosion durch den Kontakt mit der Nitritlösung, Rostpartikel wurden auf dem Träger abgeschieden. Rechts: Auch bei Ausschluss aller vermeintlicher Partikelquellen erfolgt nach wenigen Stunden ein Verstopfen der Poren des keramischen Trägers.)

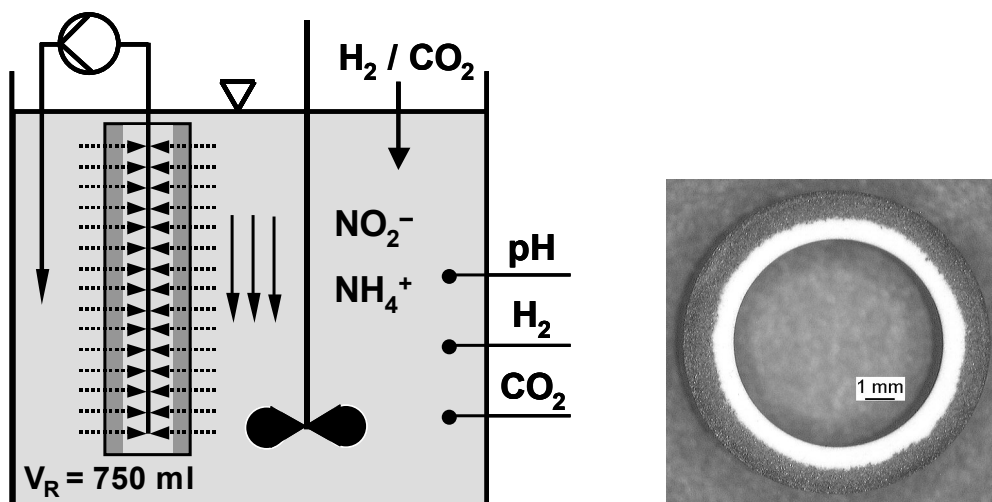


Abbildung 10-3: Vermeiden der Porenverblockung bei Durchströmung des Trägers von außen nach innen und bei ausreichender Überströmung der äußeren Membranoberfläche (Rechts: Mit Palladium beschichteter $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger im Querschnitt, Poren- \O : $3\ \mu\text{m}$)

Wird jedoch ein symmetrischer, mit Palladium beschichteter keramischer Träger mit Poren im Bereich von 3 μm anstatt einer herkömmlichen Membran mit Deckschicht verwendet, und wird das Reaktionsgemisch von außen nach innen „gesaugt“, bei gleichzeitiger Gewährleistung einer genügend hohen Überströmung auf der Außenseite (Retentatseite), so kann ein hoher Fluss über längere Zeit aufrecht erhalten werden. Das entsprechende Verfahrensschema sowie ein mit Palladium beschichteter keramischer Träger sind in Abbildung 10-3 dargestellt. Die Abscheidung des Palladiums im Träger erfolgte entsprechend der in Kapitel 6.2.3 beschriebenen CVD-Methode.

Es bleibt anzumerken, dass das in Abbildung 10-3 gezeigte Verfahrensschema für Laboruntersuchungen gut geeignet, allerdings noch nicht optimal ist. Das Reaktionsgemisch wird hier von einer Zahnradpumpe (Ismatec MS-Z mit Pumpenkopf 181, Zahnradmaterial: Graphit) durch die Membran gesaugt. Mit zunehmendem Fluss durch die Membran steigt der Druckverlust an. Mit der Zahnradpumpe kann jedoch nur ein geringer Unterdruck erzeugt werden. Aus diesem Grund war nur ein maximaler Fluss von etwa 150 mL/min durch den keramischen Träger realisierbar. Ein Aufbau, bei dem die Druckseite der Pumpe genutzt und gleichzeitig eine Membranverstopfung durch ausreichende Überströmung der Retentatseite verhindert wird, würde höhere Flüsse durch die Membran ermöglichen.

10.2 Nitritreduktion – *Forced Through Flow* und *katalytischer Diffusor* im Vergleich

Abbildung 10-4 zeigt das *Forced Through Flow*-Verhalten eines mit Palladium beschichteten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers (mittlerer Poren- \O : 3 μm) für die katalytische Nitritreduktion bei unterschiedlichen Flüssen durch die Membran. An den Wänden des grobporösen Trägers sind mit der entwickelten CVD-Methode zuvor 18.6 mg Palladium abgeschieden worden. Die Nitritlösung im Reaktor wurde über eine Sintermetallfritte bei Umgebungsdruck mit Wasserstoff und Kohlendioxid im Verhältnis 3:2 gesättigt. Wie in Abbildung 10-4 zu sehen ist, sind Aktivität und Selektivität vom Volumenstrom durch die Membran abhängig. Bei einem sehr niedrigem Fluss durch die Membran (15 mL/min) ist die Katalysatoraktivität nicht besonders hoch. Mit höherem Volumenstrom nimmt die Abbaugeschwindigkeit zu. Dann erreicht man jedoch einen Bereich, bei dem eine weitere Erhöhung des Flusses die Aktivität nicht mehr entscheidend verändert. So wird beim Übergang des Volumenstroms durch den keramischen Träger von 68 mL/min auf 145 mL/min nur noch ein geringfügig schnellerer Nitritabbau beobachtet. Die Ammoniumbildung ist ebenfalls vom Volumenstrom abhängig. Je kürzer die Kontaktzeit am Katalysator pro Durchgang ist, desto weniger Ammonium wird gebildet. Für den Versuch mit einer Durchflussrate von 145 mL/min lässt sich eine Nitrit-Abbauaktivität von 2.9 mg $\text{NO}_2^-/(\text{mg Pd} \cdot \text{h})$ berechnen. Dies stellt mit Abstand die höchste, in dieser Arbeit gemessene Abbaurate dar.

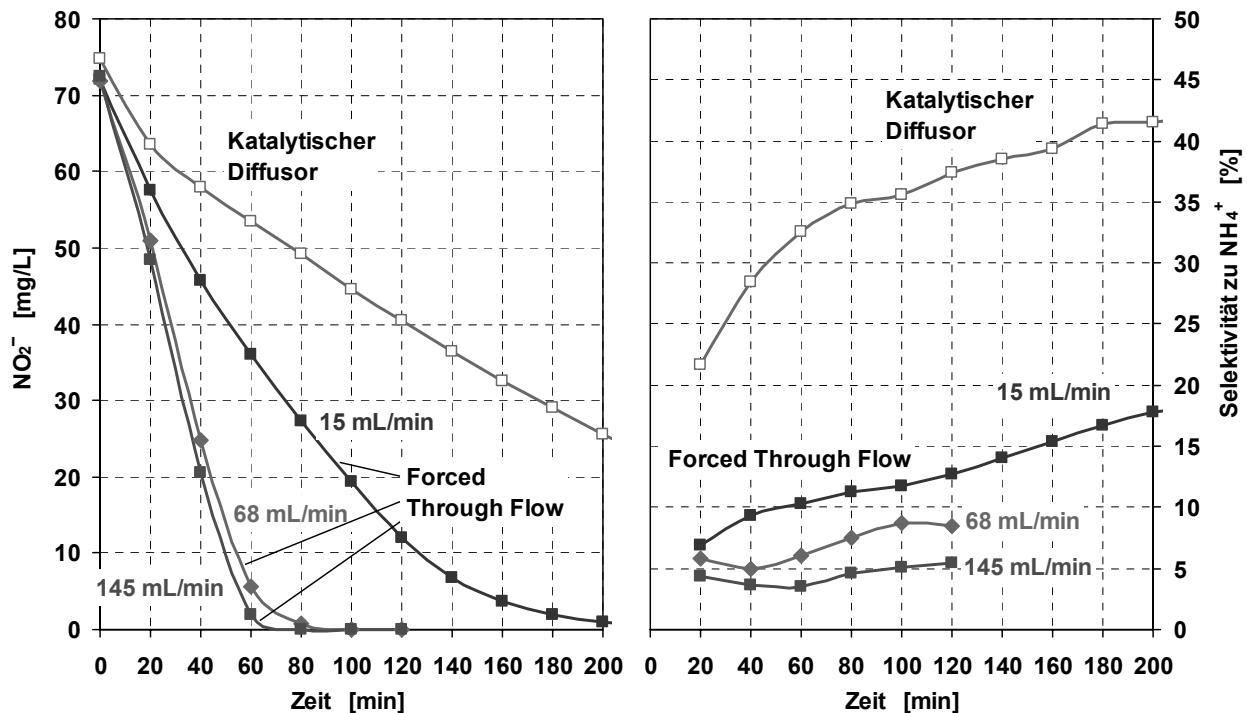


Abbildung 10-4: Nitritreduktion – Forced Through Flow und katalytischer Diffusor im Vergleich
Forced Through Flow: Symmetrischer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger, Poren- \AA : 3 μm , 18.6 mg Pd, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:2$ über Sintermetallfritte direkt in Reaktionslösung dosiert, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750 \text{ mL}$, $T_R = 20^\circ\text{C}$
Katalytischer Diffusor: Asymmetrische Membran mit ZrO_2 -Deckschicht (Poren- \AA : 110 nm), 18.6 mg Pd, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:2$ in Membran, $p_M = 5 \text{ bar}$, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750 \text{ mL}$, $T_R = 20^\circ\text{C}$

Zum Vergleich ist in Abbildung 10-4 auch der Abbau von Nitrit an einer Diffusor-Membran mit einer ZrO_2 -Deckschicht dargestellt, die ebenfalls zuvor mit 18.6 mg Palladium beschichtet worden ist. In die Membran wurde Wasserstoff und Kohlendioxid im Verhältnis $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:2$ unter einem Überdruck von 5 bar dosiert.

Für einen Durchfluss von 145 mL/min, einer offenen Porosität des keramische Trägers von etwa $\varepsilon = 0.35$ und den Abmessungen des Trägers (Außendurchmesser: 10 mm, Innendurchmesser: 7 mm, Länge: $\sim 9.6 \text{ cm}$) lässt sich pro Durchgang eine mittlere Verweilzeit der Reaktionslösung in der katalytischen Schicht von 0.56 Sekunden berechnen. Für den katalytischen Diffusor kann die Verweilzeit von Nitrit in der katalytischen Schicht mit Hilfe der Einstein-Beziehung [149] abgeschätzt werden:

$$\langle x^2 \rangle = 2 \cdot D_{\text{eff}} \cdot t \quad (10-1)$$

$$\begin{array}{ll} \langle x^2 \rangle & [\text{m}^2] \quad \text{mittlere, quadratische Wegstrecke} \\ t & [\text{sec}] \quad \text{Diffusionszeit} \end{array}$$

Nimmt man eine Dicke von 30 μm für die mit Reaktionslösung gefüllte und mit Palladium beschichtete Deckschicht an und stellt man sich ein Nitrit-Ion vor, das von der äußeren Membranoberfläche durch Diffusion durch die Deckschicht und zurück in die Reaktionslösung wandert, ergibt sich mit dem in Kapitel 9.8 bestimmten, effektiven Diffusionskoeffizienten für Nitrit eine Diffusionszeit von:

$$t = \frac{\langle x^2 \rangle}{2 \cdot D_{\text{eff}}} = \frac{(2 \cdot 30 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2}{2 \cdot 1.37 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}}} = 13.1 \text{ sec}$$

Die Ergebnisse machen deutlich, dass sich beim durchströmten Membrankatalysator aufgrund der deutlich kürzeren Kontaktzeit am Katalysator pro Durchgang eine Ausbildung von Konzentrationsgradienten in der katalytischen Schicht bzw. eine Stofftransportlimitierung durch Poren- und Filmdiffusion wirksam verhindern lässt. Da somit auch ein pH-Wert-Anstieg in der katalytischen Schicht verhindert wird, ergibt sich eine höhere Abbau-Aktivität bei der Reduktion von Nitrit und eine niedrigere Ammoniumbildung im Vergleich zum katalytischen Diffusor. Das Reaktionsgemisch muss dazu mit ausreichend hoher Geschwindigkeit im Kreislauf durch den keramischen Träger gepumpt werden. Nachteilig beim durchströmten Membrankatalysator ist allerdings der höhere Energiebedarf und die Gefahr der Verstopfung des keramischen Trägers.

11 Nitratreduktion mit katalytisch aktiven Membranen

11.1 Vorstellungen zum Reaktionsablauf

Die Hydrieraktivität und -selektivität bei der katalytischen Nitratreduktion an bimetallicen Palladium/Zinn-Katalysatoren kann von einer Vielzahl von Einflussgrößen abhängen. An reinem Palladium kann Nitrat nicht reduziert werden, Nitrit wird jedoch umgesetzt. Bisher konnte weder in dieser Arbeit, noch in anderen Arbeiten vollkommen geklärt werden, was die eigentlich katalytisch aktive Phase beim bimetallicen Pd-Sn-System ist, ob eine Legierungsbildung von Pd_3Sn , Pd_2Sn , PdSn_x bei der Präparation erwünscht ist, ob ionische Spezies (Sn^{2+} oder Sn^{4+}) oder elementares Zinn für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. Zudem ist nicht ausreichend geklärt, in welchem Maß das Vorhandensein von monometallicen Palladiumbereichen neben bimetallicen Palladium/Zinn-Bereichen sowie deren Anordnung zueinander, eine Rolle für die katalytische Aktivität und die Selektivität zu Stickstoff spielen.

Allerdings sind verschiedene Reaktionsmechanismen vorstellbar. Im Folgenden werden drei Möglichkeiten aufgezeigt, nach denen die katalytische Nitratreduktion ablaufen könnte:

1. Eine während der Aktivierung gebildete Legierungsphase (Pd_3Sn , Pd_2Sn , PdSn_x) stellt eventuell die eigentlich katalytisch aktive Spezies für die Reduktion von Nitrat zu Nitrit dar. An monometallicen Palladium-Clustern erfolgt dann die Reduktion von Nitrit. Um einen aktiven und selektiven Katalysator zu erhalten, wären legierte Palladium-Zinn-Cluster neben unlegierten Palladium-Clustern nötig (siehe Abbildung 11-1).

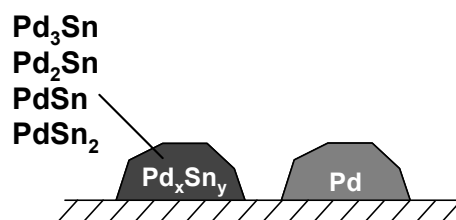


Abbildung 11-1: Palladium-Zinn-Legierung als aktive Spezies für die Reduktion von Nitrat (hypothetisch)

2. Wie in Abbildung 11-2 zu sehen ist, verfügt Nitrit über ein freies Elektronenpaar am Stickstoff und kann sich darüber an der Palladiumoberfläche anlagern. Nitrat hingegen hat am Stickstoff kein freies Elektronenpaar. Zudem ist das Nitrat-Ion aufgrund seines

mesomeren Zustands sehr stabil (mesomeriestabilisiert). Die Bindung muss demnach über ein freies Elektronenpaar an einem Sauerstoffatom erfolgen. Durch positiv geladene, ionische Zinn-Spezies (Sn^{2+} , Sn^{4+}) könnte diese Bindung möglicherweise aktiviert werden.

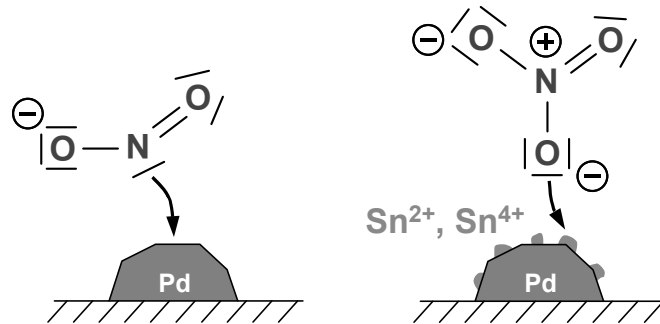


Abbildung 11-2: Vorstellung zur Anlagerung von Nitrit an Palladium und zur Aktivierung von Nitrat durch ionische Zinnspezies

3. Die katalytische Nitratreduktion könnte aber auch nach dem in Abbildung 11-3 dargestellten Schema ablaufen. Durch metallisches Zinn wird Nitrat zunächst zu Nitrit reduziert, das Zinn wird dabei zu Sn^{2+} oxidiert. Nitrit wird dann durch aktivierte Wasserstoffspezies an monometallischem Palladium weiter zu Stickstoff reduziert. Die Reduktion des Nitrats kann ebenso mit ionischer Sn^{2+} -Spezies formuliert werden, die dann zu Sn^{4+} oxidiert wird. Anschließend wird die oxidierte Zinnspezies wieder durch den am Palladium aktivierten Wasserstoff zu metallischem Zinn bzw. zu Sn^{2+} reduziert. Die aktivierte Wasserstoff-Spezies kann dabei durch Oberflächendiffusion vom Palladium zum Zinn wandern (Spillover-Effekt). Es ist aber naheliegend, dass sich eine räumliche Nähe von Palladium- und Zinn-Clustern positiv auf die katalytische Aktivität auswirkt, da der aktivierte Wasserstoff dann einen kürzeren Weg zurücklegen muss. Das Aufbringen des Zweitmetalls durch die kontrollierte Oberflächenreaktion mit Tetrabutyl-Zinn als Zinnvorstufe entsprechend der Beschreibung in Kapitel 6.3 stellt somit grundsätzlich eine geeignete Wahl dar, um einen aktiven Katalysator für die Nitratreduktion herzustellen.

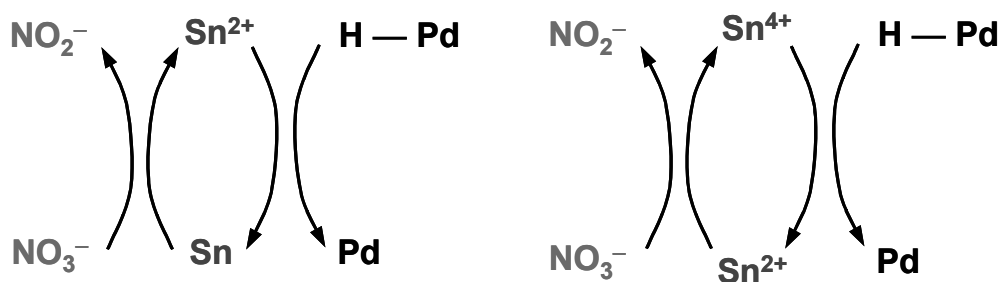


Abbildung 11-3: Möglicher Reduktions-/Oxidationsmechanismus bei der katalytischen Nitratreduktion

11.2 Katalytische Nitratreduktion – Einfluss der Präparation

Für die ersten Messungen wurde eine Membran entsprechend den in den Kapitel 6.2.2 und 6.3 beschriebenen Methoden (CVD und Controlled Surface Reaction) präpariert. Die Membran wurde allerdings anfangs bei 350°C vier Stunden lang im He/H₂-Strom (10 % H₂) aktiviert. Eine so hergestellte Membran mit 25.2 mg Palladium und 16.1 mg Zinn zeigte jedoch nur eine geringe Aktivität. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 11-4 zu sehen. Der pH-Wert wurde durch HCl-Dosierung konstant auf einem Wert von 5 gehalten, in der Membran befand sich reiner Wasserstoff bei einem Druck von 5 bar über Atmosphärendruck.

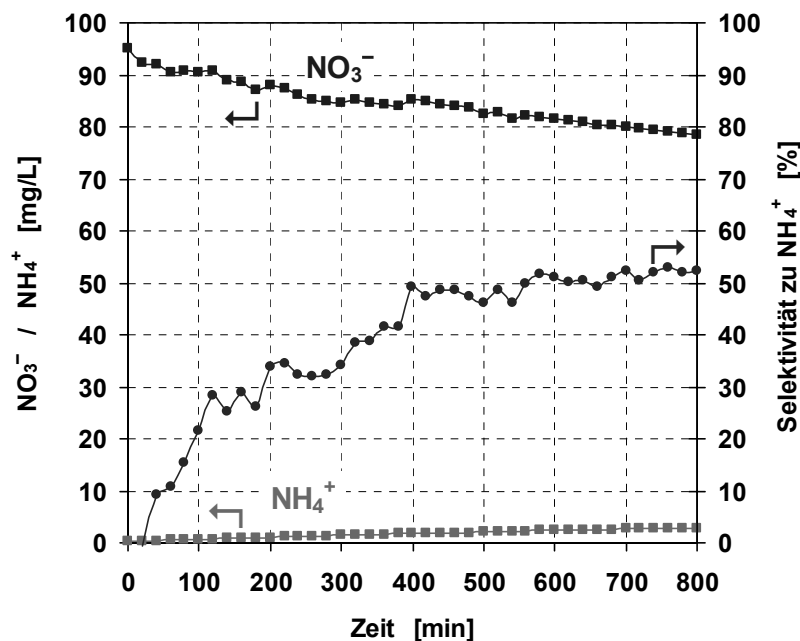


Abbildung 11-4: Geringe Aktivität einer mit Pd (CVD) und Sn (CSR) beschichteten Membran nach Reduktion bei 350°C
 (Membrandeckschicht: ZrO₂ 110 nm, 25.2 mg Pd + 16.1 mg Sn, pH = 5 konst., p_M = 5 bar, p_R = p_{Umg}, V_R = 750 mL, T_R = 20°C)

Der Abbau von Nitrat erfolgte nur sehr langsam. Diese Membran wurde anschließend bei 600°C 6 Stunden lang im Luftstrom oxidiert und danach bei 150°C für 20 Stunden in Wasserstoff reduziert. In einem Versuch unter gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor (5 bar H₂ in Membran, pH = 5) zeigte diese Membran daraufhin ein deutlich höhere Aktivität (siehe Abbildung 11-5). Als intermediäres Produkt entstand Nitrit. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass eine Reduktionstemperatur von 350°C und eine Reduktionsdauer von 4 Stunden zu hoch gewählt sind. Die Schmelztemperatur von Zinn liegt bei 231.89°C [150]. Dadurch kann möglicherweise das flüssige Zinn in das feste Palladium eindringen. Es kann

somit zu einer Legierungsbildung kommen, die nicht unbedingt erwünscht sein muss. Noch naheliegender ist jedoch, dass zuviel Zinn auf der Palladiumoberfläche abgeschieden wurde ($\text{Pd:Sn} = 1.57 \text{ [mg/mg]} = 1.75 \text{ [mol/mol]}$) und sich das flüssige Zinn bei der Aktivierung bei 350°C als Film über das Palladium legte, so dass dieses später bei der Reaktion nicht mehr zugänglich war. Bei der Oxidation bei 600°C werden Palladium und Zinn in die jeweiligen Oxide überführt. Bei der anschließenden Reduktion bei 150°C wird Palladium reduziert, das Zinn wird möglicherweise zum Teil reduziert. Eine Legierungsbildung sollte unter diesen Bedingungen nicht erfolgen, auch kann sich das Zinn dabei nicht als flüssiger Film über das Palladium legen, da eine Temperatur von 150°C dafür zu niedrig ist.

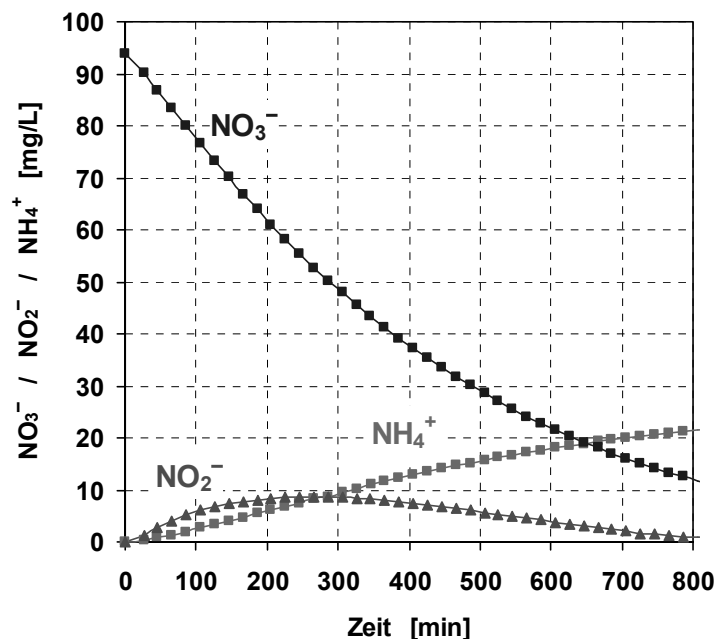


Abbildung 11-5: Aktivitätssteigerung einer Pd-Sn-Membran durch Oxidation bei 600°C und erneuter Reduktion bei 150°C
 (Membrandeckschicht: ZrO_2 110 nm, 25.2 mg Pd + 16.1 mg Sn, pH = 5 konst., $p_M = 5 \text{ bar}$,
 $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750 \text{ mL}$, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

11.3 pH-Wert-Abhängigkeit der katalytischen Nitratreduktion

Mit der so erhaltenen Membran wurde die pH-Wert-Abhängigkeit der Nitratreduktion untersucht (siehe Abbildung 11-6). Es ergaben sich ähnliche Zusammenhänge wie bei der Reduktion von Nitrit. Die Reaktion verläuft bei den unterschiedlichen pH-Werten (pH = 3, 4, 5) unterschiedlich schnell. Je acider das Reaktionsgemisch, desto schneller ist der Nitratabbau. Bei pH = 5 wird viel intermediäres Nitrit gebildet. Bei pH = 4 und pH = 3 fällt die Nitritbildung deutlich geringer aus. Die unerwünschte Ammoniumbildung ist bei niedrigerem pH-Wert ebenfalls geringer. Bei pH = 5 liegt die Selektivität zu Ammonium zu Beginn der

Reaktion unterhalb der Ammonium-Selektivität bei $\text{pH} = 4$. Dies liegt daran, dass zunächst intermediäres Nitrit gebildet wird, das später noch zu NH_4^+ reagieren kann.

Vergleicht man die hier erhaltene Ergebnisse mit der katalytischen Reduktion von Nitrit bei verschiedenen pH-Werten (Abbildung 9-6) ist zu erkennen, dass die Nitratreduktion mit den hergestellten Pd-Sn-Membranen wesentlich langsamer verläuft. Zudem wird bei der Nitratreduktion, selbst bei niedrigen pH-Werten, deutlich mehr Ammonium gebildet.

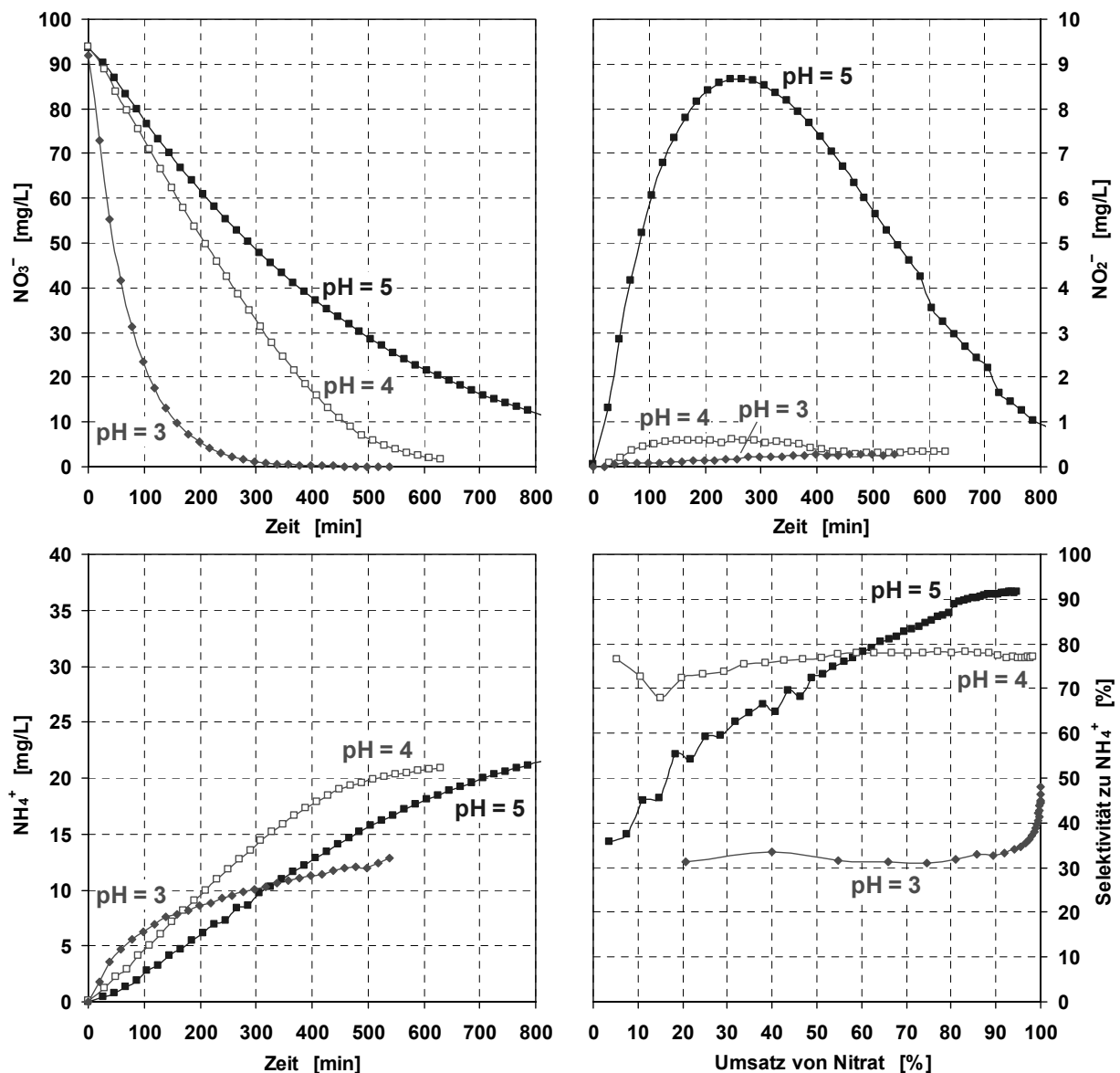


Abbildung 11-6: pH-Wert-Abhängigkeit der Nitratreduktion – Nitratabbau, Nitritbildung, Selektivität zu Ammonium

(Membrandeckschicht: ZrO_2 110 nm, 25.2 mg Pd + 16.1 mg Sn, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

11.4 Abhängigkeit der Nitratreduktion vom H₂:CO₂-Verhältnis

Darauffolgende Beschichtungsversuche haben gezeigt, dass für die Nitratreduktion aktive Membranen durch die Kombination CVD mit CSR auch in einem Schritt hergestellt werden können, wenn bedeutend weniger Zinn auf der Palladiumoberfläche abgeschieden wird. Dadurch kann vermutlich erreicht werden, dass nicht die gesamte Palladiumoberfläche von einem Zinnfilm bedeckt ist, sondern nach der Beschichtung nur einzelne Zinn-Cluster auf dem Palladium vorliegen. Ein Teil der Palladiumoberfläche ist aber noch direkt zugänglich. Abbildung 11-7 veranschaulicht diese Vorstellung.

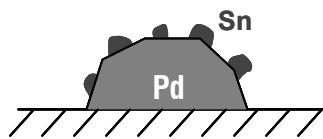


Abbildung 11-7: Vorstellung zur Belegung der Palladiumoberfläche mit Zinnclustern bei Kombination von CVD- und CSR-Methode

Mit einer Membran, in deren Deckschicht 13 mg Palladium und 4 mg Zinn (Pd:Sn = 3.25 [mg/mg] = 3.63 [mol/mol]) entsprechend Kapitel 6.2.2 und 6.3 abgeschieden worden waren, wurde die Abhängigkeit der Nitratreduktion von dem Gasverhältnis H₂:CO₂ in der Membran untersucht. Der Druck in der Membran betrug hierbei wiederum 5 bar über Umgebungsdruck. Abbildung 11-8 stellt die Ergebnisse dieser Messungen dar.

Ähnlich wie bei der katalytischen Nitritreduktion (siehe Kapitel 9.3) wird mit zunehmenden CO₂-Anteil in der Membran weniger Ammonium gebildet. Deutlich wird dies vor allem bei der Auftragung der Ammoniumselektivität über dem Nitratumsatz (Abbildung 11-8, rechts unten). Die Abbaugeschwindigkeit ist bei einem H₂:CO₂-Verhältnis von 1:7 höher als bei einem Verhältnis von 3:2. Bei einem Verhältnis von 1:70 wird der Nitratabbau jedoch wieder deutlich langsamer, da hier vermutlich die Wasserstoff-Konzentration limitierend wirkt. Mit zunehmendem CO₂-Anteil sind auch die Konzentrationen des intermediär gebildeten Nitrits geringer. Bei einem Verhältnis von H₂:CO₂ = 1:70 kann sogar der für Trinkwasser vorgegebene Grenzwert für Nitrit von 0.1 mg/L eingehalten werden (siehe Abbildung 11-8, rechts oben). Unter diesen Bedingungen werden gleichzeitig NH₄⁺-Konzentrationen im Bereich von 2-3 mg/L (bei 50-60 % Umsatz) beobachtet, die allerdings noch deutlich über dem Grenzwert von 0.5 mg/L liegen.

Für das Verhältnis von H₂:CO₂ = 1:7 lässt sich eine anfängliche Nitratabbaurate von 0.97 mg NO₃⁻/(mg Pd · h) berechnen. Bezieht man die Abbauprodukt auf die äußere Membranoberfläche erhält man einen Wert von 4.2 g NO₃⁻/(m² · h). Für einen zu behandelnden Wasserstrom von beispielsweise 10 m³/h, dessen Nitratgehalt von 100 mg/L auf 10 mg/L reduziert werden soll, kann damit eine erforderliche Membranfläche von 214 m² berechnet werden. Dieser

Wert veranschaulicht, dass die bisher hergestellten Pd-Sn-Membranen für eine technische Anwendung auch hinsichtlich ihrer Nitrat-Abbauaktivität noch verbessert werden müssten.

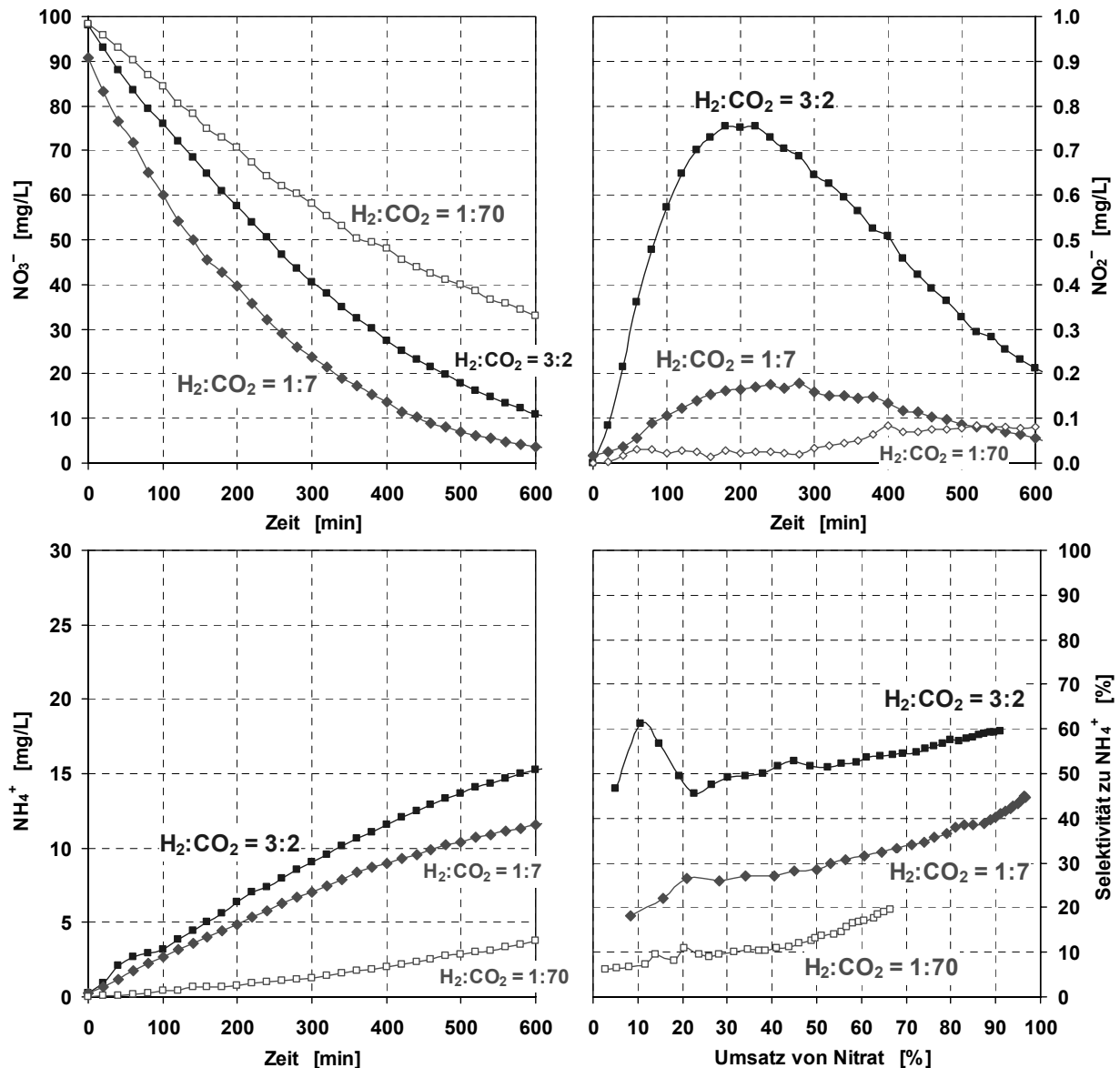


Abbildung 11-8: Abhängigkeit der Nitratreduktion vom $H_2:CO_2$ -Verhältnis in der Membran (Membrandeckschicht: $\alpha-Al_2O_3$ 100 nm, 13 mg Pd + 4 mg Sn, $p_M = 5$ bar, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ C$)

11.5 Nitratreduktion mit dem durchströmten Membrankatalysator

Die katalytische Nitratreduktion wurde auch mit dem durchströmten, mikrostrukturierten Membrankatalysator untersucht. In einem $\alpha-Al_2O_3$ -Träger (Poren- \emptyset : 3 μm) wurden mit der CVD-Methode zunächst 21.2 mg Palladium abgeschieden. Anschließend erfolgte eine

Abscheidung von 5.9 mg Zinn mit Hilfe der CSR-Technik (\Rightarrow Pd:Sn = 3.59 [mg/mg] bzw. 4.01 [mol/mol]). Zum Start der Reaktion wurde über eine zweite, unbeschichtete, asymmetrische α -Al₂O₃-Membran (Poren-Ø der Deckschicht: 60 nm) im Reaktor Wasserstoff und Kohlendioxid im Verhältnis H₂:CO₂ = 1:7 gasblasenfrei ins Reaktionsgemisch dosiert. Die Wasserstoffkonzentration blieb dadurch während der Reaktion auf einem relativ konstanten Wert von etwa 0.14 mg/L. Während der Reaktion wurde die Reaktionslösung unter einem Fluss von etwa 133 mL/min durch den Träger gepumpt. In Abbildung 11-9 ist der Konzentrationsverlauf der Reaktanden und die Selektivität zu Ammonium über der Zeit aufgetragen.

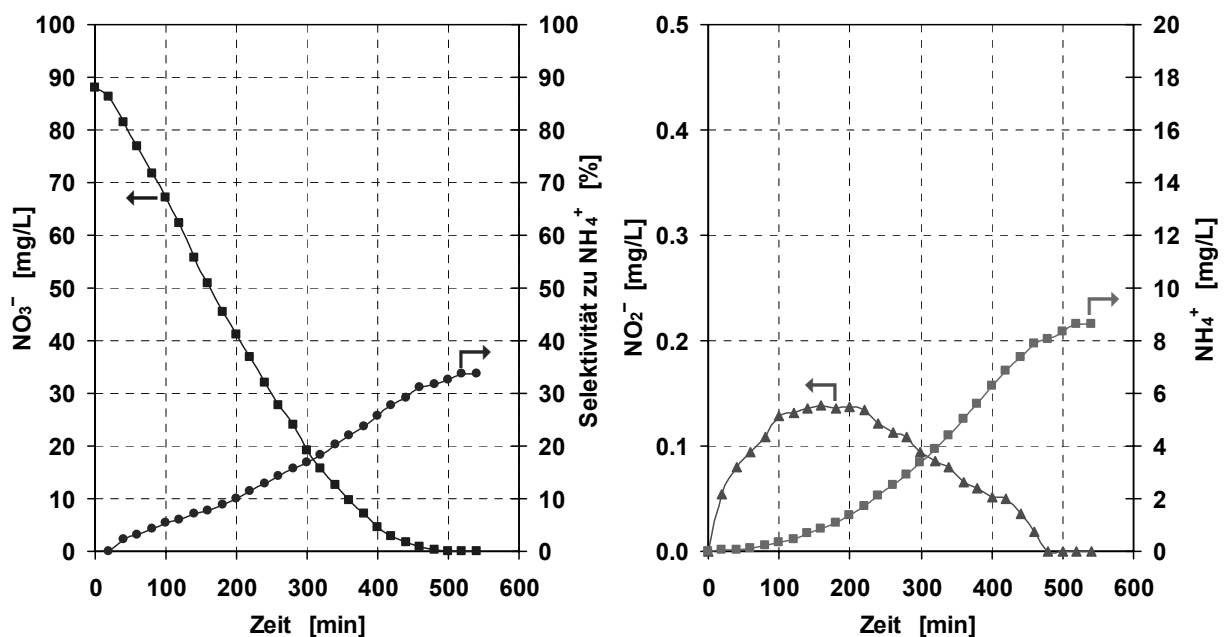


Abbildung 11-9: Nitratabbau mit dem durchströmten Membrankatalysator
 (Membran: α -Al₂O₃-Träger 3 μ m, 21.2 mg Pd + 5.9 mg Sn, Fluss durch Träger: 133 mL/min,
 H₂:CO₂ = 1:7, $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Bei dieser Fahrweise zeigt der beschichtete, keramische Träger eine etwas höhere Abbau-Aktivität, eine geringere Bildung von intermediärem Nitrit und eine geringere Ammoniumbildung als eine Diffusor-Membran bei demselben H₂:CO₂-Verhältnis. In Abbildung 11-10 erfolgt ein Vergleich des durchströmten Membrankatalysators und des katalytischen Diffusors durch Auftragung der NH₄⁺-Selektivität über dem NO₃⁻-Umsatz. Für den katalytischen Diffusor wurden dazu die in Kapitel 11.4 (Abbildung 11-8) dargestellten Ergebnisse herangezogen. Mit dem Forced Through Flow-Konzept ergibt sich im Vergleich zum katalytischen Diffusor eine geringere Ammoniumbildung.

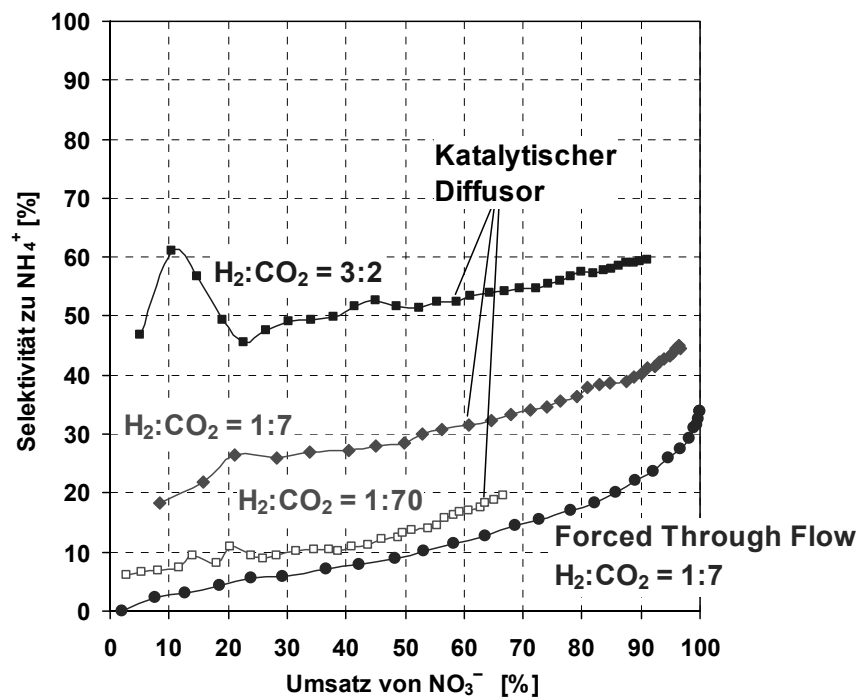


Abbildung 11-10: Katalytische Nitratreduktion – katalytischer Diffusor und durchströmter Membrankatalysator im Vergleich

Im Gegensatz zur Nitritreduktion (Kapitel 10.2, Abbildung 10-4) konnte bei der katalytischen Reduktion von Nitrat durch Verwendung des Forced Through Flow-Konzepts keine entscheidende Aktivitätssteigerung erreicht werden. Für dieses unerwartete Verhalten können verschiedene Faktoren verantwortlich sein:

1. Die katalytische Nitratreduktion verläuft deutlich langsamer als die Reduktion von Nitrit. Eine Eliminierung von Stofftransporteffekten hat bei langsamen Reaktionen eine geringere Auswirkung im Vergleich zu schnellen Reaktionen.
2. Die Experimente zur Nitratreduktion erfolgten mit einem hohen CO₂-Anteil bzw. einer niedrigen H₂-Konzentration, um eine geringe Nitrit- und Ammoniumbildung zu erhalten. Der positive Effekt der besseren Ausnutzung des Katalysators und der Eliminierung von Stofftransporteffekten ist dadurch deutlich weniger ausgeprägt.
3. Die Herstellung eines einheitlichen, bimetalischen Pd-Sn-Katalysators gestaltet sich vor allem im makroskopischen Bereich sehr schwierig. Der Katalysator kann innerhalb des porösen Trägers hinsichtlich des Pd:Sn-Verhältnisses, der Dispersion, der aktiven Phase, etc. variieren. Die Kontrolle dieser Parameter ist beim bimetalischen Pd-Sn-System schwieriger als im Fall von Palladium alleine. Daher können auch bei der Beschichtung eines grobporösen Trägers im Vergleich zur Beschichtung der Deckschicht einer asymmetrischen Membran unterschiedliche katalytische Aktivitäten erhalten werden.

12 Dehalogenierung halogenierter Kohlenwasserstoffe

12.1 Ursache für CKW im Grundwasser und deren Problematik

Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) werden noch immer in vielen Anwendungsgebieten eingesetzt. Sie dienen als Metallentfettungs- und Reinigungsmittel, als Extraktionsmittel, als Wärmeübertragungsmedien, als Kühlmittel, als Feuerlöschmittel, als Insektizide, Pestizide, Herbizide, als Holzschutzmittel und als Isolatorflüssigkeiten. Die Hauptanwendungsbereiche liegen in der Textilreinigung und in der metallverarbeitenden Industrie. Den für die jeweilige Anwendung vorteilhaften physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie hohes Lösungsvermögen für lipophile organische Verbindungen, Leichtflüchtigkeit, schlechte Entflammbarkeit und gute dielektrische Eigenschaften steht die schlechte biologische Abbaubarkeit der CKW gegenüber. Aufgrund der weiten Verbreitung und des sorglosen Umgangs in den vergangenen Jahrzehnten sowie der hohen Stabilität der CKW sind diese heute vielerorts als Kontamination in Boden und Grundwasser nachweisbar [153].

Am Gefährdungspotential organischer Chlorverbindungen besteht kein Zweifel. Bisher wurde zwar nur ein kleiner Teil aller chlororganischen Verbindungen auf mutagene oder kanzerogene Eigenschaften hin untersucht, allerdings repräsentieren chlorhaltige Verbindungen mit ca. 50 Vertretern mehr als ein Drittel aller in der MAK-Werte-Liste erfassten krebs-erzeugenden oder krebsverdächtigen Stoffe [153].

Auf Grund ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit haben CKW eine hohe Aufenthaltsdauer in Luft, Boden und Wasser sowie im Gewebe, d. h. sie weisen eine hohe Persistenz auf. Je größer die Persistenz eines Schadstoffes ist, desto bedenklicher ist dessen Freisetzung in die Umwelt. Beim direkten Kontakt mit CKW, vor allem in hoher Konzentration, kommt es zu Reizungen der Atemwege und zu Unwohlsein. Auch in geringer Konzentration gelangen CKW in den Körper, wo sie sich im Fettgewebe bzw. in Gehirn, Leber, Nieren, Herz und Keimdrüsen anreichern und so trotz geringer akuter Giftigkeit chronische Schäden verursachen können [153,154].

Chlorierte Kohlenwasserstoffe liegen unter normalen Umgebungsbedingungen in flüssiger Form vor, können aber aufgrund ihrer niedrigen Siedepunkte relativ schnell verdunsten. In flüssiger Form können CKW sogar Beton durchdringen und gelangen so auch in den Boden, wo eine weitere Versickerung in die Tiefe stattfindet [155]. Durch eine Schadstoffauswaschung mit versickerndem Niederschlagswasser kommt es zu Einträgen von CKW ins Grundwasser. Auch beim Durchströmen von grundwassernahen, kontaminierten Bodenbereichen nimmt das Grundwasser ständig geringe Mengen an CKW auf. Über lange Zeit hinweg breitet sich das CKW-belastete Grundwasser dadurch allmählich in Strömungs-

richtung aus, und es kommt zur Ausbildung sogenannter Schadstoff-Fahnen. Nur in Einzelfällen konnte bisher unter bestimmten Randbedingungen ein biologischer Abbau von halogenierten Kohlenwasserstoffen im Grundwasser beobachtet werden [156].

12.2 Grenzwerte für organische Chlorverbindungen in der Trinkwasserverordnung

In Deutschland werden etwa zwei Drittel des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen. In Gebieten mit CKW-Kontaminationen im Grundwasser kann die Trinkwasserversorgung gefährdet sein. Tabelle 12-1 enthält die in der Trinkwasserverordnung von 1990 und 2001 aufgeführten Grenzwerte für organische Chlorverbindungen. Mit der neuen Trinkwasserverordnung von 2001, die seit dem 1.1.2003 gültig ist, wurden die Grenzwerte für halogenierte Kohlenwasserstoffe weiter aufgeschlüsselt.

Tabelle 12-1: Grenzwerte für organische Chlorverbindungen laut Trinkwasserverordnung von 1990 [36] und 2001 [37]

Trinkwasserverordnung von 1990		Trinkwasserverordnung von 2001	
Parameter	Grenzwert [µg/L]	Parameter	Grenzwert [µg/L]
Aromatische Chlorverbindungen	10	Trihalogenmethane (Summe)	50
Organische Pflanzenschutzmittel (Summe)	0.5	Tetra- und Trichlorethen (Summe)	10
Tetrachlorkohlenstoff	3	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (einzeln)	0.1
		Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (Summe)	0.5
		1,2-Dichlorethan	3
		Epichlorhydrin	0.1
		Vinylchlorid	0.5

12.3 Entfernung von halogenierten CKW aus Boden und Grundwasser – Stand der Technik

Zur Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus kontaminierten Grundwässern werden verschiedene **physikalische und chemisch-oxidative Verfahren** angewendet. Die Behandlungsverfahren sind je nach Art und Konzentration der Kontamination, nach der Leistungsfähigkeit, den Investitions- und Betriebskosten des Verfahrens, und je nach standortspezifischen geologischen und hydrogeologischen Randbedingungen verschieden. Im allgemeinen muss im Einzelfall über das zweckmäßigste Sanierungsverfahren entschieden werden [160].

Da die Verunreinigung des Grundwassers mit halogenierten Kohlenwasserstoffen meistens über die Sickerwasserauswaschung eines kontaminierten Bodens geschieht, und diese Schadstoffe eine ausgeprägte Neigung zur Adsorption an Feststoffteilchen besitzen, ist neben der Grundwassersanierung in vielen Fällen auch die Reinigung des belasteten Bodens notwendig. Die Sanierungsverfahren für die **Bodenreinigung** sind nach dem Behandlungsort unterteilt in **off-site-, on-site- und in-situ-Verfahren**, je nachdem, ob der kontaminierte Boden durch Ausgrabung und Abtransport zu einer Behandlungsanlage gebracht werden muss, ob die Behandlung des ausgekofferten Materials vor Ort geschieht, oder ob der Boden während der Reinigung an seinem natürlichen Ort verbleibt [161]. Für die Reinigung von mit organischen Schadstoffen (z. B. Mineralöl) kontaminierten Böden gibt es die **biologischen on-site-Sanierungsverfahren** *Landfarming*, *Mietentechnik* und den *Einsatz von Bio-reaktoren*.

Bei den biologischen in-situ-Verfahren werden dem Boden Nährstoffe und Sauerstoff zugeführt und dadurch die Bedingungen für den mikrobiologischen Abbau verbessert. Zur Sanierung von mit CKW verunreinigten Böden sind biologische Verfahren nur eingeschränkt anwendbar und häufig vorkommende CKW sind unter in-situ-Bedingungen in vielen Fällen sehr schlecht biologisch abbaubar, da die chlorierte Kohlenwasserstoffe auch auf die Mikroorganismen toxisch wirken können.

Bei der **Bodenwäsche** wird der zu reinigende Boden mit einem wässrigen Extraktionsmittel (z. B. Wasser + leicht abbaubare Tenside) intensiv gemischt und anschließend die gelösten oder suspendierten Verunreinigungen vom Boden z. B. in einem Hydrozyklon abgetrennt [161]. Dabei wird auch die feinkörnige Bodenmatrix entfernt, in der sich der Hauptteil der organischen Schadstoffe adsorbiert befindet. Das Washwasser und die Feinfraktion muss danach separat behandelt werden.

In **thermischen Bodenbehandlungsverfahren** werden die Schadstoffe zunächst bei Temperaturen zwischen 150°C und 700°C aus dem Boden in die Gasphase überführt, und die flüchtigen organischen Schadstoffe anschließend bei Temperaturen zwischen 900°C und 1100°C verbrannt [161]. Bei extremer Verunreinigung kann auch der Boden selbst nach

einem eventuellem Zusatz von Brennstoff (z. B. Mineralöl) bei hohen Temperaturen verbrannt werden. Die thermischen Verfahren sind universell einsetzbar, aber sehr energieintensiv und technologisch anspruchsvoll. Sie sind u. a. wegen des hohen Energiebedarfs sehr teuer. Zudem können im Abgas dieser Anlagen Chlor, Chlorwasserstoff, Dioxine, Schwefel- und Stickoxide entstehen, die in einer anschließenden Gasreinigungsanlage entfernt werden müssen [162].

Häufig werden **pneumatische Sanierungsverfahren** zur Bodenreinigung eingesetzt. Zur Anwendung kommen **Bodenluftabsaugung**, **Bodenluftspülung** (Bodenluftabsaugung kombiniert mit Luftzufuhr) und **in-situ-Strippung** (Bodenluftabsaugung und Luftereinblasung bzw. Strippung mit Heißdampf) [161,163]. Die in-situ-Strippung durch Einblasen von Luft wird auch zur **Reinigung von mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) verunreinigtem Grundwasser** eingesetzt [163]. Über Lanzen wird hierzu Luft in den kontaminierten Grundwasserbereich eingeblasen. Nach Durchströmen des kontaminierten Bereichs wird die beladene Luft im Boden oberhalb des Grundwasserspiegels abgesaugt (siehe Abbildung 12-1).

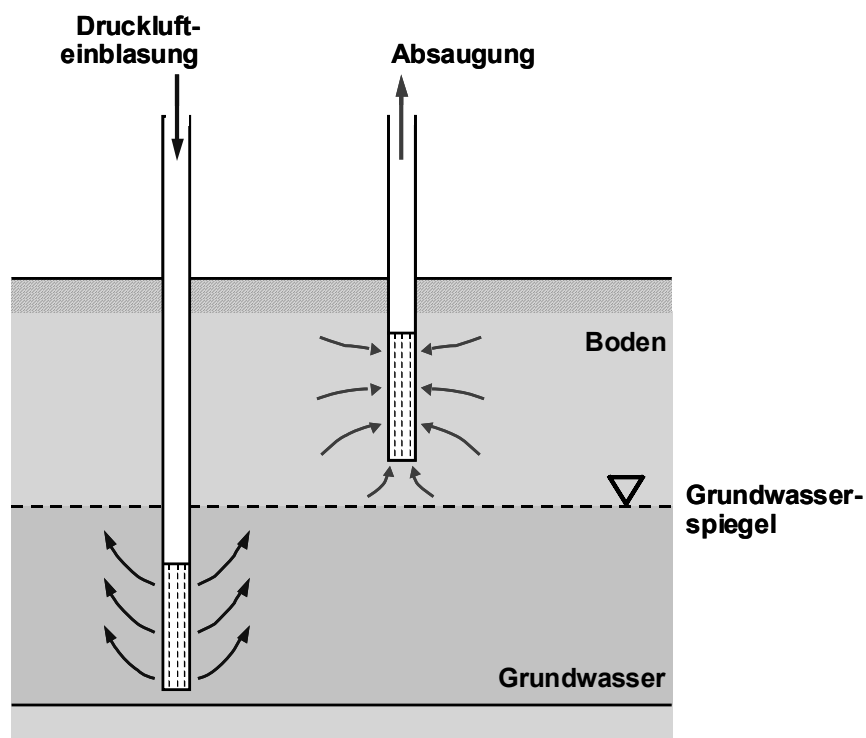


Abbildung 12-1: Reinigung von mit LCKW verunreinigtem Grundwasser durch Luftereinblasung und Bodenluftabsaugung [163]

Das **Ausstrippen von leichtflüchtigen organischen Verbindungen** kann aber auch in **Stripptürmen** geschehen. Das Grundwasser wird gefördert und in der Strippkolonne intensiv mit Luft in Kontakt gebracht. Die Schadstoffe können so aus der wässrigen Phase in die Gasphase übergehen. Sowohl bei der in-situ-Luftstrippung als auch bei der Strippung in

Stripptürmen werden anschließend die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe in einer nachgeschalteten **Abluftreinigung durch Adsorption an Aktivkohle** aus dem Luftstrom entfernt.

Aktivkohle kann aber auch eingesetzt werden, um die CKW direkt aus der wässrigen Phase zu entfernen. Bei diesem **hydraulischen Sanierungsverfahren** wird das schadstoffbelastete Grundwasser mit Pumpen gefördert und durch einen Festbettfilter mit granulierter Aktivkohle geleitet [164]. Dabei werden die chlorierten Kohlenwasserstoffe durch physikalische **Adsorption an der Aktivkohle aus dem Wasser** entfernt. Anschließend wird das gereinigte Wasser in ein Oberflächengewässer, in die öffentliche Kanalisation oder an anderer Stelle in das Grundwasser eingeleitet. Die Beladung der Aktivkohle nach Adsorption von organischen Schadstoffen aus Wasser liegt gewöhnlich bei 0.5-7 Gew.-%. Wird die Aktivkohle in einer nachgeschalteten Abluftreinigung bei der Luftstrippung (Luft-Aktivkohle) eingesetzt, so werden Beladungen bis 15 Gew.-% erreicht [164]. Bei leichtflüchtigen Stoffen ist eine Regenerierung der beladenen Aktivkohle mit Wasserdampf möglich. Die im Kondensat des Dampfes enthaltenen Schadstoffe müssen dann weiter aufkonzentriert und entsorgt werden. In vielen Fällen wird die beladene Aktivkohle jedoch durch Verbrennung bzw. Deponierung entsorgt. Verschiedene leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe werden durch Adsorption an Aktivkohle im allgemeinen nicht gleich gut aus dem Wasser entfernt. Für die Adsorbierbarkeit dieser Verbindungen an Aktivkohle lässt sich folgende Reihenfolge mit abnehmender Adsorbierbarkeit aufstellen: Tetrachlorethen > Trichlorethen > Tetrachlorkohlenstoff > 1,1,1-Trichlorethan > 1,1-Dichlorethan > 1,2-Dichlorethan > Chloroform > Vinylchlorid [164]. Bei der Adsorption an Aktivkohle hängt die erreichbare Reinigungsleistung für einen Schadstoff sowohl von der Kontaktzeit als auch von Nebenverunreinigungen und Störstoffen ab. Um solche Schadstoffe entfernen zu können, die nicht oder nur sehr schlecht auf Aktivkohle adsorbieren, wurden spezielle Adsorberharze entwickelt.

Durch **chemisch-oxidative Reinigungsverfahren** können organische Schadstoffe ebenfalls teilweise oder komplett umgesetzt werden. Technisch kommen hauptsächlich die Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Ozon (O_3) zum Einsatz, daneben auch UV-Strahlen [154,165]. Die Wirkung der Oxidationsmittel kann bei einer Kombination (O_3/H_2O_2 oder O_3/UV bzw. H_2O_2/UV) noch wesentlich intensiviert werden. Der Grund hierfür ist die Erzeugung reaktionsfähiger OH-Radikale [164]. Vor der Anwendung oxidativer Verfahren zur Grundwasseraufbereitung muss in Labor- oder Pilotversuchen geklärt werden, ob und welche Schadstoffe abgebaut werden, und ob durch unvollständige Oxidation gefährliche Zwischenprodukte entstehen können. Bei der Verwendung von Ozon als Oxidationsmittel muss dieses zunächst aus Luft oder Sauerstoff in einem Ozongenerator erzeugt und über eine Begasungseinrichtung in das Grundwasser eingebracht werden. Überschüssiges Ozon muss nach Austritt aus der Anlage wegen seiner Giftigkeit in einem Ozonumwandler wieder zerstört werden. Der Einsatz der teuren Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid und Ozon sowie die Anwendung von UV-Licht führt insgesamt zu aufwendigen, energieintensiven und daher

relativ teuren Verfahren. Außerdem besteht hierbei das Risiko der Bildung halogener Nebenprodukte, die ihrerseits ein hohes Gefahrenpotential besitzen.

12.4 Reduktive Dehalogenierung von CKW

Anfang der 90er Jahre wurde ein passives in-situ-Verfahren entwickelt, das auf der **elektrochemischen Reduktion der CKW mit unedlen Metallen** beruht [177,178]. Dabei wird **Eisengranulat als Reduktionsmittel** in den kontaminierten Grundwasserleiter eingebracht. Eisen ist umweltverträglich und preiswert. Die damit gefüllten **reaktiven Wände** sind in der Lage, über lange Zeiträume ohne Energiezufuhr oder Wartungsmaßnahmen CKW zu zerstören. Durch Korrosion des Eisens werden Elektronen frei, die für die Reduktion der CKW zur Verfügung stehen. Neben Eisen wurden auch andere Metalle vorgeschlagen sowie Kombinationen verschiedener Metalle. Eisen als Reduktionsmittel versagt jedoch bei polychlorierten Biphenylen (PCBs), die an vielen kontaminierten Standorten vorkommen [179].

Verschiedene Studien in den vergangenen 5-8 Jahren haben gezeigt, dass eine Vielzahl aliphatischer und aromatischer halogener Kohlenwasserstoffe durch **reduktive Dehalogenierung mit Wasserstoff an Palladium-Katalysatoren** mit hohen Abbauraten zu gesättigten Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden können. Schreier und Reinhard [171] beobachteten eine rasche und vollständige Umsetzung chlorierter Ethene, einschließlich Tetrachlorethen (Perchlorethylen, PCE) und Vinylchlorid (Chlorethen), in einem satzweise betriebenen Laborreaktor unter einem Wasserstoffpartialdruck von 0.1 bar bei Zusatz geringer Mengen eines körnigen Pd-Trägerkatalysators (auf Al_2O_3 bzw. Aktivkohle). Ethan wurde dabei als Hauptreaktionsprodukt gefunden, Ethen trat als Zwischenprodukt auf. Nitrit und in eingeschränktem Umfang auch Nitrat wurden auf Kosten der Abbaugeschwindigkeit der CKW ebenfalls reduziert. Die Reduktion der CKW gelang auch in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff. Allerdings setzte dieser die Effektivität des Katalysators stark herab, weil unter diesen Bedingungen auch die Umsetzung mit Wasserstoff zu Wasser erfolgt. Andere Autoren konnten in ähnlicher Weise zeigen, dass 1,2-Dibrom-3-Chlorpropan und verschiedene chlorierte Aromaten unter Zugabe von gelöstem Wasserstoff an Palladium-Katalysatoren sehr effektiv umgesetzt werden können [172,173].

Korte und Liang et al. [180] stellten fest, dass die **reduktive Dehalogenierung** von Trichlorethen (TCE) **an metallischem Eisen durch Zugabe von Palladium wesentlich beschleunigt** werden kann. Dabei wird der durch die Korrosion des Eisens erzeugte Wasserstoff vom Palladium aufgenommen und aktiviert, was zu einer Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit führt. Ähnliche Befunde wurden auch von Kopinke et al. [179] beschrieben.

Auch durch **elektrochemische Zersetzung an Palladium-Kathoden** konnten verschiedene Forschergruppen halogenierte Kohlenwasserstoffe effektiv beseitigen. Beispiele sind 1,1,2-

Trichlor-1,2,2-Trifluorethan [182] und verschiedene chloraromatische Pestizide [183,184]. Hybride Verfahren, bestehend aus elektrolytischer Erzeugung von Wasserstoff und anschließender reduktiver Dehalogenierung an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren, wurden ebenfalls vorgeschlagen [157,179]. Der Vorteil dieser Kombination ist die Möglichkeit einer kompakten in-situ-Installation. Die Autoren konnten zeigen, dass PCE, TCE, 1,1-Dichlorethen (1,1-DCE) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) durch den erzeugten Wasserstoff an Palladium sehr effektiv abgebaut werden. Chloroform wurde ebenfalls abgebaut, allerdings mit reduzierter Geschwindigkeit, während 1,2-Dichlorethan kaum umgesetzt wurde.

12.5 Deaktivierung von Palladium-Katalysatoren durch Schwefelverbindungen

Arbeiten von Kopinke et al. [179] bzw. Schüth et al. [176] haben gezeigt, dass gewöhnliche **Palladium-Katalysatoren** unter in-situ-Bedingungen **durch Schwefelverbindungen** schnell **deaktiviert** werden können. Ursache ist die Bildung von Sulfiten durch mikrobielle Reduktion von Sulfat. Sulfit wird darauf am Palladium zu Sulfid reduziert, wodurch es zu einer Vergiftung des Katalysators kommt. Es konnte gezeigt werden, dass durch **Immobilisierung feiner Palladiumpartikel in einer Polymermembran** (Polydimethylsiloxan, PDMS) ein Katalysator hergestellt werden kann, der auch in situ über längere Zeit erfolgreich arbeitet. Dabei gelangen die CKW und der im Wasser gelöste Wasserstoff durch Diffusion durch die PDMS-Membran zu den katalytisch aktiven Pd-Partikeln, während die Membran den Zugang der ionischen Spezies verhindert. Erfolge erzielten Schüth et al. [176] auch mit **weitporigen hydrophoben Zeolith-Katalysatoren**, in deren Porensystem Palladium als Aktivkomponente eingebracht wurde. Hier sind es die hydrophoben Eigenschaften des Zeolithen, die einen Zugang ionischer Spezies zu den aktiven Zentren in den Poren verhindern. Mit beiden Prinzipien sind gegenüber gewöhnlichen Palladium-Trägerkatalysatoren jedoch Aktivitätseinbußen infolge von Diffusionslimitierungen verbunden.

Fritsch et al. [181] untersuchten die Dechlorierung von Chlorbenzol an einem Palladium-Katalysator, der ebenfalls in einer PDMS-Membran fixiert wurde. Wie beim katalytischen Diffusor (siehe Kapitel 5) wurde hier das zu behandelnde Wasser von der einen Seite über die Membran geleitet, der Wasserstoff wurde von der gegenüberliegenden Seite über die Membran zudosiert. Durch die **Verkapselung des Katalysators in der Polymermembran** sollte der Zugang von ionischer Spezies, vor allem von Schwermetallen und Schwefelverbindungen (Sulfat, Sulfit) verhindert werden. Nach mehreren Versuchen trat jedoch eine Abnahme der katalytischen Aktivität auf. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurückzuführen, dass auch die **ionische Spezies H⁺ und Cl⁻**, die durch die Dechlorierung mit Wasserstoff am Katalysator entsteht, nicht über die Membran abtransportiert werden kann und somit **am Katalysator akkumuliert**.

Lowry und Reinhard [175] untersuchten die Dechlorierung von Trichlorethen an einem geträgerten Palladium-Katalysator und dessen Deaktivierung durch verschiedene Wasserinhaltsstoffe. Durch die Anwesenheit hoher Konzentrationen von H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} und Cl^- wurde die Katalysatoraktivität nicht nachteilig beeinflusst. In Gegenwart von Sulfid (SO_3^{2-}) oder Hydrogensulfid (HS^-) fand jedoch eine rasche Deaktivierung des Katalysators statt, die wahrscheinlich durch Chemisorption dieser Stoffe, nach eventueller weiterer Reduktion des Sulfits zu Sulfid, an der Palladiumoberfläche hervorgerufen wurde. Durch Spülen **mit einer verdünnten Natriumhypochlorit-Lösung** konnte die **Katalysatoraktivität weitestgehend wiederhergestellt** werden. Die adsorbierten Schwefelverbindungen werden durch das Hypochlorit wahrscheinlich wieder zu Sulfat oxidiert und können dadurch wieder von der Katalysatoroberfläche entfernt werden.

12.6 Reduktive Dechlorierung an katalytisch aktiven Membranen

Das Konzept des katalytischen Diffusors/Kontaktors wurde auch für die reduktive Dehalogenierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen angewendet. Abbildung 12-2 zeigt das Prinzip der reduktiven Dechlorierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen an einer mit Palladium beschichteten, keramischen Membran. Die im Wasser gelösten, chlorierten Kohlenwasserstoffe diffundieren durch die Poren der Membrandeckschicht zur Palladiumoberfläche. Wasserstoff befindet sich während der Reaktion unter erhöhtem Druck (5 bar über Umgebungsdruck) in der Rohrmembran und wird so von der anderen Seite über den Träger zum Katalysator dosiert. Die CKW werden am Palladium durch den Wasserstoff reduktiv dechloriert. Die Zufuhr von Gas und Flüssigkeit von getrennten Seiten direkt in die schmale Katalysatorzone ermöglicht, wie bereits erwähnt, eine effektive Kontaktierung von Gas, Flüssigkeit und Katalysator. Die Fixierung des Katalysators in einer temperaturstabilen Membran erleichtert zudem die Regenerierung des Katalysators im Falle einer Vergiftung durch Schwefelverbindungen.

Die Verwendung katalytisch aktiver, keramischer Membranen für die reduktive Dehalogenierung kann für die Sanierung von kontaminiertem Grundwasser oder speziellen industriellen Abwässern, wie z. B. aus der Herstellung von Propylenoxid oder Epichlorhydrin, verwendet werden.

Abbildung 12-3 zeigt beispielhaft die **reduktive Dechlorierung von Chloroform** an einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran (100 nm Poren) mit einem Palladiumgehalt von 15 mg in der Deckschicht. Zur Herstellung der Reaktionslösung wurden 30 mg Chloroform in 1 Liter deionisiertem Wasser gelöst. Das Reaktionsvolumen betrug 750 mL.

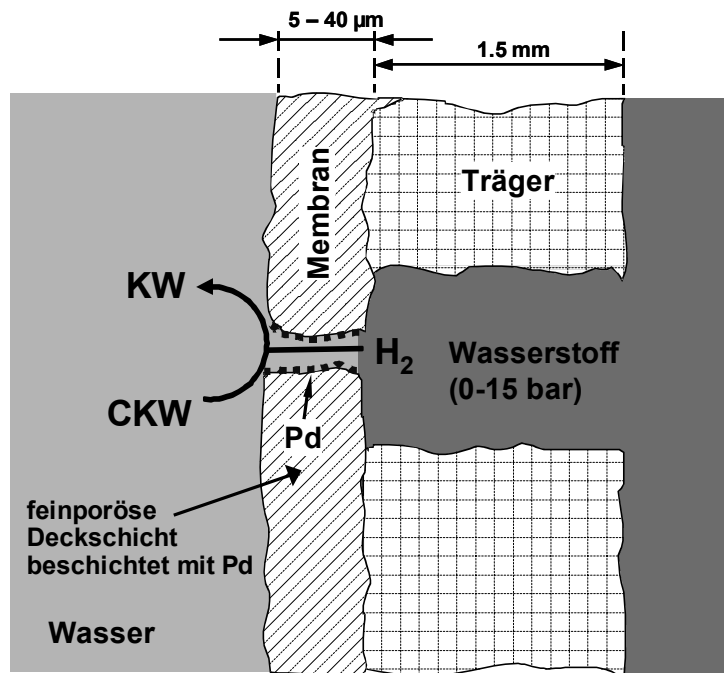


Abbildung 12-2: Schema der reduktiven Dechlorierung chlorierter Kohlenwasserstoffe an einer mit Palladium beschichteten, keramischen Membran

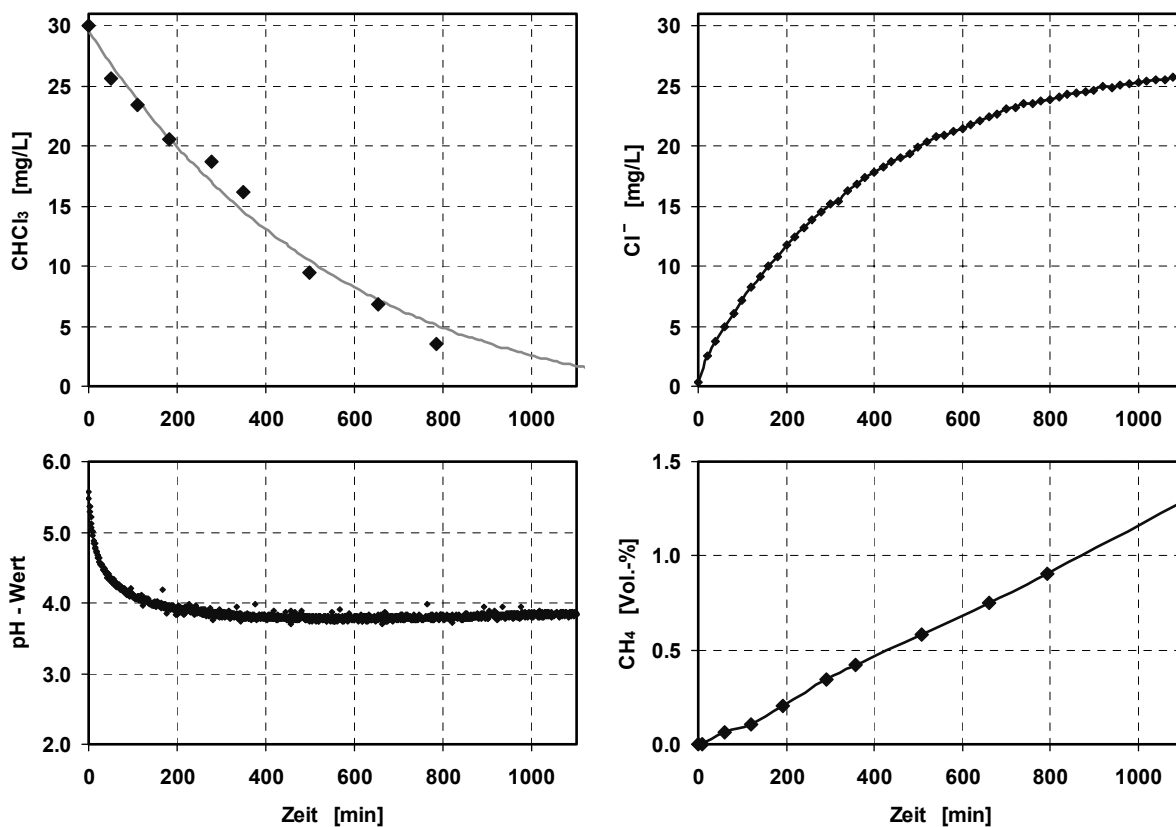
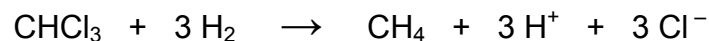


Abbildung 12-3: Reduktiver Abbau von Chloroform mit einer katalytisch aktiven Membran im Diffusorbetrieb
 (Membran: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100 nm, 15 mg Pd, $p_M = 5$ bar H_2 , $p_R = p_{Umg}$, $V_R = 750$ mL, $T_R = 20^\circ\text{C}$)

Die Membran befand sich, wie bei den Nitrit- und Nitratabbau-Experimenten zuvor, in einem satzweise betriebenen Rührkesselreaktor. Bei der Reaktion wurde der Reaktor geschlossen gehalten, um ein Ausstrippen des leichtflüchtigen CHCl_3 zu verhindern. Zum Zeitpunkt $t = 0$ min wurde reiner Wasserstoff unter einem Druck von 5 bar über Umgebungsdruck in die Membran geleitet. Während der gesamten Reaktionszeit wurde Wasserstoff kontinuierlich in die Membran dosiert und der Druck (5 bar) in der Membran aufrecht erhalten.

Die Chloroformkonzentration nahm während der Reaktion mit der Zeit ab. Zur Analyse der Proben wurden jeweils 5 mL aus dem Reaktionsvolumen entnommen, mit Pentan ausgeschüttelt und dann mit einem Gaschromatographen (Carlo Erba GC6000 mit ECD; Säule: DB624 30 m) der Gehalt an Chloroform bestimmt. Die Gasphase über dem Reaktionsgemisch wurde mit einem Mikro-GC (Varian CP2002; Säule: Molsieb 5A 10 m) analysiert. Während der Reaktion war ein klarer Anstieg der Methankonzentration in der Gasphase zu messen. Zudem nahm die Chloridkonzentration in der Flüssigphase entsprechend zu (gemessen mit Ionenchromatograph Metrohm IC 732/733; Säule: Anion Dual 1), der pH-Wert nahm durch die freiwerdenden H^+ -Ionen ab.

Demnach wird Chloroform bei der reduktiven Dehalogenierung mit Wasserstoff an Palladium-Katalysatoren entsprechend folgender Reaktionsgleichung umgesetzt.



Pro Molekül Chloroform werden 3 Moleküle Salzsäure gebildet. Die gemessene Chloridkonzentration lässt erkennen, dass Chloroform vollständig zu Methan und HCl umgesetzt wurde.

Der Abbau von Chloroform findet im Vergleich zu anderen im Grundwasser häufig vorkommenden CKWs verhältnismäßig langsam statt [157]. Eine Aktivitätssteigerung wäre durch die Verwendung von Materialien mit hohen inneren Oberflächen möglich, z. B. durch die Verwendung von Kohlenstoffmembranen bzw. die Verwendung von keramischen Membranen, auf denen eine Aktivkohleschicht aufgebracht wurde. Eine vielversprechende Methode hierfür ist die Aufbringung eines Furfurylalkoholpolymers, mit dem komplexe Strukturen beschichtet werden können. Durch Pyrolyse dieses Polymers bei 900°C können Aktivkohleschichten auf keramischen Membranen erzeugt werden. Die Herstellung des Polymers und das Aufbringen auf eine keramische Membran wird in den Kapiteln 13.6.1 und 13.6.2 beschrieben. Bei Verwendung einer Kohlenstoffmembran oder einer keramischen Membran mit einer Aktivkohleschicht als Träger für Palladium wäre es möglich, eine Adsorption der chlorierten Kohlenwasserstoffe mit dem anschließendem reduktiven Abbau zu kombinieren. Die chlorierten Kohlenwasserstoffe würden dabei zunächst an der Aktivkohle adsorbiert werden. Anschließend könnte durch getaktete oder kontinuierliche Wasserstoff-

zufuhr in die Membran die reduktive Dechlorierung und nach Desorption der reduzierten Kohlenwasserstoffe die Regeneration der Aktivkohle erfolgen.

In einer vorangegangenen Arbeit [110] wurde die simultane Reduktion von chlorierten Kohlenwasserstoffen zusammen mit gelöstem Nitrat an Pd/Sn-ZrO₂-Membranen untersucht. Neben Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethen und Trichlorethen konnten auch chlorhaltige Pestizide und Herbizide erfolgreich gleichzeitig neben Nitrat abgebaut werden.

12.7 Reduktive Dechlorierung – Katalytischer Diffusor & Forced Through Flow im Vergleich

Auch das Konzept des durchströmten, mikrostrukturierten Membrankatalysators (Forced Through Flow-Konzept), bei dem das Reaktionsgemisch durch einen keramischen, mit Palladium beschichteten Membranträger gepumpt wird, wurde für die reduktive Dechlorierung von Chloroform angewandt.

Zum Starten der Reaktion wurde die Reaktionslösung (750 mL; 30 mg CHCl₃ / L) über eine Sintermetallfritte innerhalb weniger Minuten unter einem Druck von 0.3 bar über Umgebungsdruck mit Wasserstoff gesättigt und dieser Druck im Reaktor während der gesamten Reaktionszeit aufrecht erhalten. Mit einer Zahnradschlepppumpe (Ismatec MS-Z mit Pumpenkopf 181) wurde die Reaktionslösung während der Reaktion kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 125 mL/min durch den mit 18.4 mg Palladium beschichteten, keramischen Träger gepumpt.

Abbildung 12-4 zeigt das Ergebnis des CHCl₃-Abbaus im direkten Vergleich mit dem katalytischen Diffusor aus Kapitel 12.6. Auch hier wird, wie zuvor beim Nitritabbau, mit dem durchströmten Membrankatalysator eine deutlich höhere Aktivität erhalten, da Stofftransporteinflüsse in diesem Fall nahezu eliminiert werden. Durch die erzwungene Strömung durch den porösen, katalytischen Träger kommt es zudem zu einem intensivierten Kontakt zwischen gelösten Reaktanden und dem Katalysator.

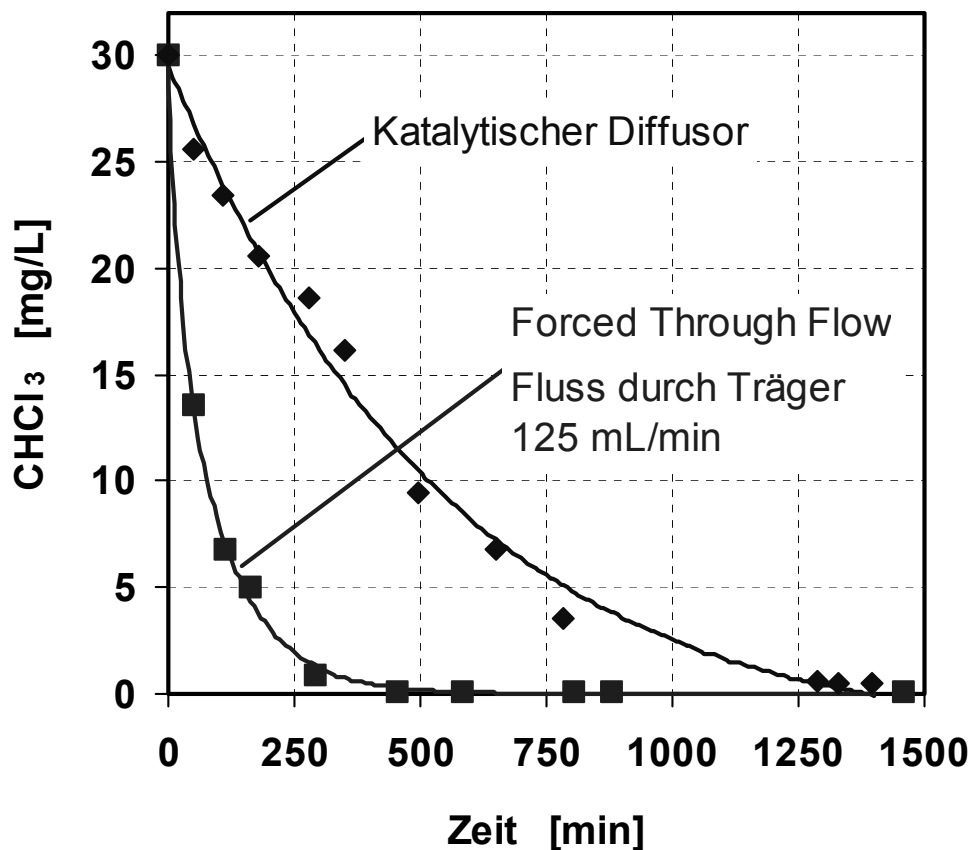


Abbildung 12-4: Reduktive Dechlorierung von Chloroform mit katalytisch aktiven Membranen – Katalytischer Diffusor und Forced Through Flow im Vergleich

Ausgangskonzentration: 30 mg CHCl₃ pro Liter, Reaktionsvolumen: $V_R = 750$ mL, Reaktionstemperatur: $T_R = 20^\circ\text{C}$

Diffusormembran: Asymmetrische keramische Rohrmembran mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht (Poren- \emptyset : 100 nm), Membranfläche: 30.16 cm², 15 mg Pd in Deckschicht (≈ 0.5 mg/cm² bzw. 5 g/m²), H₂-Druck in Membran: 5 bar über Umgebungsdruck

Durchströmter Membranträger: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mittlerer Poren- \emptyset : 3 μm), beschichtet mit 18.4 mg Palladium, Fluss durch den Träger: 125 mL/min, H₂-Überdruck im Reaktor: 0.3 bar

Aus dem Verlauf der Chloroformkonzentrationen über der Zeit (Abbildung 12-4) lassen sich pseudohomogene Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Wird näherungsweise ein Zeitgesetz erster Ordnung angenommen, ist bei Auftragung von $-\ln(c/c_0)$ über der Zeit t die Geschwindigkeitskonstante gleich der Steigung der sich ergebenden Ausgleichsgeraden. Dieser Zusammenhang kann durch Integration direkt aus dem Zeitgesetz abgeleitet werden:

$$\text{Zeitgesetz 1. Ordnung: } \frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad \Rightarrow \quad -\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = k \cdot t$$

Für die beiden zuvor beschriebenen Versuche ergibt sich für den katalytischen Diffusor eine pseudohomogene Geschwindigkeitskonstante von $k_{CD} = 0.0027 \text{ min}^{-1}$ und für den

durchströmten, mikrostrukturierten Membrankatalysator eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{FTF}} = 0.011 \text{ min}^{-1}$ (siehe Abbildung 12-5).

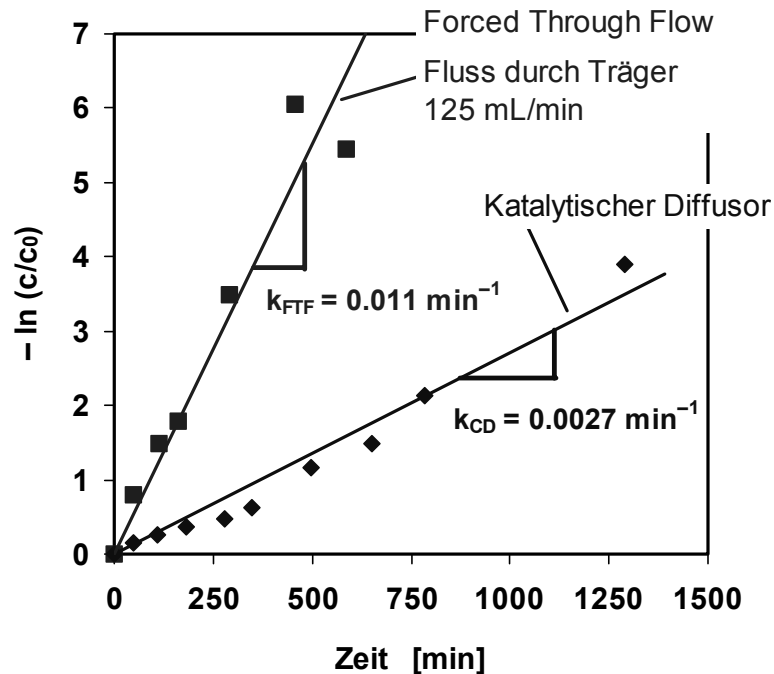


Abbildung 12-5: Ermittlung pseudohomogener Geschwindigkeitskonstanten unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung

Bezieht man die Geschwindigkeitskonstanten auf 1 Liter Reaktionslösung und berücksichtigt die vorhandene Palladiummenge (15 mg bzw. 18.4 mg) erhält man $k_{\text{CD}} = 0.135 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ für den katalytischen Diffusor und $k_{\text{FTF}} = 0.448 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ für den durchströmten Membrankatalysator.

Für einen geforderten Umsatzgrad von 99 % in einem idealen Strömungsrohr, von z. B. 10 mg/L Chloroform auf 0.1 mg/L, bei einer vertretbaren, mittleren Verweilzeit von $\tau = 10$ Minuten ergibt sich:

$$k \cdot \tau = -\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -\ln\left(\frac{0.1}{10}\right) = 4.6 \quad \Rightarrow \quad k = 0.46 \text{ min}^{-1}$$

Vergleicht man diese Geschwindigkeitskonstante mit der zuvor ermittelten, lässt sich erkennen, dass beim katalytischen Diffusor hierfür 3.41 g Palladium pro Liter Reaktionsvolumen oder bei einer Palladiumbeladung von 5 g/m^2 680 m^2 Membranfläche pro Kubikmeter Reaktionsvolumen benötigt werden. Bei einer rohrförmigen Membran, bei der das belastete Wasser durch das Rohrrinnere geführt wird, entspricht dies einem inneren

Durchmesser von 5.9 mm. Diese Größenordnung kann in einem Mehrkanalelement realisiert werden (siehe Kapitel 14).

Das *Forced Through Flow*-Konzept könnte in einem Schlaufenreaktor entsprechend Abbildung 12-6 realisiert werden.

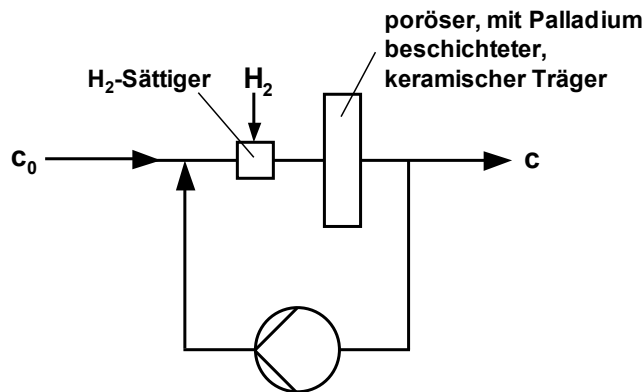


Abbildung 12-6: Realisierung des kontinuierlich betriebenen, durchströmten Membrankatalysators im Schlaufenreaktor

Wenn die im Kreislauf geführte Flüssigkeitsmenge so groß gewählt wird, dass innerhalb des porösen, keramischen Trägers keine Konzentrationsgradienten auftreten, verhält sich der Schlaufenreaktor wie ein ideal durchmischter, kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor. Für diesen gilt folgende Auslegungsbeziehung, falls keine Volumenänderung durch die Reaktion stattfindet.

$$\tau = \frac{c_0 - c}{r}$$

Für eine Reaktion 1. Ordnung und durch Umformung erhält man:

$$\tau = \frac{c_0 - c}{k \cdot c}$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right)$$

Mit demselben geforderten Umsatzgrad und derselben Verweilzeit wie zuvor ergibt sich:

$$k = \frac{1}{10 \text{ min}} \cdot \left(\frac{10}{0.1} - 1 \right) = 9.9 \text{ min}^{-1}$$

Durch Vergleich dieser erforderlichen Geschwindigkeitskonstante mit der zuvor ermittelten, auf die Palladiummenge bezogenen Geschwindigkeitskonstante ergibt sich, dass mit dem hohen, geforderten Umsatzgrad von 99 % hierfür 22.1 g Palladium pro Liter Reaktionsvolumen notwendig wären. Beim kontinuierlich betriebenen Rührkessel bzw. bei dem in Abbildung 12-6 dargestellten Schlaufenreaktor wird die Ausgangskonzentration unmittelbar nach Eintritt in den Reaktor auf Endkonzentration verdünnt. Bei einer Reaktionsordnung größer 0, bedeutet dies, dass im kontinuierlich betriebenen Rührkessel niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten als im Batch-Reaktor oder im kontinuierlich betriebenen Strömungsrohr resultieren. Bei einer Anordnung mehrerer Rührkesselreaktoren in einer Rührkesselkaskade, nähert sich das Verhalten der Kaskade mit zunehmender Kesselzahl dem des kontinuierlich betriebenen Strömungsrohres an. Das gleiche gilt für die Anordnung von mehreren Schlaufenreaktoren in Reihe, so wie sie in Abbildung 12-7 dargestellt ist.

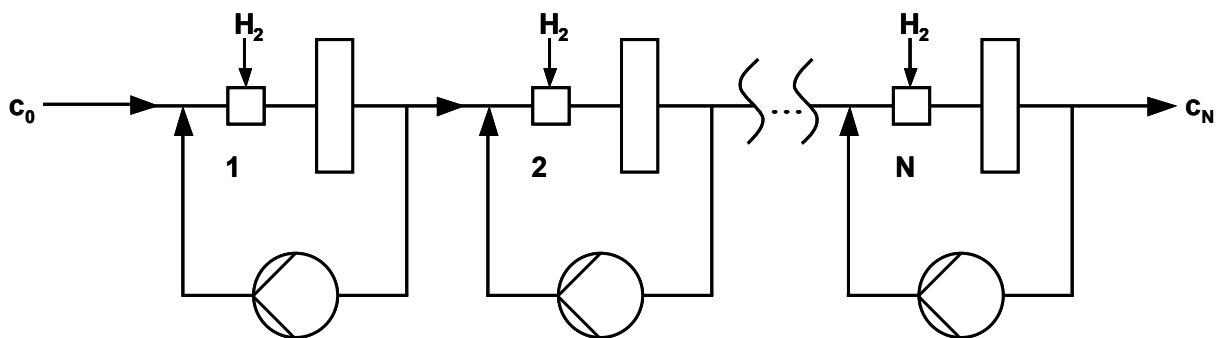


Abbildung 12-7: Anordnung mehrerer Schlaufenreaktoren in Reihe

Für die Kaskade von Schlaufenreaktoren mit einer Anzahl von N Reaktoren gilt für die Konzentration am Ausgang des N-ten Schlaufenreaktors [146]:

$$c_N = \frac{c_0}{(1 + k \cdot \tau)^N}$$

Durch Umformung erhält man:

$$k = \frac{\left(\frac{c_0}{c_N}\right)^{\frac{1}{N}} - 1}{\tau}$$

Bei drei Schlaufenreaktoren in Reihe erhält man $k = 0.364 \text{ min}^{-1}$. Daraus ergibt sich wiederum durch Vergleich mit der zuvor ermittelten auf die Palladiummenge bezogene Geschwindigkeitskonstante eine Palladiummenge von 0.81 g Palladium pro Schlaufenreaktor und Liter Reaktionsvolumen oder eine insgesamt erforderliche Palladiummenge von 2.43 g.

Für 5 Reaktoren in Reihe ergibt sich ein k von 0.151 min^{-1} bzw. eine erforderliche Gesamtmenge von Palladium von 1.69 g. In Abbildung 12-8 ist die erforderliche auf die einzelnen Schlaufenreaktoren verteilte Palladiummenge in Abhängigkeit der Anzahl der in Reihe geschalteten Reaktoren aufgetragen. Geht die Anzahl N der in Reihe geschalteten Reaktoren gegen unendlich, ergibt sich rechnerisch eine minimale Menge von 1.027 g Palladium.

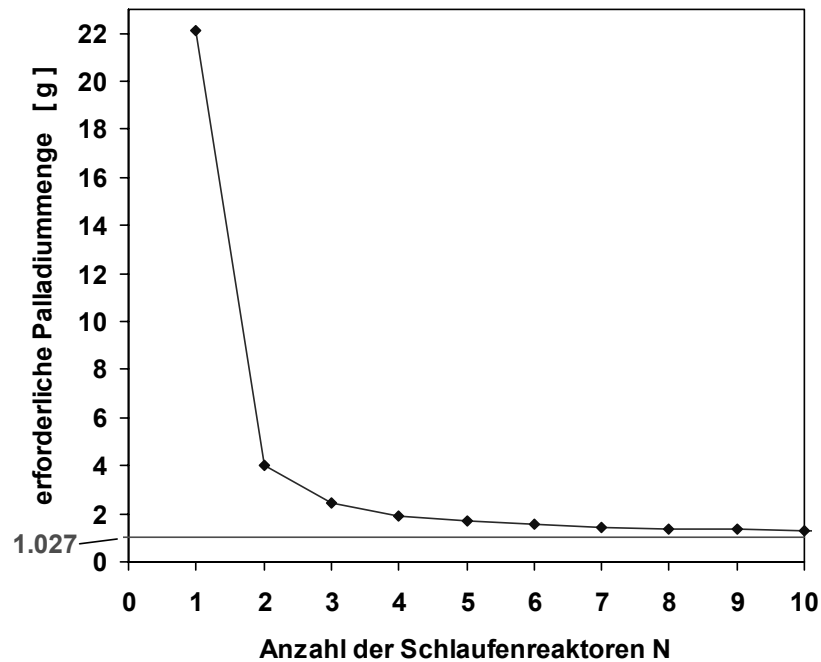


Abbildung 12-8: Insgesamt erforderliche Palladiummenge in Abhängigkeit der Anzahl der hintereinander geschalteten Schlaufenreaktoren (bei 1 L Reaktionsvolumen pro Schlaufenreaktor)

Der angestellte Vergleich zeigt anschaulich, dass der durchströmte Membrankatalysator, der im Batchreaktor deutlich höhere Aktivitäten liefert, bei einem kontinuierlichen Verfahren durchaus schlechter abschneiden kann. Erst durch das Hintereinanderschalten mehrerer Schlaufenreaktoren mit durchströmten Membrankatalysatoren verbessert sich die Leistung dieses Systems. Dies hätte aber wiederum einen deutlich höheren technischen Aufwand zur Folge. Die hier erhaltenen Werte sind allerdings auch auf den hohen geforderten Umsatzgrad zurückzuführen. Bei einem geforderten Umsatzgrad von beispielsweise nur 80 %, wären für den in einem Mehrkanalelement realisierten katalytischen Diffusor 1.19 g Palladium pro Liter Reaktionsvolumen notwendig, für den in einem einzelnen Schlaufenreaktor realisierten durchströmten Membrankatalysator hingegen nur 0.89 g Palladium pro Liter Reaktionsvolumen.

13 Synthese von Wasserstoffperoxid

In dieser Arbeit wurden Experimente zur H₂O₂-Direktsynthese an Palladium-Kohlenstoff-Membranen durchgeführt. Vor der Beschreibung dieser Experimente wird zur Erklärung des Hintergrundes näher auf die Verwendung und Herstellung von Wasserstoffperoxid, die H₂O₂-Synthese aus den Elementen, die Herstellung von Propylenoxid mit H₂O₂ und die Herstellung von Kohlenstoff-Membranen eingegangen.

13.1 Verwendung von Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid (H₂O₂) wird für verschiedenste Anwendungen eingesetzt [185-188]. Hauptanwendungsgebiete sind der Einsatz von H₂O₂ zum Bleichen von Holz, Zellstoff, Papier, Textilien, Fetten und Ölen, zur Herstellung von Bleichmitteln für die Waschmittelindustrie und in der Kosmetik für die Haarbleiche, und der Einsatz als Reinigungs- und Desinfektionsmittel.

In der chemischen Industrie findet H₂O₂ Anwendung als Oxidationsmittel und unter anderem als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Epoxiden (z. B. Propylenoxid), Caprolactonen und Polymerisations-Initiatoren. Im Umweltschutzbereich gewinnt Wasserstoffperoxid zunehmend an Bedeutung als umweltfreundliches Oxidationsmittel zur Entgiftung und Desodorierung von Abwässern.

13.2 Industrielle Herstellung von H₂O₂

Wasserstoffperoxid wird industriell nach 3 verschiedenen Verfahren hergestellt [185-188]. Diese sind das Elektrolyseverfahren, das Isopropanol-Verfahren und das Anthrachinon-Verfahren. Dem letzteren kommt dabei besondere Bedeutung zu, da etwa 95 % der weltweiten Produktion nach diesem Verfahren hergestellt werden.

Elektrolyse-Verfahren

Beim Elektrolyse-Verfahren (Abbildung 13-1) wird Perschwefelsäure (H₂S₂O₈) durch anodische oxidative Kopplung von Schwefelsäure erzeugt. Gleichzeitig entsteht Wasserstoff.

Durch anschließende Hydrolyse der Perschwefelsäure wird Wasserstoffperoxid gebildet. Die dabei entstehende Schwefelsäure wird wieder in den Prozess zurückgeführt.

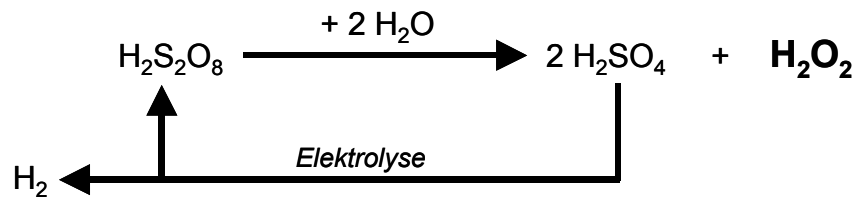


Abbildung 13-1: H_2O_2 -Synthese nach dem Elektrolyse-Verfahren

Isopropanol-Verfahren

Isopropanol (2-Propanol) wird beim Isopropanol-Verfahren (Abbildung 13-2) mit Luft oxidiert, wobei Aceton und H_2O_2 entstehen. Die Oxidationsreaktion benötigt keinen eigenen Katalysator. Sie verläuft autokatalytisch, da sie durch das entstehende H_2O_2 katalysiert wird. Durch Zugabe von geringen Mengen H_2O_2 zu Anfang der Reaktion wird die Induktionsperiode verkürzt. Da Aceton ein Wertprodukt darstellt, wird das Verfahren nicht wie in Abbildung 13-2 angedeutet als Kreisprozess gefahren. Prinzipiell wäre es jedoch möglich, Aceton wieder zu 2-Propanol zu reduzieren.

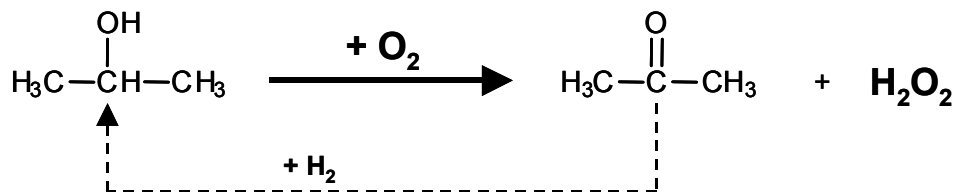


Abbildung 13-2: Reaktionsablauf beim Isopropanol-Verfahren

Anthrachinon-Verfahren

Wasserstoffperoxid entsteht beim Anthrachinon-Verfahren durch Oxidation eines 2-Alkyl-9,10-Anthrahydrochinons mit Luft zum entsprechenden Anthrachinon (siehe Abbildung 13-3). Die Oxidation wird bei Temperaturen von 30-80°C und einem Druck von etwa 5 bar durchgeführt; sie läuft autokatalytisch ab. Eine derartige Reaktion wird als Autoxidation und das Anthrachinon-Verfahren daher häufig kurz als AO-Verfahren bezeichnet.

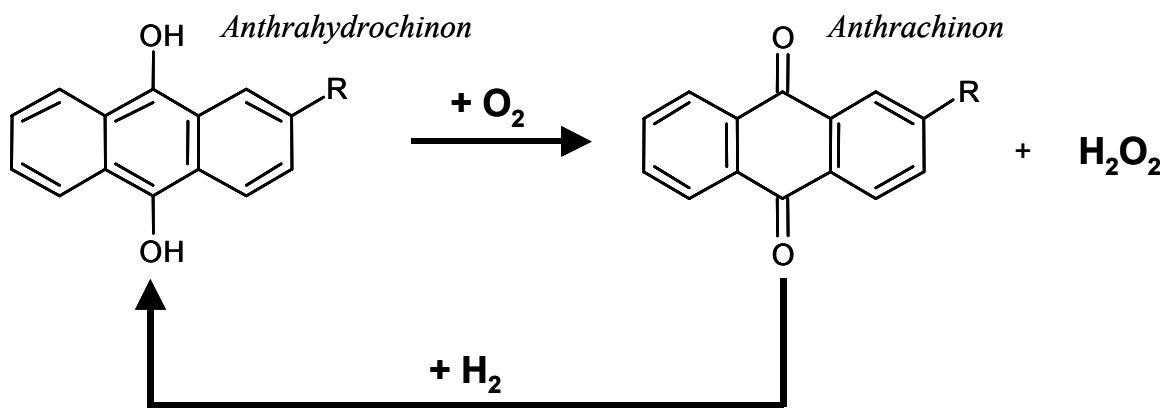


Abbildung 13-3: H₂O₂-Synthese nach dem Anthrachinon-Verfahren

Das Reaktionsgemisch besteht zu etwa 10-20 Gew.-% aus dem "Reaktionsträger" Anthrachinon bzw. Anthrahydrochinon. Dieser ist in einem Gemisch aus verschiedenen Lösemitteln gelöst. Aromaten werden als "Chinonlöser" verwendet und sorgen dafür, dass das Anthrachinon während der Reaktion in Lösung bleibt. Polare Verbindungen wie Trioctylphosphat, Diisobutylcarbinol oder Methylcyclohexanolacetat verhindern als "Hydrochinonlöser" die Auskristallisation der Hydrochinonform.

Das entstandene Wasserstoffperoxid wird mit Wasser extrahiert, wodurch eine 15-35 %-ige H₂O₂-Lösung anfällt, die durch Destillation auf etwa 70 Gew.-% aufkonzentriert werden kann.

Im ablaufenden Kreisprozess wird anschließend das entstandene Anthrachinon an einem Katalysator wieder zum Anthrahydrochinon hydriert. Als Katalysatoren eignen sich Raney-Nickel, Palladium-Mohr in Pulverform oder geträgertes Palladium als Suspensions- oder Festbettkatalysator. Der Mechanismus des Anthrachinon-Verfahrens ist bedeutend komplizierter als in Abbildung 13-3 dargestellt, prinzipiell stimmt jedoch die Aussage, dass bei diesem Verfahren Wasserstoffperoxid aus den Gasen H₂ und O₂ unter Vermittlung von Anthrachinonderivaten hergestellt wird.

Nachteile des Anthrachinon-Verfahrens

Wasserstoffperoxid ist ein sehr umweltfreundliches Oxidationsmittel, da bei seiner Zersetzung nur Wasser und Sauerstoff entstehen. Der Grund für seine eingeschränkte Nutzung und die immer noch weite Verbreitung von chlorhaltigen Oxidationsmitteln liegt in den Verfahrensproblemen und den damit verbundenen hohen Kosten des Anthrachinonverfahrens begründet [189]:

Nebenreaktionen bei der Hydrierung des Anthrachinons zu Anthrahydrochinon führen zu Verlusten des Reaktionsträgers und der Lösemittel. Diese müssen mit der Zeit ersetzt und Nebenprodukte abgetrennt werden. Bei der Extraktion des Wasserstoffperoxids aus dem Lösemittelgemisch findet eine gegenseitige Verunreinigung der beiden Phasen statt. Wasser gelangt teilweise in das organische Reaktionsgemisch, die erhaltene wässrige H₂O₂-Lösung enthält organische Substanzen. Folglich ist eine weitere Aufreinigung des Wasserstoffperoxids nötig. Diese erfolgt in einer verfahrenstechnisch aufwendigen und kostenintensiven Vakuumdestillation.

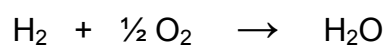
13.3 H₂O₂-Direktsynthese aus den Elementen

Hugo Henkel und **Walter Weber** haben **1914** in ihrem Patent US 1,108,752 [190] zum erstenmal die **Direktsynthese von Wasserstoffperoxid** aus den Gasen **H₂** und **O₂** beschrieben. Die Reaktion läuft bei Umgebungstemperaturen, aber bei erhöhtem Druck mit Hilfe eines Katalysators in Gegenwart von Wasser ab. Als Katalysator kommen Elemente in Frage, die in der Lage sind, Wasserstoffgas chemisch zu binden, z. B. die Metalle Palladium, Platin und Nickel. Das Verfahren hat nach Henkel und Weber vor allem Vorteile gegenüber einer H₂O₂-Synthese durch kathodische Reduktion eines O₂-enthaltenden Elektrolyten. Danach entfällt bei der Direktsynthese der Elektrolyt und dessen aufwendige Abtrennung, man erhält eine reine H₂O₂-Lösung. Beispielhaft wird im Patent folgendes Experiment beschrieben: Eine poröses Tonrohr, das zuvor mit Palladium beschichtet wurde, befindet sich in einem Kessel unter Wasser. Im Wasser ist Sauerstoff unter erhöhten Druck gelöst. Der Sauerstoff kommt somit mit der Außenseite des Tonrohres und dadurch mit dem Katalysator in Kontakt. Bei Verwendung von Luft als O₂-Quelle muss der Druck entsprechend des kleineren O₂-Partialdrucks erhöht werden. Ins Innere des porösen Rohres wird Wasserstoff geleitet. H₂ und O₂ verbinden sich in Gegenwart des Palladiums zu H₂O₂. Aussagen über erreichbare H₂O₂-Konzentrationen oder H₂O₂-Selektivitäten sind im Patent nicht angegeben.

Neben der Bildung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff



läuft bei der Umsetzung an einem Hydrierkatalysator gleichzeitig auch die **Nebenreaktion zu Wasser** ab:



Die Selektivität zu H₂O₂ in Bezug auf den eingesetzten Wasserstoff, oder kurz die "Wasserstoffselektivität", ist die Anzahl der gebildeten Mole H₂O₂ bezogen auf die Anzahl der verbrauchten Mole H₂. An Edelmetallen wie Platin oder Palladium wird allerdings auch der **Zerfall des gebildeten Wasserstoffperoxids** zu Wasser und Sauerstoff katalysiert.



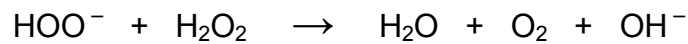
Zusätzlich kann **H₂O₂** auch **durch** den am Hydrierkatalysator aktivierten **Wasserstoff zu Wasser reduziert** werden.



Luft et al. [191,192] haben versucht durch die **Präparation bimetallischer Katalysatoren**, die Selektivität zu H₂O₂ zu steigern. Untersucht wurden Kombinationen von Palladium mit Gold, Silber, Rhodium, Iridium und Ruthenium. Für die Wasserstoffperoxid-Direktsynthese haben sich vor allem Gold und Iridium als Zweitmetall als vorteilhaft erwiesen. Die Kombinationen Palladium-Gold mit einem Atomanteil an Gold von 50 % sowie Pd + 7.7 Atom-% Ir auf einem Al₂O₃-Träger, ergaben in etwa doppelt so hohe Aktivitäten wie monometallisches Palladium. Die Selektivitäten dieser bimetallischen Katalysatoren zu H₂O₂ sind jedoch nur geringfügig höher als bei reinem Palladium. Ist der Anteil des Zweitmetalls zu hoch, z. B. 70 % Au oder 10 % Ir, werden sogar deutlich schlechtere Selektivitäten erhalten.

In den Patenten US 4,681,751 [193] und US 4,772,458 [194] von **du Pont** wird ein Verfahren zur H₂O₂-Direktsynthese beschrieben, bei dem ein wässriges Reaktionsmedium verwendet wird. Als Katalysator kommt vorzugsweise **Palladium auf Aktivkohle** zum Einsatz, da mit Aktivkohle als Trägermaterial höhere H₂O₂-Konzentrationen als mit Silikagel oder α-Al₂O₃ erreicht werden können. Zur Inhibierung des H₂O₂-Zerfalls wird dem Reaktionsmedium Wasser ein **starke Säure wie Schwefelsäure**, Salzsäure oder Orthophosphorsäure zugeben. Durch die Zugabe von **Natriumbromid als Promotor** wird die Selektivität zu H₂O₂ erhöht. Das Verhältnis von O₂:H₂ im Reaktionsgemisch liegt im Bereich 2:1 bis zu oberhalb von 20:1. Hohe O₂:H₂-Verhältnisse oberhalb von 20:1 sind vorzuziehen, um die Bildung eines explosionsfähigen Gemisches zu verhindern. Die Konzentration des Bromid-Promotors beträgt vorzugsweise 5·10⁻⁵ bis 0.2 mol/L, der **Druck sollte im Bereich von 28 bar bis 175 bar** über Umgebungsdruck liegen und die Reaktionstemperatur im Bereich von 0°C bis 25°C. Im Beispielperiment 1 des US-Patents 4,772,458 wurden 18 g Wasser, 1 g H₂SO₄ (0.5 mol/L) und 1 g NaBr-Lösung (0.001 mol/L) in einen 400 mL-Autoklaven gegeben. Der Druck im Autoklaven wurde durch Zugabe von Wasserstoff auf 24.8 bar und anschließend durch Zugabe von Sauerstoff auf 139 bar gebracht. Der Autoklav wurde während einer Reaktionszeit von 3 Stunden kontinuierlich geschüttelt. Danach betrug die H₂O₂-Konzentration 12.6 Gew.-% bei einer Selektivität zu H₂O₂ von 66 %.

Im Patent EP 0 574 438 B1 [196] von Solvay Interlox werden die Funktionsweise der starken Säure und des Halogenidpromotors im wässrigen Reaktionsmedium näher erläutert. Demnach verringert die Zugabe einer starken Säure die spontane, unkatalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxids, die durch Hydrolyse und Abspaltung eines Protons initiiert wird.



Der pH-Wert der Reaktionslösung sollte daher im Bereich 0.5 bis 1.5 liegen. Bei höheren Säurekonzentrationen verringert sich die Gaslöslichkeit und die Säure kann mit dem Wasserstoff reagieren [196].

Der Halogenidpromotor, vorzugsweise Bromid, wird der flüssigen Phase zugegeben. Dieser belegt teilweise die Palladiumoberfläche und vermindert somit die Zahl vorhandener Zersetzungstellen für H_2O_2 . Die optimale Bromid-Konzentration muss zuvor ermittelt werden, um einerseits eine Belegung aller oder der meisten aktiven Zentren zu erreichen, andererseits darf die Konzentration nicht zu hoch sein, um die Oxidation des freien Bromids zu Brom durch H_2O_2 zu verhindern, wodurch letzteres wiederum verbraucht würde.

Weiterhin wird im Patent EP 0 574 438 B1 [196] die Verwendung von unlöslichen Erdalkalisulfaten, vorzugsweise Bariumsulfat, als vorteilhaftes Trägermaterial für Palladium beschrieben. Bei einem **BaSO₄-Träger** können ähnlich hohe H_2O_2 -Konzentrationen im Bereich von 2-8 Gew.-% wie bei konventionellen Trägermaterialien wie Kohlenstoff, Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ etc. erreicht werden. Die Selektivitäten zu H_2O_2 sind bei BaSO_4 allerdings deutlich höher (88-98 %) im Vergleich zu den herkömmlichen Materialien (70-73 %), der Wasserstoffverbrauch damit geringer.

Zirkonoxid oder supersaures Zirkonoxid werden in EP 0 537 836 B1 [197], andere **saure Materialien** wie saure anorganische oder organische Ionenaustauscher, saure Zeolithe (z. B. ZSM5) Sulfonsäuregruppen enthaltende Polysiloxane oder Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen enthaltende makroporöse organische Ionenaustauscher in WO 99/52820 [198] als vorteilhafte Trägermaterialien für Palladium für die H_2O_2 -Direktsynthese beschrieben.

Neben sauren Trägermaterialien sind auch organische oder anorganische, **hydrophobe Träger** als vorteilhafte Materialien für den Erhalt hoher H_2O_2 -Konzentrationen in der Literatur zu finden. In der Patentanmeldung EP 0 366 419 A1 [199] werden Styrol-Divinylbenzol, Polytetrafluorethylen, Polyethylen, Polypropylen, Silikalith, hydrophober Kohlenstoff oder fluorierter Kohlenstoff als geeignete Trägermaterialien genannt. Das hydrophobe Material soll verhindern, dass einmal entstandenes Wasserstoffperoxid wieder zurück an die Katalysatoroberfläche gelangen kann und dort zersetzt oder reduziert wird.

In GB 1,056,126 [200] empfiehlt Hooper die Verwendung eines Reaktionsgemisches, das eine **Sauerstoff enthaltene, organische Komponente** wie Alkohol, Keton, Ether, Esther, Amid oder eine Carbonsäure aufweist. Die Reaktion wird durch die Sauerstoff enthaltende, organische Verbindung beschleunigt. Bevorzugt wird ein Gemisch aus 75 Vol.-% Aceton und 25 Vol.-% Wasser. Allerdings können sich dabei unerwünschte organische Peroxide bilden [201]. In US 4,335,092 [201] wird daher von Dalton die Verwendung von **Methanol mit** bis

zu 1 Gew.-% **Formaldehyd** und mit mindestens 0.0001 mol **HCl** pro Liter Reaktionsgemisch als vorteilhaft dargestellt. Das Methanol sollte dabei nicht als ein Gemisch mit Wasser vorliegen, sondern sollte wasserfrei sein oder höchstens Spuren von Wasser enthalten. Im Methanol als Reaktionsgemisch ergeben sich höhere H₂O₂-Bildungsraten aufgrund der höheren Löslichkeit von H₂ und O₂ im Vergleich zu einem wässrigen Reaktionsmedium. Die Auflösung bzw. der Verlust des Palladium-Katalysators durch Säure (v. a. HCl) ist in Methanol aufgrund der schlechteren Löslichkeit des Palladiumsalzes wesentlich geringer als in Wasser [201]. Nach den Angaben im Patent ist Methanol im Gegensatz zu anderen organischen Verbindungen wie Aceton zudem relativ inert und bildet daher kaum unerwünschte, organische Peroxide. Auch die destillative Trennung eines H₂O₂/Methanol-Gemisches wäre im Vergleich zu einem H₂O₂/Wasser-Gemisch aufgrund des niedrigeren Siedepunktes und der geringeren Verdampfungswärme des Methanols einfacher und energetisch weniger aufwendig. Die Zugabe von geringen Mengen Formaldehyd vermindert die H₂O₂-Zersetzung und unterdrückt zusätzlich die Bildung organischer Peroxide. Organische Peroxide sind unsicher, schwer zu entfernen und stellen ein Katalysatorgift dar. Starke Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure u. a. unterdrücken auch in Methanol, wie zuvor beschrieben, die Hydrolyse des gebildeten Wasserstoffperoxids. In Verbindung mit Methanol hat sich nach Dalton Salzsäure als am besten geeignet erwiesen, die Zersetzung von H₂O₂ zu unterdrücken. In einem Beispiellexperiment wird als geeignetes Reaktionsgemisch Methanol mit 0.1 Gew.-% Formaldehyd, jeweils 100 ppm Natriummetaphosphat und Natriumpyrophosphat als zusätzliche Stabilisatoren, 0.0125 mol H₂SO₄ und 0.0013 mol HCl pro Liter Reaktionsmedium genannt. Mit diesem Reaktionsgemisch und bei Verwendung eines Palladium-Kohlenstoff-Katalysators konnte nach 3 Stunden Reaktionszeit bei einer Temperatur von 0°C und einem Druck von etwa 28 bar eine H₂O₂-Konzentration über 15 Gew.-% erhalten werden.

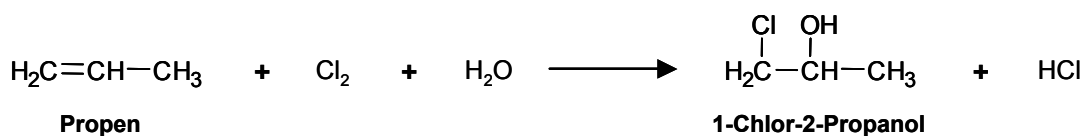
Choudary beschreibt in US 6,448,199 B1 [202] die Verwendung von **hydrophoben Kompositmembranen** für die H₂O₂-Direktsynthese. Als Ausgangsmaterial werden poröse, keramische Rohrmembranen verwendet, wie sie für Ultrafiltrationszwecke eingesetzt werden. Die Membranen besitzen auf der Innenseite eine Deckschicht aus γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ oder ZrO₂. Auf diese wird durch nasschemische Abscheidung (Electroless Plating) eine dichte Palladium-Zweitmetall-Schicht aufgebracht, die nur für Wasserstoff durchlässig ist. Als Zweitmetall sind Kupfer, Silber, Gold oder Ruthenium geeignet. Anschließend wird zusätzlich ein dünner Palladium-Film, vorzugsweise mit einer Dicke von 0.1-1 μ m abgeschieden. Dieser Palladiumfilm wird mit Hilfe von O₂, N₂O, H₂O₂, HClO₄, HOCl, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ an der Oberfläche oxidiert. Nach Angaben von Choudary ist Palladiumoxid für die H₂O₂-Synthese selektiver als metallisches Palladium. Schließlich wird eine hydrophobe Schicht aus Polyfluorkohlenwasserstoff, Silikongummi oder Polysulfonen unter Zuhilfenahme von Lösungs- und Vernetzungsmitteln auf die Membran aufgebracht. Die Verwendung dieser so hergestellten Membran ermöglicht nach Choudary die ungefährliche direkte Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff zu H₂O₂, da die Vormischung der beiden Gase und damit die Bildung eines explosiven Gemisches entfällt. Die hydrophobe Schicht trennt das wässrige Reaktionsmedium und die katalytische Oberfläche. Das entstehende

Wasserstoffperoxid wird schnell in der wässrigen Lösung aufgenommen und kann wegen der hydrophoben Schicht nicht mehr zurück an den Katalysator gelangen. Der katalytische H_2O_2 -Zerfall wird somit verhindert und es ergeben sich höhere H_2O_2 -Selektivitäten.

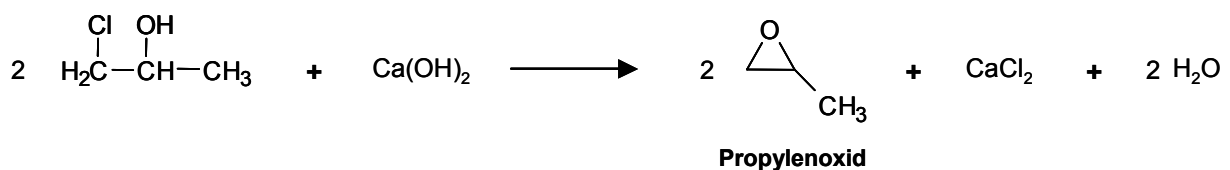
Bei einer hydrophoben Kompositmembran, deren hydrophobe Schicht durch Aufbringen von Polyvinylidenfluorid mit Dimethylformamid als Lösungsmittel erzeugt wurde, konnte mit einer 0.02 molaren Schwefelsäure, die 5 ppm Natriumpyrophosphat als Stabilisator enthielt, bei nahezu vollständigem H_2 -Umsatz (99.5 %) eine H_2O_2 -Selektivität von 83.2 % erreicht werden [203]. Das Reaktionsmedium mit einem O_2 -Partialdruck von etwa 1.1 bar wurde dazu mit einer mittleren Verweilzeit von 10 Minuten durch die Membran geleitet. Der Wasserstoffdruck auf der Außenseite der Membran betrug 2.3 bar. Trotz hoher H_2O_2 -Selektivität konnte bei diesen Drücken und der sich ergebenden Verweilzeit in der Membran nur eine Konzentration von 0.0066 mol H_2O_2 pro Liter erreicht werden. Dies entspricht 0.0225 Gew.-%. Deutliche höhere Konzentration sind bei höheren Drücken und längeren Verweilzeiten zu erwarten.

13.4 Herstellung von Propylenoxid

Propylenoxid (PO) zählt zu einem der wichtigsten chemischen Zwischenprodukte. Es wird v. a. für die Herstellung von Polymeren (Polyurethane und Polyester), sauerstoffhaltigen Lösemitteln (Propylenglykolether) und industriell wichtigen Fluiden (Monopropylenglykol und Polyglykol) verwendet [204]. 55 % der weltweiten Propylenoxid-Produktion werden nach dem **Chlorhydrin-Prozess** aus Propen, Chlor und Wasser hergestellt [205].

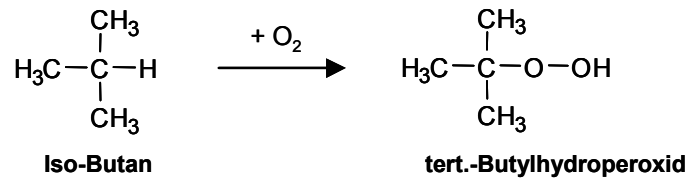


Durch Reaktion des entstehenden Chlorpropanols (Propylenchlorhydrin) mit Kalkmilch oder Ätznatron erhält man Propylenoxid.

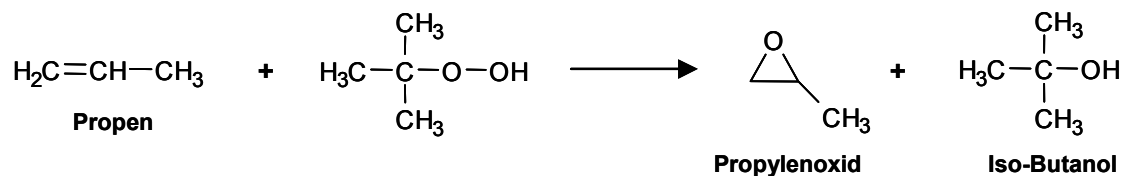


Bei diesem Verfahren entstehen allerdings eine Vielzahl unerwünschter Nebenprodukte. Das anfallende CaCl_2 enthält verschiedene chlorhaltige, organische Verbindungen [218] und es fällt zudem ein aufzubereitendes Abwasser an.

Der übrige Anteil der globalen PO-Produktion basiert auf Verfahren, bei denen **Propen mit organischen Hydroperoxiden (R–O–O–H) zu Propylenoxid oxidiert** wird. Durch Oxidation von Iso-Butan mit Sauerstoff beispielsweise erhält man tert.-Butylhydroperoxid.



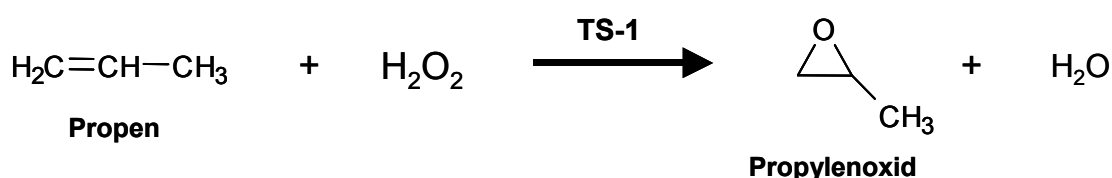
Durch Reaktion von Propen mit dem Hydroperoxid an einem homogenen Molybdän-Katalysator entsteht Propylenoxid und als sogenanntes Co-Produkt erhält man Iso-Butanol [204].



Durch Abspaltung von Wasser wird aus dem Iso-Butanol Iso-Buten erhalten, aus dem anschließend Methyl-tert.-Butylether (MTBE) als zusätzliches Wertprodukt erzeugt werden kann. Alternativ kann für diese Reaktion ein anderes Hydroperoxid eingesetzt werden. Bei Verwendung von Ethylbenzol-Hydroperoxid, das zunächst durch Luftoxidation aus Ethylbenzol erzeugt wird, fällt Styrol als Co-Produkt an [204].

13.5 Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid mit H₂O₂

Propylenoxid kann aber auch durch die **Oxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid** hergestellt werden.

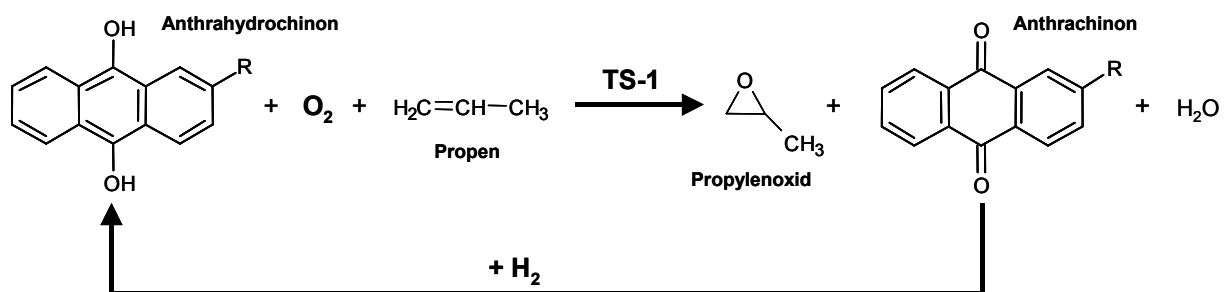


Die Reaktion kann an einem Molybdän- [204] oder Wolframkatalysator ablaufen [206]. **Anic/EniChem** [207-209] entwickelten für diese Reaktion einen **Titan-Silikalith**-Katalysator mit MFI-Struktur (**TS-1**), mit dem PO-Selektivitäten von 75-97 % in einem Methanol-Wasser-Gemisch bei 40–50°C und einem Propendruck von 4 bar erreicht werden können. Dieses Verfahren gilt als besonders umweltfreundlich, da im Gegensatz zu den her-

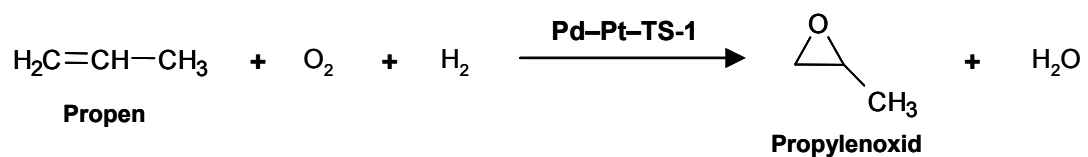
kömmlichen Verfahren außer Wasser keine unerwünschten Nebenprodukte oder Co-Produkte anfallen. Allerdings ist die Umsetzung dieses Verfahrens bislang an den hohen Kosten des Wasserstoffperoxids gescheitert.

Diese Reaktion wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht [216-226]. Bei einer kombinierten H_2O_2 -PO-Produktionsanlage, bei der H_2O_2 direkt vor Ort erzeugt und zur Verfügung gestellt wird, entfallen u. a. die hohen Transportkosten für Wasserstoffperoxid. Für die Kombination der H_2O_2 -Synthese mit der Epoxidierung von Propan zu Propylenoxid gibt es 3 unterschiedliche Ansätze:

1. Wasserstoffperoxid kann nach dem Anthrachinonprozess oder nach einem anderen Verfahren separat vor Ort erzeugt werden [217]. Nach dem Extraktions- oder Destillationsschritt wird das Wasserstoffperoxid der Epoxidierung zugeführt.
2. Die Epoxidierung wird mit dem herkömmlichen Anthrachinonprozess kombiniert [216,217]: Dabei wird Propan zusammen mit Sauerstoff der Oxidationsstufe des Anthrachinon-Prozesses in Gegenwart eines TS-1-Katalysators zugeführt. Zunächst entsteht in situ H_2O_2 , das unmittelbar bei der Oxidation von Propan am Titansilikalith verbraucht wird. Der organische Reaktionsträger (Anthrachinon / Anthrahydrochinon) beeinflusst die Epoxidierung nicht, da dessen Abmessung über der Porenweite des Titansilikalithen liegt [216]. Diese Verfahrensvariante ist im folgenden Schema dargestellt.



3. Bei der dritten Variante wird Propan mit einem H_2 - O_2 -Gemisch an einem edelmetallhaltigen TS-1 oxidiert [218-226].



Dies stellt die Kombination von H_2O_2 -Direktsynthese mit dem EniChem-Verfahren dar. Im Patent WO 97/47386 [225] der BASF AG werden Vanadiumsilikalithe mit Zeolith-Struktur als Alternative zu Titansilikalithen als geeignete Epoxidierungskatalysatoren

beschrieben. Als Edelmetalle kommen Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium, Rhenium, Gold in Frage.

Als am besten geeignete Kombination stellte sich nach Hölderlich et al. ein **Katalysator auf TS-1-Basis mit einem Palladiumanteil von 1 Gew.-% und einem Platinanteil von 0.01 bis 0.02 Gew.-%** heraus [218]. Die Edelmetalle können durch Nassimprägnierung mit entsprechenden Edelmetallsalzen auf den Titan-Silikalithen aufgebracht werden. Bei diesen Edelmetallgehalten werden die höchsten PO-Ausbeuten und PO-Selektivitäten erhalten. Die Zugabe von Platin hat nach Hölderlich einen starken Einfluss auf den Oxidationszustand des Palladiums. Mit zunehmenden Pt-Anteil nimmt der Anteil an Pd(II)-Spezies bis zu einem Grenzwert zu, was mit höheren PO-Ausbeuten verbunden ist. Höhere Anteile an Platin, z. B. 0.1 Gew.-% bewirken wieder geringere PO-Ausbeuten, da Platin die Hydrierung von Propen zu Propan katalysiert. Da ein hoher Anteil an Pd(II)-Spezies die Bildung von Propylenoxid begünstigt, ist das Katalysatorverhalten auch stark von den Präparations-, insbesondere den Reduktionsbedingungen abhängig.

H₂O₂-PO-Technologie kurz vor der technischen Realisierung ?

Die **BASF** AG plant zusammen mit der **DOW Chemical** Company den Bau einer Großanlage zur Herstellung von Propylenoxid mit Wasserstoffperoxid mit einer Kapazität von 250.000 Jahrestonnen [210-213]. Zur Erzeugung und Bereitstellung des notwendigen Wasserstoffperoxids ist die BASF zudem eine Kooperation mit der **Solvay** S. A. eingegangen [214]. Dow Chemical hat 2001 EniChems Polyurethan-Geschäft und damit deren H₂O₂-PO-Technologie und entsprechende Patente erworben [213].

Auch die **Degussa** AG und die **Uhde** GmbH haben gemeinsam ein H₂O₂-PO-Verfahren entwickelt. Zusammen mit Sasol Ltd. wird zur Zeit eine Machbarkeitsstudie durchgeführt. Für die geplante Anlage in Südafrika ist eine jährliche Kapazität von 60 000 Tonnen Propylenoxid vorgesehen [215].

Die nächsten Jahre werden zeigen, ob tatsächlich eine Großanlage zur Produktion von Propylenoxid auf Basis der Oxidation von Propen mit H₂O₂ gebaut werden wird. Die oben genannten Firmen geben sich jedoch sehr optimistisch. Ob bei den zukünftigen H₂O₂-PO-Anlagen das notwendige Wasserstoffperoxid vor Ort durch das traditionelle Anthrachinon-Verfahren oder durch Direktsynthese aus O₂ und H₂ hergestellt werden wird, bleibt abzuwarten.

13.6 H₂O₂-Direktsynthese mit katalytisch aktiven Membranen

Die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Gasen H₂ und O₂ kann auch an anorganischen, katalytisch aktiven Membranen erfolgen. In dieser Arbeit wurden erfolgreich erste H₂O₂-Synthese-Experimente an Palladium-Kohlenstoff-Membranen durchgeführt. Zur Erzeugung einer Kohlenstoffschicht auf einem keramischen Träger, wurde zunächst eine geeignete Beschichtungsmethode entwickelt, die hier detailliert beschrieben werden soll. Auf die erzeugte Kohlenstoffschicht wurde anschließend Palladium mit der in Kapitel 6.2.2 beschriebenen CVD-Methode abgeschieden.

Mit der hydrophoben Kohlenstoffschicht wird beabsichtigt, nach der Entstehung einen zweiten Kontakt des Wasserstoffperoxids mit dem Palladium und somit dessen Zersetzung am Katalysator zu verhindern.

Die Synthese von H₂O₂ an einer keramischen Membran könnte auch mit der Epoxidierung von Propylenoxid gekoppelt werden. Dazu wäre die Synthese eines Titansilikalithen (TS-1) auf einer keramischen Membran notwendig, sowie die Abscheidung von Palladium und Platin. An dieser Pd-Pt-TS-1-Membran könnte dann die Epoxidierung von Olefinen mit einem H₂-O₂-Gemisch näher untersucht werden.

Neben der Epoxidierung von Olefinen können mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel an einem Titan-Silikalith auch entsprechende Alkohole zu den Aldehyden oder Ketonen oxidiert und Aromaten zu Phenolen hydroxiliert werden [216,227]. Auch diese Reaktionen könnten mit der H₂O₂-Direktsynthese an anorganischen Membranen gekoppelt werden.

13.6.1 Herstellung eines Furanharzes

Zur Erzeugung einer hydrophoben Kohlenstoffschicht mit hoher spezifischer innerer Oberfläche auf einer keramischen Membran wird zunächst ein Furanharz aus Furfurylalkohol (2-Furanmethanol) hergestellt. Dazu werden 100 mL des Monomers Furfurylalkohol (Fluka 48100) in ein 250 mL Becherglas gegeben. Mit einem Magnetrührer wird der Alkohol gerührt und anschließend 2 mL einer 65 %-igen Salpetersäure langsam zugegeben. Das Becherglas wird mit einem Urglas abgedeckt, aber nicht verschlossen, da der Alkohol in Kontakt mit der Umgebungsluft bleiben soll. Der Alkohol erwärmt sich aufgrund der einsetzenden Polymerisation auf ca. 40°C und die leicht grüne Flüssigkeit verdunkelt sich. Der Alkohol wird einen Tag lang ohne weitere Wärmezufuhr gerührt. Während dieser Zeit findet teilweise die säurekatalysierte Polymerisation statt, die Flüssigkeit wird dunkler und viskoser. Abbildung 13-4 zeigt die säurekatalysierte Verharzung durch Kettenbildung und Vernetzung.

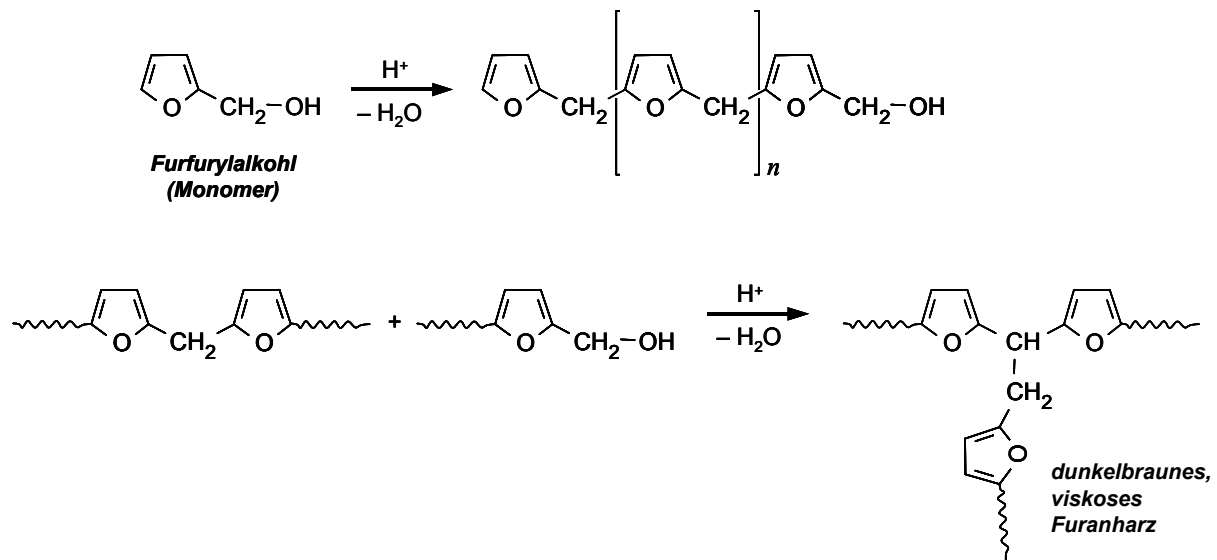


Abbildung 13-4: Polymerisation von Furfurylalkohol, Kettenbildung und Vernetzung [228]

Am nächsten Tag wird das Harz langsam unter Rühren auf 80°C erhitzt und die Temperatur eine Stunde beibehalten. Anschließend wird das Harz wieder abgekühlt, wobei das Harz ständig gerührt werden und das Becherglas mit einem Urglas bedeckt bleiben soll. Das Rühren verhindert unter anderem, dass es durch die während der Polymerisation freiwerdende Wärme zu einem Siedeverzug kommt. Das Urglas ermöglicht einen Rückfluss der aufsteigenden Dämpfe und verhindert eine Verunreinigung des Harzes. Am dritten und vierten Tag wird die viskose Flüssigkeit wiederum auf 80°C erwärmt, die Temperatur eine Stunde beibehalten und danach wieder abgekühlt. Anschließend sollte das Harz noch zwei Tage weitergerührt werden.

Das so hergestellte dunkelbraune, viskose Furanharz wird zur Aufbewahrung in eine Kunststoffflasche abgefüllt und kann so mehrere Monate aufbewahrt werden.

Durch Variation der Polymerisationsbedingungen können Furanharze unterschiedlicher Viskosität für unterschiedliche Anwendungen hergestellt werden. Dazu ist die Polymerisation bei 80°C unterschiedlich lange oder unterschiedlich oft, oder die Polymerisation ist bei niedrigerer bzw. höherer Temperatur auszuführen. Allerdings sollte bei einem offenen Reaktionsgefäß eine Temperatur von 90°C nicht überschritten werden, da es durch die freiwerdende Reaktionswärme leicht zu einem Siedeverzug kommen kann. Durch Polymerisation mit anderen Co-Monomeren oder anderen Verbindungen können die Eigenschaften der letztlich resultierenden Kohlenstoffschicht weiter verändert bzw. funktionelle Gruppen hinzugefügt werden. Durch Vermischen des Furanharzes mit Aceton kann es zudem für gewisse Anwendungen verdünnt werden.

13.6.2 Aufbringen von hydrophoben Kohlenstoffschichten auf keramischen Membranen & Pd-Abscheidung

Für die H₂O₂-Synthese-Experimente wurden die Porenwände der feinporösen Deckschicht (mittlerer Porendurchmesser: 100 nm) einer α -Al₂O₃-Membran mit Kohlenstoff beschichtet:

Dazu werden zuerst die Poren der Membrandeckschicht mit flüssigem Furanharz gefüllt. Das Harz kann dazu mit einem Pinsel oder in einer beliebigen Weise auf die Membranschicht aufgebracht werden. Aufgrund der Kapillarkräfte füllen sich dabei die Poren der Deckschicht mit dem Harz. Nach einer Einwirkzeit von etwa 10 Minuten wird die rohrförmige Membran in einen Membranhalter eingebaut. Die Enden der Membran sind dabei über Silikon-dichtungen abgedichtet. Mit Druckluft wird das Harz bei einem Druck von 18-20 bar aus den Poren anschließend wieder ausgeblasen. Durch diese Prozedur verbleibt nur an den Porenwänden ein dünner Film. Der Luftstrom durch die Membran wird für weitere 30 Minuten aufrecht erhalten bis das Harz an den Porenwänden trocken bzw. fest wird. Die Membran wird danach in einen herkömmlichen Laborofen überführt und dessen Temperatur innerhalb von 60 Minuten von Raumtemperatur auf 250°C erhöht. Für 2 Stunden verbleibt die Membran bei 250°C im Luftstrom im Ofen. Durch die weiter fortschreitende Polymerisation wechselt die Farbe des Harzes dabei von dunkelbraun zu grau-schwarz.

Nach dem Abkühlen des Ofens überführt man die Membran in einen Ofen mit Gasanschlüssen. Die rohrförmige Membran befindet sich im Ofen in einem rohrförmigen Quarzrohr und wird von einem keramischen Halter so getragen, dass sie nicht die Wände des Quarzrohres berührt. Die Temperatur des Ofens wird mit einer Heizrate von 1 K/min auf 900°C erhöht, wobei ein Heliumstrom (20 mL/min, Umgebungsdruck) mit einem Volumenanteil von 5 % Wasserstoff durch das Quarzrohr geleitet wird. Die Membran verbleibt für weitere 20 Stunden bei 900°C unter Gasfluss im Ofen, danach wird mit 1 K/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die durch Pyrolyse des Furanharzes entstehende Kohlenstoffschicht in der Membran weist eine sehr hohe spezifische Oberfläche von etwa 1400 m²/g, ein kumulatives Mikroporenvolumen von ca. 0.5 cm³/g (bestimmt nach Horvath-Kawazoe, Dubinin-Radushkevich) sowie ein kumulatives Mesoporenvolumen von 1.35 cm³/g (nach Barret, Joyner und Halenda) auf und ist elektrisch leitfähig.

Durch Änderung der Pyrolysebedingungen (Temperatur, Aufheizrate, Spülgas etc.) können allgemein die Eigenschaften der Kohlenstoffschicht gezielt beeinflusst werden. Auch kann das Furanharz auf andere Weise und für andere Anwendungen auf eine keramische Membran aufgebracht werden, z. B. als dünner Film zur Herstellung einer Gastrennmembran.

Anschließend wurde auf die so modifizierte keramische Membran mit Kohlenstoff in den Porenwänden entsprechend Kapitel 6.2.2 13 mg Palladium abgeschieden. Wie auf einer reinen keramischen Membran wurde dazu Vaseline als Lösungsvermittler eingesetzt. Auch in

diesem Fall wurde Palladium nur im Bereich der feinporösen Deckschicht auf dem dünnen Kohlenstofffilm abgeschieden. Allerdings wurde anschließend die Membran mit Palladium nicht in Luft, sondern in einem He/H₂-Strom (5 Vol.-% H₂) calciniert, um eine Oxidation des Kohlenstoffs zu verhindern.

13.6.3 H₂O₂-Synthese-Experimente

Abbildung 13-5 zeigt die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten H₂O₂-Synthese-Experimente. Als Reaktionslösung wurde deionisiertes Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure und Natriumbromid verwendet. Zur Herstellung einer Reaktionslösung wurden 2.8 g Schwefelsäure (98 Gew.-%) und 6 mg NaBr in einen 1 Liter-Maßkolben gegeben und anschließend mit deionisiertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Dies entspricht der Zusammensetzung des Beispiels 1 des US-Patents 4,772,458 [194]. Als Reaktionslösung kam bei beiden Experimenten 750 mL dieser Lösung zum Einsatz. Der pH-Wert dieser Lösung betrug 1.5.

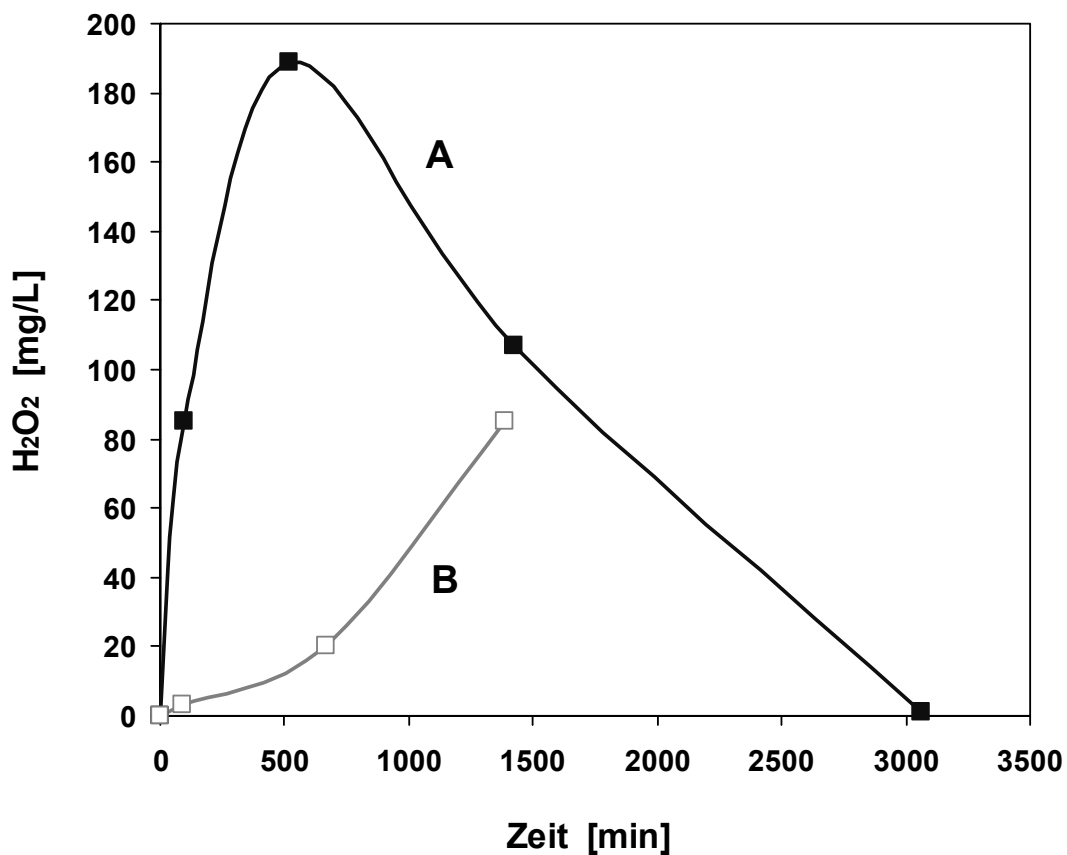
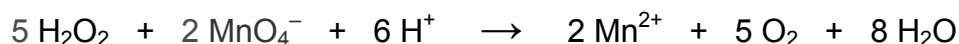


Abbildung 13-5: H₂O₂-Synthese an einer Palladium-Kohlenstoff-Membran (13 mg Pd, T_R = 20°C)
A: Zunächst O₂-Sättigung der Reaktionslösung bei 5 bar Überdruck, anschließend H₂-Dosierung in die Membran (8 bar)
B: Dosierung von H₂ und O₂ (1:1) in die Membran (5 bar über Umgebungsdruck)

Bei Versuch B (siehe Abbildung 13-5) wurde Wasserstoff und Sauerstoff unter einem Druck von 5 bar im Verhältnis 1:1 direkt in die Membran geleitet. Normalerweise würde ein $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Gasgemisch an einem Palladiumkatalysator zu Wasser reagieren, wobei viel Wärme freigesetzt würde und es bei ausreichender Temperatur auch leicht zu einer Explosion käme. Allerdings wurde, wie zuvor erwähnt, das Palladium mit der neu entwickelten CVD-Methode gezielt nur innerhalb der feinporösen Deckschicht auf dem dünnen Kohlenstofffilm abgeschieden. Während der Reaktion befindet sich Reaktionslösung innerhalb der feinporösen Schicht. Die Gase H_2 und O_2 kommen daher nicht direkt mit dem Palladium in Kontakt, sondern lösen sich zuvor an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit in der Reaktionslösung. Somit war im Versuch die Dosierung eines $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Gemisches im explosiven Bereich gefahrlos möglich.

Der Reaktor selbst war bei Versuch B nicht verschlossen und befand sich daher bei Umgebungsdruck. Über der Zeit war eine langsame Zunahme der H_2O_2 -Konzentration zu beobachten. Die Konzentration wurde durch Probenahme und Titration mit einer Permanganat-Maßlösung (0.02 mol/L) bestimmt. Als Probenmenge wurden 1, 5 oder 10 mL entnommen und in einem Erlenmeyerkolben auf etwa 100 mL aufgefüllt. H_2O_2 wird in saurer Lösung durch das stärkere Oxidationsmittel MnO_4^- zu Sauerstoff oxidiert, das violette Permanganat dabei entfärbt. Der Endpunkt der Titration ist daran zu erkennen, dass die Farbe des zugegebenen Permanganats bestehen bleibt. Durch die entstehenden Mn^{2+} -Ionen wird die Reaktion katalysiert. Die Entfärbung verläuft daher zu Anfang der Reaktion sehr langsam bis eine ausreichende Menge Mn^{2+} gebildet wurde.



Pro mol H_2O_2 werden $2/5$ mol MnO_4^- verbraucht. Da die ursprüngliche Reaktionslösung bereits H_2SO_4 enthielt, war keine weitere Säurezugabe notwendig.

Bei Experiment A wurde in der Reaktionslösung zunächst Sauerstoff bis zur Sättigung unter einem Druck von 5 bar gelöst (ca. 44 mg O_2/L). Danach wurde kein weiterer Sauerstoff zugeführt. Der Reaktor blieb während des Versuchs geschlossen und der Druck damit erhalten. Dann wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ min Wasserstoff kontinuierlich unter einem Druck von 8 bar in die Membran geleitet und der Druck während des Versuchs aufrecht erhalten. Wie in Abbildung 13-5 zu sehen ist, nahm die H_2O_2 -Konzentration deutlich schneller zu als im ersten Versuch und erreichte nach 500 Minuten einen 15.75-fach höheren Wert (189 mg/L im Experiment A, 12 mg/L im Experiment B). Nach diesem Maximum nahm die Konzentration wieder ab, da nach Verbrauch des Sauerstoffs in der Reaktionslösung die H_2O_2 -Zersetzung und die Reduktion von H_2O_2 am Palladium überwiegen und kein weiteres Wasserstoffperoxid mehr gebildet werden konnte.

Die Verwendung einer anorganischen Membran für die H_2O_2 -Direktsynthese, die nach dem Diffusorkonzept verwendet wird (Versuch A), hat vor allem den Vorteil, eine sichere

Kontaktierung von H₂ und O₂ am Palladium-Katalysator zu ermöglichen. Da keine direkte Vermischung dieser Gase stattfindet, wird die Bildung eines explosionsfähigen Gasgemisches vermieden.

Die in den Experimenten A und B erhaltenen H₂O₂-Konzentrationen sind für technische Anwendungen noch zu niedrig. Höhere Konzentrationen sind nach Bestimmung der optimalen Bromidmenge, nach Optimierung der hydrophoben Kohlenstoffschicht oder Aufbringung einer weiteren hydrophoben Schicht, bei Verwendung eines organischen Reaktionsmediums (z. B. Methanol) und vor allem bei einem höheren Druckniveau zu erwarten. Für den Druckunterschied zwischen Membraninnen- und -außenseite sind 3-10 bar geeignet, der Absolutdruck im Reaktor sollte jedoch bei höheren Werten, beispielsweise über 30 bar, liegen. Im Rahmen eines von der europäischen Union geförderten Forschungsprojekts wird die Untersuchung der H₂O₂-Direktsynthese an anorganischen Membranen fortgeführt.

Das Konzept des *durchströmten, mikrostrukturierten Membrankatalysators* (Forced Through Flow) wurde in dieser Arbeit für die H₂O₂-Direktsynthese bewusst nicht untersucht. Bei diesem Konzept wird das Reaktionsgemisch immer wieder durch die Membran geleitet, gebildetes H₂O₂ würde somit immer wieder in Kontakt mit Palladium kommen. Der katalytische H₂O₂-Zerfall und die Reduktion von H₂O₂ am Katalysator würde in diesem Fall gegenüber der H₂O₂-Bildungsreaktion vorherrschen. Im besten Fall könnten daher nur sehr geringe Wasserstoffperoxid-Konzentrationen erhalten werden.

14 Technisches Modul-Design für katalytische Membranen

Um die beiden Membranreaktor-konzepte *katalytischer Diffusor* und *durchströmter, mikrostrukturierter Membrankatalysator* im technischen Maßstab zu realisieren, müssen größere Membranflächen zur Verfügung gestellt werden. Für den *katalytischen Diffusor* bietet sich die Verwendung von kommerziell erhältlichen, in der Mikro- oder Ultrafiltration eingesetzten keramischen Mehrkanalelementen an, von denen mehrere in einem Modul kombiniert werden können (siehe Abbildung 14-2). Die keramischen Mehrkanalelemente können je nach Geometrie und Kanaldurchmesser Packungsdichten von bis zu etwa $435 \text{ m}^2/\text{m}^3$ aufweisen (siehe Abbildung 14-1) und die Länge eines einzelnen Elements kann bis zu 1 m betragen. Die Mehrkanalelemente haben wie die in dieser Arbeit eingesetzten Einzelrohre einen asymmetrischen Aufbau, d. h. in den Kanälen befindet sich auf der Innenseite eine feinporöse Deckschicht auf dem grobporösen Träger. Werden katalytische Komponenten in diese Deckschicht abgeschieden, wäre es möglich, die Reaktionslösung mit dem zu reduzierenden Reaktanden durch die Kanäle zu pumpen. Der Wasserstoff könnte dann wie bei den verwendeten Einzelrohrmembranen von der Seite des grobporösen Trägers zugeführt werden. Abbildung 14-3 stellt anschaulich die herkömmliche Verwendung der Mehrkanalelemente in der Cross-Flow-Filtration mit der möglichen Nutzung für heterogen katalysierte Gas-Flüssig-Reaktionen gegenüber. Die gezielte Abscheidung von katalytisch aktiven Komponenten in die Deckschicht im Innern der Kanäle eines Mehrkanalelements vor allem bei einer Länge von bis zu 1 m dürfte allerdings mit gewissen Schwierigkeiten verbunden sein.

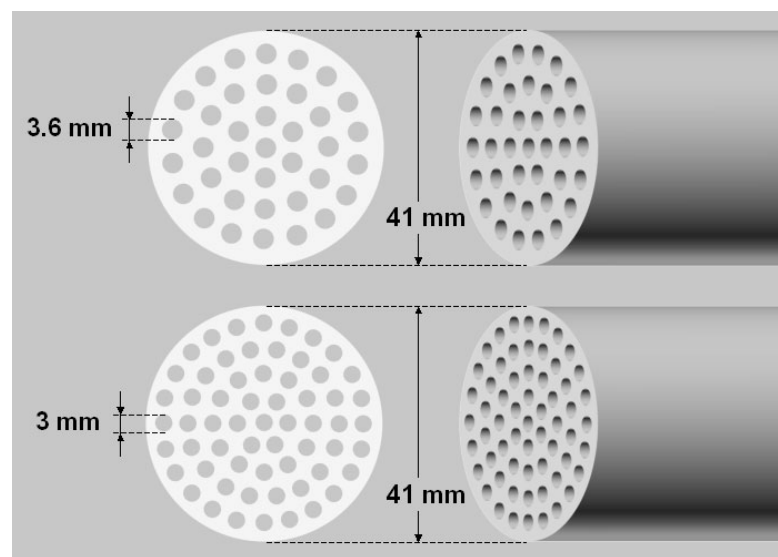


Abbildung 14-1: Geometrien zweier verschiedener keramischer Mehrkanalelemente (oben: 37 Kanäle à 3.6 mm [229]; Packungsdichte = $317 \text{ m}^2/\text{m}^3$; unten: 61 Kanäle à 3 mm [230], Packungsdichte = $435 \text{ m}^2/\text{m}^3$)



Abbildung 14-2: Kombination von keramischen Mehrkanalelementen in Modulen [233]

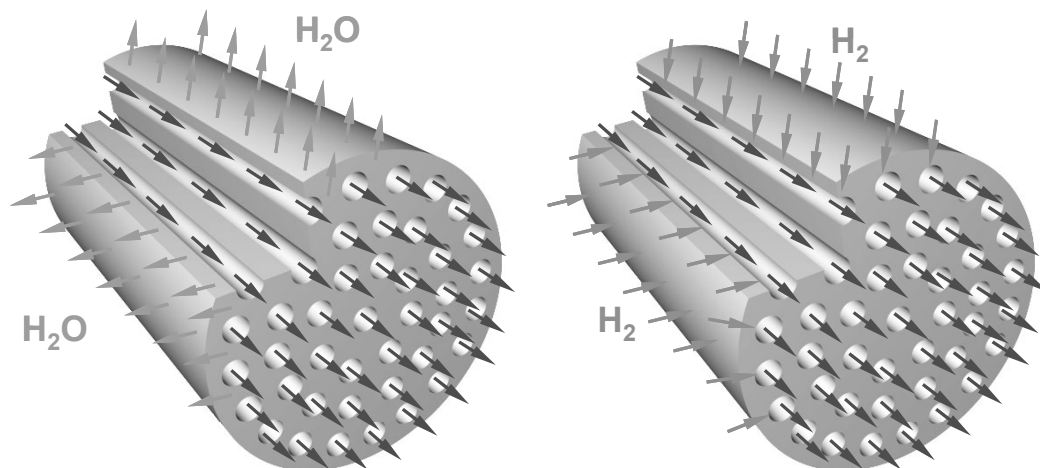


Abbildung 14-3: Verwendung von Mehrkanalelementen in der Cross-Flow-Filtration (links) und als katalytischer Diffusor (rechts)

Das Hauptproblem des *durchströmten Membrankatalysators (Forced Through Flow)* liegt in der Verstopfungsgefahr des beschichteten keramischen Trägers. Um eine Verstopfung des Trägers zu verhindern, muss eine genügend hohe Überströmung auf der Retentatseite vorliegen. Bei einzelnen, rohrförmigen Trägern, die in einem Modul kombiniert sind, kann dies durch Umpumpen großer Flüssigkeitsmengen entsprechend einer konventionellen Cross-Flow-Filtration erfolgen (vergleiche hierzu Abbildung 14-3, links). Ein Teil der umpumpten Flüssigkeit müsste mit genügend hoher Geschwindigkeit durch den mit katalytischen Komponenten beschichteten Träger treten, um mit dem Katalysator in Kontakt zu kommen.

Eine Alternative hierzu wäre die Verwendung eines Rotationsfiltrations-Apparats, wie er in Abbildung 14-4 (rechts) dargestellt ist. Mehrere runde, keramische Filterscheiben (Abbildung 14-4 links) werden dabei zu einem Stapel zusammengesetzt. Das Reaktionsgemisch dringt von außen durch die Filtermembranen – die für die Verwendung als Membrankatalysator zuvor mit katalytischen Komponenten beschichtet werden müssten – und wird in einem Sammelkanal abtransportiert. Die turbulente Überströmung wird bei diesem System durch die Rotation des gesamten Filterapparates bei hohen Umdrehungszahlen erreicht. Für das *Forced Through Flow*-Konzept müssten im Gegensatz zur Filtration symmetrische keramische Membranen verwendet werden. Neben der in Abbildung 14-4 (rechts) gezeigten Verfahrensvariante, können die Filterstapel auch so angeordnet werden, dass die Filterscheiben zweier Filterstapel einen Überlappungsbereich aufweisen [231]. Werden die beiden Filterstacks mit einer Drehbewegung in der gleichen Richtung bewegt, entsteht im Überlappungsbereich eine Zone maximaler Turbulenz bzw. maximaler Überströmung.

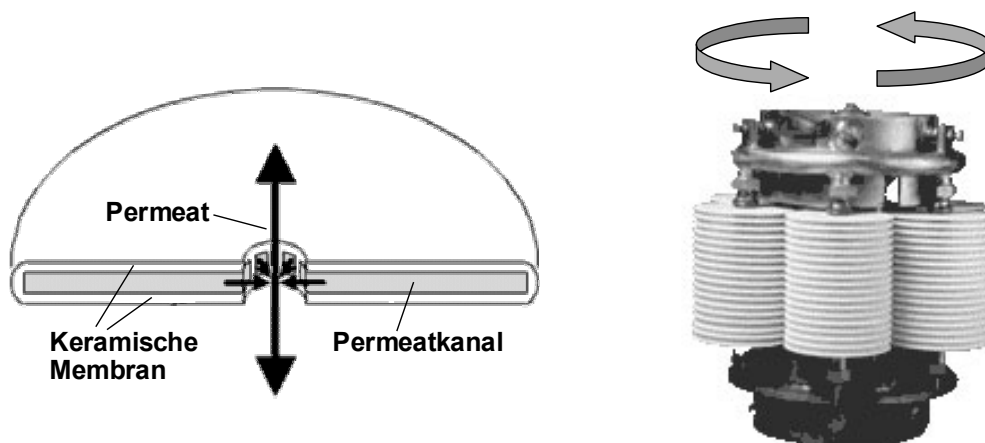


Abbildung 14-4: Mögliches Modul-Design für den durchströmten Membrankatalysator [231,232]

Symbolverzeichnis

a	Reaktionsordnung als Funktion des pH-Werts	[-]
a	spezifische auf das Reaktionsvolumen bezogene Phasengrenzfläche	[1/m]
A_M	äußere Membranfläche	[m ²]
c_i	Konzentration der Komponente i	[mol/L]
c'_i	Sättigungskonzentration des gelösten Gases	[mg/L, mmol/L]
$c_{i,0}$	Stoffmengenkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ min	[mol/L, mmol /L]
c_S	Konzentration an der Kornoberfläche	[mol/L]
d	Netzebenenabstand im Kristall	[nm]
$d_{P,50}$	mittlere Palladium-Partikeldurchmesser (TEM)	[nm]
$d_{P,Pd}$	Palladium-Partikeldurchmesser (XRD)	[nm]
d_{Po}	Porendurchmesser	[nm]
$d_{Po,50}$	mittlerer Porendurchmesser (Durchfluss-Porometrie)	[nm]
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	[m ² /sec]
D_{i,H_2O}	Diffusionskoeffizient der Komponente i in Wasser	[m ² /sec]
D_{Ti}	Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T_i	[m ² /sec]
E_A	Aktivierungsenergie der Reaktion	[kJ/mol]
IW	Integrale Breite des Röntgenreflexes	[°]
J_i	Stoffmengenstrom durch Phasengrenzfläche	[mol/(m ² ·sec)]
k	Geschwindigkeitskonstante	[(abhängig von Reaktionsordnung)]
k_{DB}	Stoffübergangskoeffizient (von der Deckschichtoberfläche in die Bulkphase durch den laminaren Grenzfilm um die Rohrmembran)	[m/sec]
k_L	Stoffübergangskoeffizient (durch Flüssiggrenzfilm in der Membran)	[m/sec]
m_{Pd}	abgeschiedene Palladiummenge	[mg]
M	Molmasse	[g/mol]
n	Beugungsordnung	[-]
n	Reaktionsordnung	[-]
N	Anzahl der ablaufenden Reaktionen	[-]
O_p	Äußere Oberfläche des Katalysatorkorns	[m ²]
p, P	Druck	[bar]
Δp	Differenzdruck	[bar]
p_M	Druck über Umgebungsdruck in der Membran	[bar]
p_R	Reaktordruck über Umgebungsdruck	[bar]
p_{Umg}	Umgebungsdruck	[bar]
q_0	Anzahlanteil-Dichteverteilung	[1/nm]
Q_0	Anzahlanteil-Summenverteilung	[-]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/(L·sec)]
R	allgemeine Gaskonstante	[8.314 Nm/(K·mol)]

R_i	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i	[mol/(L·sec)]
s	differentielle Selektivität	[% oder -]
S	integrale Selektivität	[% oder -]
T	Temperatur	[K]
T_R	Reaktionstemperatur	[°C]
V_P	Volumen des Katalysatorkorns	[m ³]
V_R	Reaktionsvolumen	[ml]
x	Ortskoordinate	[m]
x	Stoffmengenanteil	[%]
X	Umsatzgrad	[%]
Y	Ausbeute	[%]
\dot{V}	volumetrischer Zulauf in den Reaktor	[mL/min]
\emptyset	Durchmesser	[nm]
α	Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Porenwand	[°]
δ	Grenzschichtdicke	[μ m, m]
ε	Porosität	[-]
η	Porennutzungsgrad	[%]
η_{Ti}	dynamische Viskosität bei der Temperatur T_i	[Pa·sec]
ν_{ij}	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i bei der Reaktion j	[-]
σ	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas	[mN/m]
τ	Tortuosität	[-]
τ	mittlere, hydrodynamische Verweilzeit	[min]
Φ	Thiele-Modul	[-]
Ψ	Weiszsche Modul	[-]
Θ	Glanzwinkel (Winkel zur Netzebene)	[°]
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung	[nm]
Ω	Winkelgeschwindigkeit	[°/sec]

Abkürzungen:

CPS	Counts per Second (Szintillationszähler)
CSR	Kontrollierte Oberflächenreaktion (Controlled Surface Reaction)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition)
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
WDX	wellenlängendispersive Röntgenanalyse
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)

Literaturverzeichnis

- [1] M. Tsapatsis, G. R. Gavalas
Synthesis of porous inorganic membranes
MRS Bulletin Volume 24 No. 3 March 1999, p. 31-35
- [2] R. Soria
Overview on industrial membranes
Catalysis Today 25 (1995), p. 285-290
- [3] Y. Hua Ma
Dense palladium and perovskite membranes and membrane reactors
MRS Bulletin Volume 24 No. 3 March 1999, p. 46-47
- [4] J. Coronas, J. Santamaría
Catalytic reactors based on porous ceramic membranes
Catalysis Today 51 (1999), p. 377-389
- [5] J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría
Use of a ceramic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane and ethylene and higher hydrocarbons
Industrial & Engineering Chemistry Research 1995, 34, p. 4229-4234
- [6] M. P. Pina, M. Menéndez, J. Santamaría
The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: An efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds
Applied Catalysis B: Environmental 11 (1996), L19-L27
- [7] G. Saracco, H. W. J. P. Neomagus, G. G. Versteeg, W. P. M. van Swaaij
High-temperature membrane reactors: potential and problems
Chemical Engineering Science 54 (1999), p. 1997-2017
- [8] N. L. Basov, V. M. Gryaznov
Membr. Katal. (1985) 117
- [9] V. Gryaznov
Membrane catalysis
Catalysis Today 51 (1999), p. 391-395
- [10] J. N. Armor
Membrane catalysis: where is it now, what needs to be done?
Catalysis Today 25 (1995), p. 199-207
- [11] K. K. Sirkar, P. V. Shanbhag, A. S. Kovvali
Membrane in a Reactor: A Functional Perspective
Industrial & Engineering Chemistry Research 1999, 38, p. 3715-3737

- [12] J. R. H. Ross, E. Xue
Catalysis with membranes or catalytic membranes?
Catalysis Today 25 (1995), p. 291-301
- [13] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichwort "Wasser"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [14] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichwort "Mensch"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [15] T. Brandenburg
Aus Wissenschaft, Natur und Technik, Kapitel "Wasser"
Nürnberg, Tessloff Verlag, 1994
- [16] P. Altmeier, D. Baumgarten, A. Dawo, J. Henning, G. Mittelbach, K. Prochnow, F. Zeck
Bekämpfung der Umweltkriminalität, Gewässerverunreinigung, Tatortarbeit
Kapitel "Ökologisches Grundwissen Wasser"
Bundeskriminalamt Wiesbaden in Zusammenarbeit mit dem Luchterhand-Verlag
Neuwied, Band 8, 2001
<http://www.bka.de/pub/veroeff/band/index08.html>
- [17] DIN 2000
Zentrale Trinkwasserversorgung – Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser,
Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung der Versorgungsanlagen
Technische Regel des DVGW
DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Oktober 2000
- [18] K. Johannsen, K. Wichmann
Skriptum zur den Vorlesungen "Verfahrenstechnik der Wasser- und
Abwasserbehandlung, Umweltschutztechnik II, Wasseraufbereitung zu Trinkwasser",
Arbeitsbereich Wasserwirtschaft und Wasserversorgung
Technische Universität Hamburg-Harburg
- [19] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichwort "Härte des Wassers"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [20] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichwort "Wasserenthärtung"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [21] Informationen der Stadtwerke Ebersbach an der Fils über die Trinkwasserversorgung
"Der Weg des Wassers zu Ihnen nach Hause"
<http://www.ebersbach.de/stadtinfo/wasservers.htm>
- [22] Frankfurter Allgemeine Sonntagszeitung vom 10.8.2003, Nr. 32; zitierte Quelle:
Bundesverband der deutschen Gas- und Wasserwirtschaft, Stand 1998

- [23] Informationen zum Lexikoneintrag "Kläranlage"
http://www.get-wasser.de/lexikon/kunde/get-wasser/alph_K.html
- [24] Kläranlage, Technik, Abwasser und dessen Reinigung
http://www.saronfloc.ch/Deutsch/technik_text.html
- [25] Informationen zur Kläranlage Felsalbe der Stadt Pirmasens
<http://www.stadt-pirmasens.de/abwasser/Felsalbe.htm>
- [26] Informationen zu Abwasserreinigungsanlage Sensetal
<http://www.sensetal.ch/abwasserbehandlung.htm>
- [27] Abwasserentsorgung, Vorlesungsunterlagen zur Exkursionsveranstaltung am Freitag, 21. Juni 2002, Betriebskläranlage der BASF, Werk Ludwigshafen, Universität Karlsruhe (TH), Engler-Bunte-Institut, Wasserchemie
- [28] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichwort "Tropfkörper"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [29] E. Aust
Skript zur Vorlesung "Abwasserbehandlung" der Fachhochschule Nürnberg, Fachbereich Technische Chemie
- [30] S. Flechsig
Stickstoffkreislauf der Erde
<http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/stickstoffkreislauf/stickstoffkreislauf.htm>
- [31] Der Gruene Faden – Thema: Stickstoffkreislauf
<http://www.der-gruene-faden.de/text/text2439.html>
- [32] D. Bardtke, W.-R. Müller, C. Schäfer
Untersuchungen zur Optimierung der Denitrifikation hinsichtlich der Entwicklung von elementarem Stickstoff und Distickstoffoxid (Lachgas)
Forschungsbericht 102 06 122, UBA-FB 94-098,
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Abteilung Biologie, 1994
- [33] Science Across Europe – Drinking Water
Überblick über den Trinkwasser-Nitratpfad
<http://www.rz.shuttle.de/rn/sae/water/info.htm>
- [34] L. W. Canter
Nitrates in Groundwater,
CRC Press, Inc., 1997
- [35] Pschychrembel, Klinisches Wörterbuch, 248. Auflage
Stichwort "Methämoglobinämie"
Walter de Gruyter, 1999

- [36] Trinkwasserverordnung vom 5.12.1990 (BGBl. I S. 2612) berichtigt am 23.1.1991 (BGBl. I S. 227)
- [37] Trinkwasserverordnung 2001, Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I Nr. 24 vom 28.05.2001 S. 959)
- [38] Amtlicher Kommentar zur neuen Trinkwasserverordnung, Begründung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung
Drucksache 721/00
<http://www.hygieneinspektoren.de/aktuell/trinkw/begrueundg.pdf>
- [39] Richtlinie 98/83/EG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (98/83/EG) vom 3. November 1998 (ABl. EG vom 05.12.1998 Nr. L 330 S. 32)
- [40] World Health Organization
Guidelines for drinking-water quality,
Second Edition, Volume 1, Recommendations
Geneva, 1993
- [41] World Health Organization
Guidelines for drinking-water quality,
Second Edition, Addendum to Volume 1, Recommendations
Geneva, 1998
- [42] O. Oenema, P. C. M. Boers, M. M. van Eerdt, B. Fraters, H. G. van der Meer, C. W. J. Roest, J. J. Schröder, W. J. Willems
Leaching of nitrate from agriculture to groundwater: the effect of policies and measures in the Netherlands
Environmental Pollution 102, S1 (1998), p. 471-478
- [43] L. T. A. Joosten, S. T. Buijze, D. M. Jansen
Nitrate in sources of drinking water? Dutch drinking water companies aim at prevention
Environmental Pollution 102, S1 (1998), p. 487-492
- [44] Encarta Enzyklopädie Standard 2003
Stichwort "Biologische Landwirtschaft"
- [45] A. Abdelouas, L. Deng, E. Nuttall, W. Lutze, B. Fritz, J.-L. Crovisier
Réduction in situ des ions nitrate dans des eaux par les bactéries indigènes
C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes, 1999, 328, 161-166
- [46] L. A. Schipper, M. Vojvodić-Vuković
Nitrate removal from groundwater and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust
Ecological Engineering 14 (2000), p. 269-278

- [47] J. C. Fanning
The chemical reduction of nitrate in aqueous solution
Coordination Chemistry Reviews, 199 (2000), p. 159-179
- [48] J. C. Fanning, B. C. Brooks, A. B. Hoeglund, D. A. Pelletier, J. A. Wadford
The reduction of nitrate and nitrite ions in basic solution with sodium borohydride in the presence of copper(II) ions
Inorganica Chimica Acta 310 (2000), p. 115-119
- [49] C. J. Ottley, W. Davison, W. M. Edmunds
Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II)
Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, No. 9, p. 1819-1828, 1997
- [50] I. F. Cheng, R. Muftikian, Q. Fernando, N. Korte
Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron
Chemosphere, Vol. 35, No. 11, p. 2689-2695, 1997
- [51] M. Shrimali, K. P. Singh
New methods of nitrate removal from water
Environmental Pollution 112 (2001), p. 351-359
- [52] D. W. Blowes, C. J. Ptacek, S. G. Benner, C. W. T. McRae, T. A. Bennett, R. W. Puls
Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers
Journal of Contaminant Hydrology 45 (2000), p. 123-137
- [53] J. F. Devlin, R. Eedy, B. J. Butler
The effects of electron donor and granular iron on nitrate transformation rates in sediments from a municipal water supply aquifer
Journal of Contaminant Hydrology 46 (2000), p. 81-97
- [54] S. Choe, Y.-Y. Chang, K.-Y. Hwang, J. Khim
Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron
Chemosphere 41 (2000), p. 1307-1311
- [55] M. J. Alowitz, M. M. Scherer
Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal
Environmental Science & Technology, Vol. 36, No. 3 (2002), p. 299-304
- [56] J. Dziwinski, St. Marczak
Fighting the nitrates
Chemical Innovation / April 2000 (American Chemical Society), p. 33-39
- [57] K. Isberner
Chemische Nitratreduktion mit UV-Licht und Wasserstoff in wässrigen Lösungen
Dissertation, TU Dresden, 1996
- [58] G. Kreysa, G. Breidenbach, K. J. Müller
Untersuchungen zum Mechanismus und zur Katalyse der elektrochemischen Salpetersäurereduktion
Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie 87 (1983), S. 66-71

- [59] G. Kreysa, G. Breidenbach
Salpetersäure-Reduktion – Eine elektrochemische Verfahrensstufe bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen
Chemie-Ingenieur-Technik 52 (1980) Nr. 5, S. 440-442
- [60] M. Paidar, K. Bouzek, H. Bergmann
Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate
Chemical Engineering Journal (2002), p. 99-109
- [61] N. Chebotareva, T. Nyokong,
Metallophthalocyanine catalysed electroreduction of nitrate and nitrite ions in alkaline media
Journal of Applied Electrochemistry 27 (1997), p. 975-981
- [62] Unterlagen der Firma Vattenfall, erhalten während der IFAT 2002 in München
"Elektrochemisches Reduktionsverfahren zur Nitratentfernung aus belasteten Grundwässern"
- [63] Offenlegungsschrift DE 3830332A1
Verfahren zum Entfernen von Nitrationen aus Rohwasser zum Zwecke der Trinkwasseraufbereitung
Anmelder : Hans Huber GmbH
Erfinder: Toni Gradl
Offenlegungstag: 15.3.1990
- [64] B. van der Bruggen, C. Vandecasteele
Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry
Environmental Pollution 122 (2003), p. 435-445
- [65] K.-D. Vorlop, T. Tacke
Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat- und Nitritentfernung aus Trinkwasser
Chemie-Ingenieur-Technik 61, Nr. 10 (1989), S. 836-837
- [66] T. Tacke
Entwicklung und Einsatz heterogener Edelmetallkatalysatoren zur katalytischen Nitrat- und Nitritentfernung in der Trinkwasseraufbereitung,
Dissertation, TU Braunschweig, 1991
- [67] K.-D. Vorlop
Entwicklung von Verfahren zum bio- und edelmetallkatalytischen Abbau von Nitrat und Nitrit im Trinkwasser,
Habilitationsschrift, TU Braunschweig, 1993
- [68] K.-D. Vorlop, S. Hörold, K. Pohlandt
Optimierung von Trägerkatalysatoren zur selektiven Nitritentfernung aus Wasser,
Chemie-Ingenieur-Technik 64 Nr. 1 (1992), S. 82-83
- [69] S. Hörold
Herstellung, Charakterisierung und Einsatz von Edelmetallkatalysatoren zur Nitrat-

- und Nitritentfernung in der Trinkwasseraufbereitung,
Dissertation, TU Braunschweig, 1994
- [70] U. Prüsse, K.-D. Vorlop
Entfernung von Nitrat aus Trinkwasser,
ChemKon 3 Nr. 2 (1996), S. 62 ff
- [71] U. Prüsse
Entwicklung, Charakterisierung und Einsatz von Edelmetallkatalysatoren zur
Nitratreduktion mit Wasserstoff und Ameisensäure sowie des Strahlschneider-
Verfahrens zur Herstellung Polyvinylalkohol-verkapselter Katalysatoren,
Dissertation, TU Braunschweig, 1999
- [72] M. S. Hähnlein
Entwicklung und Charakterisierung von Edelmetallträgerkatalysatoren und
Edelmetallnanosolen zur katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion sowie zur
Sorbosoxidation,
Dissertation, Braunschweig 1999
- [73] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop
Improving the catalytic nitrate reduction
Catalysis Today 55 (2000), S. 79-90
- [74] U. Prüsse, S. Hörold, K.-D. Vorlop
Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Eigenschaften von Bimetallkatalysatoren
zur Nitratentfernung aus Wasser,
Chemie-Ingenieur-Technik 69 Nr. 1+2 (1997), S. 93-97
- [75] U. Prüsse, S. Hörold, K.-D. Vorlop
Verkapselung mikroskopischer Katalysatoren in mikroskopischen
Polymernetzwerken,
Chemie-Ingenieur-Technik 69 Nr. 1+2 (1997), S. 100-103
- [76] J. Daum, M. Hähnlein, M. Jekel, U. Prüsse, K.-D. Vorlop, I. Mönnich, H. Berndt,
B. Lücke, F. Fergg, F. Keil, A. Klesing, H. Meyer
Verkapselte Edelmetallkatalysatoren
Bericht zum Statusseminar "Katalyse", 20.-21. November 1996
Herausgeber: Forschungszentrum Jülich GmbH, 1997, S. 161-174
- [77] M. Hähnlein, U. Prüsse, S. Hörold, K.-D. Vorlop
Selektivitätsverbesserung des katalytischen Nitrat-Abbaus durch Verwendung von
Katalysatorgemischen aus nitratreduzierenden PdCu/Al₂O₃- und nitritreduzierenden
Pd/Al₂O₃-Katalysatoren
Chemie-Ingenieur-Technik 69 Nr. 1+2 (1997), S. 90-93
- [78] A. Pintar, M. Setinc, J. Levec
Hardness and salt effects on catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions
Journal of Catalysis 174 (1998), p. 72-87

- [79] A. Pintar, T. Kaijuchi
Catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions
Acta Chimica Slovenica 42 Nr. 4 (1995), p. 431-449
- [80] A. Pintar, J. Batista, I. Arcon, A. Kodre
Characterization of γ -Al₂O₃-supported Pd-Cu bimetallic catalysts by EXAFS, AES and kinetic measurements, S. 127; in: B. Delmon, P. A. Jacobs, R. Maggi, J. A. Martens, P. Grange, G. Poncelet (Hrsg.); *Preparation of catalysts VII, Studies in Surface Science and Catalysis* 118, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1998)
- [81] J. Batista, A. Pintar, M. Čeh
Characterization of supported Pd-Cu bimetallic catalysts by SEM, EDXS, AES and catalytic selectivity measurements
Catalysis Letters 43 (1997), p. 79-84
- [82] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kaijuchi
Kinetics of the liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions
Applied Catalysis B.: Environmental 11 (1996), p. 81-98
- [83] A. Pintar, J. Batista
Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions in fixed-bed reactors
Catalysis Today 53 (1999), p. 35-50
- [84] A. Pintar,
Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents
Catalysis Today 77 (2003), p. 451-465
- [85] A. Pintar, J. Batista, J. Levec
Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water
Chemical Engineering Science 56 (2001), p. 1551-1559
- [86] A. Pintar, J. Batista, J. Levec
Catalytic denitrification: direct and indirect removal of nitrates from potable water
Catalysis Today 66 (2001), p. 503-510
- [87] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier
Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt-Cu/Al₂O₃ Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction between Copper and Platinum in the Reaction
Journal of Catalysis 198 (2001), p. 309-318
- [88] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier
Catalytic Reduction of Nitrate in Water on a Monometallic Pd/CeO₂ Catalyst
Journal of Catalysis 206 (2002), p. 363-367
- [89] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier
Influence of oxidizing and reducing treatments on the metal-metal interactions and on the activity for nitrate reduction of a Pt-Cu bimetallic catalyst
Applied Catalysis A: General 237 (2002), p. 253-261

- [90] L. Lemaigen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick
Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on activated carbons
Catalysis Today 75 (2002), p. 43-48
- [91] H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel
Tin promoted palladium catalyst for nitrate removal from drinking water
Applied Catalysis B: Environmental 30 (2001), p. 111-122
- [92] I. Mönnich
Präparation und Charakterisierung von geträgerten Bimetallkatalysatoren zur katalytischen Nitratreduktion
Universität Oldenburg, Dissertation, 2000
- [93] Patentschrift DE 198 15 669 C2
Verfahren zur reduktiven elektrochemisch katalytischen Eliminierung von Nitrat aus konzentrierten Lösungen
Anmelder: Technische Universität Dresden
Erfinder: D. Schönfuß, V. Schmalz, R. Fischer
Offenlegungstag: 14.10.1999
- [94] Offenlegungsschrift DE 195 49 429 A1
Anlage zur katalytischen Reduzierung von Nitrat und/oder Nitrit in mit Wasserstoff beladenem Wasser sowie zum Betreiben der Anlage
Offenlegungstag: 30.4.1997
Anmelder: ELWATEC Elektrolyse- und Wassertechnik GmbH
Erfinder: H. Wenske
- [95] ELWATEC Elektrolyse- und Wassertechnik GmbH
Das EKNR-Verfahren
<http://www.elwatec.de/deutsch/end.htm>
- [96] E. A. Stadlbauer, U. Sauerland, B. Weber,
Elektrokatalytische Nitratelimination – EKN-Verfahren
Abschlußbericht über ein Entwicklungsprojekt gefördert unter dem Az: 07874 von der Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Fachhochschule Gießen-Friedberg, Fachbereich Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik (MNI), Labor für Entsorgungstechnik, 1997
- [97] N. Jarrah, J. G. van Ommen, L. Lefferts
Development of monolith with a carbon-nanofiber-washcoat as structured catalyst support in liquid phase
Catalysis Today 79-80 (2003), p. 29-33
- [98] J. Wärnä, I. Turunen, T. Salmi, T. Maunula
Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor
Chemical Engineering Science, Vol. 49, No. 24B (1994), p. 5763-5773
- [99] Offenlegungsschrift DE 38 30 850 A1
Verfahren zur Entfernung des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes in Wasser
Anmelder: Gutec Gesellschaft zur Entwicklung von Umweltschutztechnologie mbH

- Erfinder: K.-D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, G. Strauss
Offenlegungstag: 22.3.1990
- [100] O. M. Ilinitich, F. P. Cuperus, V. V. Gorodetskii, M. Yu. Smirnov, O. P. Burmatova, I. O. Illinitich
Proceedings of the Fourth ESF Workshop on Catalytic Membranes, Oslo, Norway, May 30-June 1, 1997, p. 89-98
- [101] O. M. Ilinitich, F. P. Cuperus, L. V. Nosova, E. N. Gribov
Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: operational principles and catalytic performance
Catalysis Today 56 (2000), p. 137-145
- [102] O. M. Ilinitich, L. V. Nosova, V. V. Gorodetskii, V. P. Ivanov, S. N. Trukhan, E. N. Gribov, S. V. Bogdanov, F. P. Cuperus
Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen: investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd-Cu catalysts
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 158 (2000), p. 237-249
- [103] O. M. Ilinitich, E. N. Gribov, P. A. Simonov
Water denitrification over catalytic membranes: hydrogen spillover and catalytic activity of macroporous membranes loaded with Pd and Cu
Catalysis Today 82 (2003), p. 49-56
- [104] K. Lütke, K.-V. Peinemann, V. Kasche, R.-D. Behling
Nitrate removal of drinking water by means of catalytically active membranes
Journal of Membrane Science 151 (1998), p. 3-11
- [105] K. Lütke
Herstellung und Charakterisierung katalytischer Membranen für die Nitratreduktion
Technische Universität Hamburg-Harburg, Dissertation, 1997
- [106] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli
Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes
Catalysis Today 55 (2000), p. 139-149
- [107] K. Daub, G. Emig, M.-J. Chollier, M. Callant, R. Dittmeyer
Studies on the Use of Catalytic Membranes for Reduction of Nitrate in Drinking Water
Chemical Engineering Science 54 (1999), p. 1577-1582
- [108] K. Daub, V. K. Wunder, R. Dittmeyer
CVD preparation of catalytic membranes for reduction of nitrates in water
Catalysis Today 67 (2001), p. 257-272
- [109] R. Dittmeyer, V. Höllein, K. Daub
Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 173 (2001), p. 135-184

- [110] K. Daub
Entwicklung einer katalytischen Membran für die Nitratreduktion in Trinkwasser
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2000
- [111] Yu. Matatov-Meytal, M. Sheintuch
Hydrotreating processes for catalytic abatement of water pollutants
Catalysis Today 75 (2002), p. 63-67
- [112] Yu. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch
Cloth catalysts for water denitrification II. Removal of nitrates using Pd-Cu supported on glass fibers
Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001), p. 233-240
- [113] V. Höller, K. Rådevik, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken
Reduction of nitrite-ions in water over Pd-supported on structured fibrous materials
Applied Catalysis B: Environmental 32 (2001), p. 143-150
- [114] V. Höller, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken
Structured multiphase reactors based on fibrous catalysts: nitrite hydrogenation as a case study
Catalysis Today 69 (2001), p. 175-181
- [115] M. Sell, A. Becker
Das Solvay KNR-Verfahren zur katalytischen Nitratreduktion aus Wasser – Stand der Entwicklung
Bericht, Solvay Umweltchemie GmbH, 1995
- [116] F.-U. Schlosser, H. Goralczyk
Hygienische Beeinflussung des Trinkwassers bei Nitrateliminierung mit der katalytischen Nitratreduktion (KNR-Verfahren)
http://www.bmgs.bund.de/deu/gra/themen/forschung/2305_2405.cfm
- [117] A. J. Lecloux
Chemical, biological and physical constraints in catalytic reduction processes for purification of drinking water
Catalysis Today 53 (1999), p. 23-34
- [118] P. Cini, M. P. Harold
Experimental Study of the Tubular Multiphase Catalyst
AIChE Journal Vol. 37, No. 7, 1991, p. 997-1008
- [119] J. Peureux, M. Torres, H. Mozzanega, A. Giroir-Fendler and J.-A. Dalmon
Nitrobenzene liquid-phase hydrogenation in a membrane reactor
Catalysis Today 25 (1995), p. 409-415
- [120] Deutsche Patentanmeldung DE 103 093 59.1
Erfinder: M. Reif, R. Dittmeyer
CVD-Verfahren zur Beschichtung anorganischer Materialien mit katalytisch aktiven

- Komponenten mit steuerbarer Verteilung der Aktivkomponenten
Anmeldetag: 3. März 2003
- [121] B. Unrecht
Chemische Gasphasenabscheidung: Ein Verfahren zur Erzeugung
heterogenkatalytisch aktiver Oberflächen
Dissertation, Universität Hamburg, 2001
- [122] P. Quicker
Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol – Ein Beitrag zur Entwicklung eines
Membranreaktorverfahrens
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2000
- [123] Catalyst deactivation mechanisms
<http://herkules.oulu.fi/isbn9514269543/html/x546.html>
- [124] Y.-H Chin, D. E. Resasco
Catalytic oxidation of methane on supported palladium under lean conditions: kinetics,
structure and properties
Catalysis, Volume 14
The Royal Society of Chemistry, 1999
- [125] W. C. Conner, J. L. Falconer
Spillover in Heterogenous Catalysis
Chemical Reviews 1995, 95, p. 759-788
- [126] H. Naumer, W. Heller
Untersuchungsmethoden in der Chemie, Einführung in die moderne Analytik
Thieme, Stuttgart, 1990
- [127] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer
Physik für Ingenieure
VDI, Düsseldorf, 1989
- [128] O. Filies
X-Ray Diffraction (XRD) bzw. Röntgendiffraktometrie
Institut für Kernphysik, Universität Münster
(<http://pikp15.uni-muenster.de/ikpxrr/berichte/xrd.htm>)
- [129] H.-D. Männling
Vergleichende Untersuchungen der Darstellung und Eigenschaften von superharten
Nanokompositen dargestellt durch Plasma CVD und reaktive Zerstäubung
Dissertation, Technische Universität München, 2003
- [130] H. Benson
University Physics
John Wiley & Sons, Inc., New York [u. a.], 1991
- [131] F-Praktikum für Physiker
Versuch Transmissionselektronenmikroskopie

- Institut für Angewandte Physik, Technische Universität Dresden
<http://www.physik.tu-dresden.de/iapd/downloads/lectures/tem.pdf>
- [132] Wikipedia, die freie Enzyklopädie
Stichwort "Elektronenmikroskop"
<http://de.wikipedia.org/wiki/Elektronenmikroskop>
- [133] Morphologische Methoden – Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
<http://www.zoosyst-berlin.de/methoden/TEM.html>
- [134] Leitfaden zum Versuch Elektronenstrahl-Mikroanalyse
Fortgeschrittenen-Praktikum in Angewandter Physik
<http://www.physik.uni-tuebingen.de/plies/fprakt/ESMA.pdf>
- [135] Die Elektronenstrahlmikrosonde
<http://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/mineral/museum/5-Sonde.pdf>
- [136] Elektronenstrahl-Mikrosonde am Mineralogischen Institut
<http://mineralogie.uni-hd.de/forschung/methoden/mikrosonde.htm>
- [137] O. Levenspiel
Chemical Reaction Engineering
Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999
- [138] U. Prüsse
Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren zur Nitrat- und Nitritreduktion
Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1994
- [139] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec
Pd-Cu supported on anionic polymers – promising catalysts for removal of nitrates from drinking water
Collect. Czech. Chem. Commun. (Vol. 64), 1999
- [140] E.-U. Schlünder
Einführung in die Stoffübertragung
Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1984
- [141] VDI-Wärmeatlas
Berechnungsblätter für den Wärmeübergang
Herausgeber: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
8. Auflage, 1997
Springer Verlag Berlin Heidelberg
- [142] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken
Chemische Reaktionstechnik, 2. Auflage
Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992
- [143] G. Emig
Skriptum zur Kernvorlesung Reaktionstechnik
Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Technische Chemie I, 1999

- [144] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. C. Jansen
Course "Catalysis Engineering" (st3161, lecture notes)
Department of Reactor & Catalysis Engineering
Faculty of Applied Sciences, Delft University of Technology
<http://www.dct.tudelft.nl/race/education/st316/chap04.pdf>
- [145] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichwort "Palladium"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [146] R. Dittmeyer
Skriptum zum DECHEMA-Weiterbildungskurs
Technische Chemie – Kompaktkurs, 03.-07. April 2000
Reaktionstechnik II, Reaktorauslegung und -modellierung
- [147] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichworte "Stickstoffoxide" und "Stickstoff"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [148] Yu. Matatov-Meytal, M. Sheintuch
Catalytic abatement of water pollutants
Industrial & Engineering Chemistry Research 1998, 37, p. 309-326
- [149] P. W. Atkins
Physikalische Chemie
3. Auflage, Wiley-VCH, 2001
- [150] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichworte "Zinn"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [151] DETHERM – Thermophysical properties of pure substances & mixtures
<http://i-systems.dechema.de/detherm>
- [152] G. Maria
Kinetics identification and process simulation for the drinking water denitrification via a three-phase catalytic membrane reactor
Internal Report, DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 2000
- [153] C. Schlimm
Reduktive Dehalogenierung chlorierter Kohlenwasserstoffe mit Metallen in wässrigen Medien
Dissertation, Johann-Wolfgang-Goethe Universität, Frankfurt am Main, 1995
- [154] O. Leitzke
UV/Ozon-Kombinationsverfahren zur Wasserbehandlung
WLB-Wasser, Luft und Boden 7-8 (1990), S. 24-25
- [155] W. Görtz, J. Hack, M. Lindert
Bericht zur Altlastensituation in Düsseldorf, Stand: Juni 1998

- Umweltamt der Landeshauptstadt Düsseldorf
<http://www.duesseldorf.de/umwelt/amt/altlast/begriffe.htm>
- [156] W. W. McNab, T. N. Narasimhan
Degradation of chlorinated hydrocarbons and groundwater geochemistry: a field study
Environmental Science & Technology 28 (1994), p. 769-775
- [157] W. W. McNab, R. Ruiz
Palladium-catalyzed reductive dehalogenation of dissolved chlorinated aliphatics using electrocatalytically-generated hydrogen
Chemosphere 37 (1998), p. 925-936
- [158] W. W. McNab, R. Ruiz, M. Reinhard
In-situ destruction of chlorinated hydrocarbons in groundwater using catalytic reductive dehalogenation in a reactive well: testing and operational experiences
Environmental Science & Technology 34 (2000), p. 149-153
- [159] Patent US 6,214,202 B1
In Situ Treatment of Contaminated Water
Anmelder: The Regents of the University of California, Oakland, California, USA
Erfinder: W. W. McNab, R. Ruiz, T. M. Pico
Patentdatum: 10. April 2001
- [160] W. H. Rulkens, J. T. C. Grotenhuis, E. R. Soczo
Sanierung von kontaminiertem Boden: Stand der Technik und wünschenswerte Weiterentwicklungen, Altlastensanierung, S. 1021-1033
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1993
- [161] B. Zettler
In-situ Sanierung eines mit Chloraromaten verunreinigten Grundwasserleiters. Mikrobiologische und toxikologische Untersuchungen und Bilanzierung der Schadstoffströme
Dissertation, Technischen Universität Berlin, 1996
- [162] N. W. Sorbo, D. P. Y. Chang
Observations of chlorinated hydrocarbon droplet gasification
Combustion Science and Technology 85 (1-6) (1992), p. 419-435
- [163] W. Kohler
Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren, in: Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 16
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995
- [164] F. Kern
Grundwasserreinigung bei der Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, in: Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 17
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995
- [165] J. Greunig
Abwasserreinigung mit katalytischer UV-Oxidation
ChemTech (Heidelberg) 23(1) (1994), S. 62-64

- [166] T. M. Vogel, C. S. Criddle, P. L. McCarty
Transformations of halogenated aliphatic compounds
Environmental Science & Technology 21 (1987), p. 722-736
- [167] P. L. McCarty
Biotic and abiotic transformations of chlorinated solvents in ground water,
Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Dallas,
Texas (1996), EPA/540/R-96/509, p. 5-9
- [168] Patent US 5,587,317
Chemical-biological process for dehalogenation of halogenated organic compounds
Anmelder: E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA
Erfinder: J. M. Odom
Patentdatum: 24. Dezember 1996
- [169] L. Adrian, U. Szewzyk, J. Wecke, H. Görisch
Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes
Nature 408 (2000), p. 580-583
- [170] M. Kinze
Materialien zur Altlastenbehandlung Nr. 1/2000 Mikrobiologische
Sanierungsverfahren, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie
http://www.umwelt.sachsen.de/lfug/salfaweb/salfaweb-nt/print/mza1_00.pdf
- [171] C. G. Schreier, M. Reinhard
Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen
for the treatment of contaminated water
Chemosphere 31 (1995), p. 3475-3487
- [172] P. Siantar, C. G. Schreier, Ch. Chou, M. Reinhard
Treatment of 1,2-Dibromo-3-Chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-
valent iron or hydrogen/palladium catalysts
Water Research 30 (1996), p. 2315-2322
- [173] C. Schüth, M. Reinhard
Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on
alumina in hydrogen saturated water
Applied Catalysis B – Environmental 18 (1998), p. 215-221
- [174] G. V. Lowry, M. Reinhard
Hydrodehalogenation of 1- to 3-carbon halogenated organic compounds in water using
a palladium catalyst and hydrogen gas
Environmental Science & Technology 33 (1999), p. 1905-1910
- [175] G. V. Lowry, M. Reinhard
Pd-catalyzed TCE dechlorination in groundwater: solute effects, biological control,
and oxidative catalyst regeneration
Environmental Science & Technology 34 , No. 15 (2000), p. 3217-3223

- [176] C. Schüth, S. Kummer, S. Kraft
Zeolite based catalysts for the hydrodehalogenation of chlorinated compounds in water
Report 23/2000 (Abstracts of the SAFIRA workshop on Nov. 17-18, 1999), p. 59-62
<http://safira.pro.ufz.de>
- [177] R. W. Gillhan, S. F. O'Hannesin
Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron
Ground Water 32 (1994), p. 958-967
- [178] T. L. Johnson, M. M. Scherer, P. G. Tratnyek
Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal
Environmental Science & Technology 30 (1996), p. 2634-2640
- [179] F. Kopinke, R. Köhler, K. Mackenzie
Dechlorination of chlorohydrocarbons in groundwater by electrochemical and catalytic reactions
Report 23/2000 (Abstracts of the SAFIRA workshop on Nov. 17-18, 1999), p. 63-73
<http://safira.pro.ufz.de>
- [180] N. E. Korte, L. Liang, B. Gu, M. T. Muck, J. L. Zutman, R. M. Schlosser, R. L. Siegrist, T. C. Touk, Q. Fernando 1997.
"In Situ Treatment of Mixed Contaminants In Groundwater: Application Of Zero-Valence Iron And Palladized Iron For Treatment Of Groundwater Contaminated With Trichlorethene And Technetium-99." ORNL-TM-13530, Oak Ridge, TN
- [181] D. Fritsch, K. Kuhr, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke
Hydrodechlorination of chloroorganic compounds in ground water by palladium catalysts
Part 1. Development of polymer-based catalysts and membrane reactor tests
Catalysis Today 82 (2003), p. 105-118
- [182] P. L. Cabot, M. Centelles, L. Segarra, J. Casado
Palladium-assisted electrodehalogenation of 1,1,2-trichloro-1,2,2,-trifluoroethane on lead cathodes combined with hydrogen diffusion anodes
Journal of the Electrochemical Society 144 (1998), p. 3749-3757
- [183] A. I. Tsyganok, K. Otsuka
Electrocatalytic reductive dehalogenation of 2,4-D in aqueous solution on carbon materials containing supported palladium
Electrochimica Acta 43 (1998), p. 2589-2596
- [184] A. I. Tsyganok, I. Yamanaka, K. Otsuka
Electrocatalytic dehalogenation of chloroaromatics on palladium-loaded carbon felt cathode in aqueous medium
Chemistry Letters 4 (1998), p. 303-304
- [185] W. Weigert (Herausgeber)
Wasserstoffperoxid und seine Derivate, Chemie und Anwendung
Hüthig Verlag, Heidelberg, 1978

- [186] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichwort "Wasserstoffperoxid"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [187] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1998 Electronic Release
Stichwort "Hydrogen Peroxide"
Wiley-VCH, Weinheim
- [188] U. Flügge
Entwicklung und Einsatz katalytischer Membranen am Beispiel der Modellreaktion
des Wasserstoffperoxidabbaus
Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 1998
- [189] R. Lempert, P. Norling, Ch. Pernin, S. Resetar, S. Mahnovski
Next Generation Environmental Technologies: Benefits and Barriers
Appendix A: Descriptions of the 25 Case Studies, p. A-57
Production of Hydrogen Peroxide (H₂O₂) Directly from Hydrogen and Oxygen
<http://www.rand.org/publications/MR/MR1682/MR1682.appa.pdf>
- [190] Patent US 1,108,752
Manufacture of hydrogen peroxid
Anmelder: Henkel & CIE.
Erfinder: Hugo Henkel, Walter Weber
Patenterteilung: 25. August 1914
- [191] G. Luft, U. Lückoff
Entwicklung von Bimetall-Katalysatoren zur Direktsynthese von Wasserstoffperoxid
Chemie-Ingenieur-Technik 66 (1994) Nr. 2, S. 187-189
- [192] Offenlegungsschrift DE 41 27 918 A1
Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid
Anmelder: Interlox International, Brüssel, Belgien
Erfinder: U. Lückoff, H. Paucksch, G. Luft
Offenlegungstag: 10. September 1992
- [193] Patent US 4,681,751
Catalytic process for making H₂O₂ from hydrogen and oxygen
Anmelder: E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA
Erfinder: L. W. Gosser
Patentdatum: 22. April 1985
- [194] Patent US 4,772,458
Catalytic process for making hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen
employing a bromide promoter
Anmelder: E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware
Erfinder: L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz
Patentdatum: 20. September 1988
- [195] Europäische Patentanmeldung EP 1 038 833 A1
Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch Direktsynthese
Anmelder: Degussa-Hüls AG, Frankfurt a.M.

- Erfinder: B. Bertsch-Frank, I. Hemme, L. von Hippel, St. Katusic
Veröffentlichungsdatum: 27. September 2000
- [196] Patent EP 0 574 438 B1
Direktsynthese von Wasserstoffperoxid durch heterogene Katalyse, Katalysator für diese Synthese und Verfahren zur Herstellung dieses Katalysators
Anmelder: Solvay Interlox, Brüssel, Belgien
Erfinder: J. van Weynbergh, J.-P. Schoebrechts, J.-C. Colery
Veröffentlichungsdatum: 2. November 1994
- [197] Patent EP 0 537 836 B1
Direkte Synthese von Wasserstoffperoxid mittels heterogener Katalyse
Anmelder: Solvay Interlox, Brüssel, Belgien
Erfinder: J.-C. Colery, J. van Weynbergh
Veröffentlichungsdatum: 10. Mai 1995
- [198] Patent WO 99/52820
Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch Direktsynthese
Anmelder: Degussa-Hüls AG, Marl, Deutschland
Erfinder: B. Bertsch-Frank, T. Balduf, C. Becker-Balfanz, I. Hemme, J. Rollmann, R. Schütte, W. Wildner
Veröffentlichungsdatum: 21. Oktober 1999
- [199] Europäische Patentanmeldung EP 0 366 419 A1
Production of hydrogen peroxide
Anmelder: Atomic Energy of Canada Ltd., Ottawa, Canada
Erfinder: K. T. Chuang
Veröffentlichungsdatum: 24. Oktober 1989
- [200] Patent GB 1,056,126
Production of hydrogen peroxide
Anmelder: Imperial Chemical Industries Ltd., London, GB
Erfinder: G. W. Hooper
Veröffentlichungsdatum: 25. Januar 1967
- [201] Patent US 4,335,092
Synthesis of hydrogen peroxide
Anmelder: Air Products and Chemicals Inc., Allentown, Pa., USA
Erfinder: A. I. Dalton, R. W. Skinner
Patentdatum: 15. Juni 1982
- [202] Patent US 6,448,199 B1
Hydrophobic composite Pd-membrane catalyst useful for non-hazardous direct oxidation of hydrogen by oxygen to hydrogen peroxide and method of its preparation
Anmelder: Council of Scientific & Industrial Research, Indien
Erfinder: V. R. Choudhary, S. D. Sansare, A. G. Gaikwad
Patentdatum: 10. September 2002
- [203] Patent US 6,432,376 B1
Membrane process for the production of hydrogen peroxide by non-hazardous direct oxidation of hydrogen by oxygen using a novel hydrophobic composite Pd-membrane

- catalyst
Anmelder: Council of Scientific & Industrial Research, Indien
Erfinder: V. R. Choudhary, S. D. Sansare, A. G. Gaikwad
Patentdatum: 13. August 2002
- [204] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1998 Electronic Release
Stichwort "Propylene Oxide"
Wiley-VCH, Weinheim
- [205] CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0
Stichwort "Propylenoxid"
Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [206] Patent US 5,430,161
Epoxidation using hydrogen peroxide and tungsten catalysts
Anmelder: Solvay Interlox Ltd.
Erfinder: S. Brown, A. Hackett, A. Johnstone, R. Johnstone
Patentdatum: 4. Juli 1995
- [207] Patent US 4,824,976
Process for the epoxidation of olefinic compounds and catalysts used therein
Anmelder: Eniricerche, S.p.A.; Enichem Sintesi, S.p.A., Milan, Italy
Erfinder: M. G. Clerici, U. Romano
Patentdatum: 25. April 1989
- [208] Patent US 4,833,260
Process for the epoxidation of olefinic compounds
Anmelder: Anic S.p.A, Palermo, Italy
Erfinder: C. Neri, B. Anfossi, A. Esposito, F. Buonomo
Patentdatum: 23. May 1989
- [209] M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano.
Synthesis of Propylene Oxide From Propylene and Hydrogen Peroxide Catalyzed by
Titanium Silcalite
Journal of Catalysis 129 (1991), p. 159-167
- [210] PEP Review 99-9
Integrated Hydrogen Peroxide and Propylene Oxide Technology (Dec2002)
http://pep.sric.sri.com/Public/Reports/Phase_99/RW99-09/RW99-09.html
- [211] BASF to join Dow in making PO from hydrogen peroxide
<http://www.trplastics.com/plastics/news.nsf/0/cdff8fc8c3dfdeb0c1256c0e002bbfbc?OpenDocument>
- [212] BASF develops new production method for propylenoxide
<http://www.chemicalnewsflash.de/en/news/280502/news2.htm>
- [213] BASF und Dow Chemical kooperieren im Entwicklungssektor
<http://www.chemicalnewsflash.de/de/news/060802/news4.htm>

- [214] 23/05/2002 – Agreement between Solvay and BASF on H₂O₂ business
http://www.solvaychemicals.com/news/result/0,5404,-taxis_EN-1000143,00.html
- [215] August 21, 2003 – Sasol Commences Basic Engineering on a Potential Propylene Oxide Plant in South Africa
<http://www.degussa.com/en/press/news.showdetails.1156.html>
- [216] M. G. Clerici, P. Ingallina
Oxidation reactions with in situ generated oxidants
Catalysis Today 41 (1998), p. 351-364
- [217] C. Wang, B. Wang, X. Meng, Z. Mi
Study on process integration of the production of propylene oxide and hydrogen peroxide
Catalysis Today 74 (2002), p. 15-21
- [218] W. F. Hoelderich, F. Kollmer
Oxidation reactions in the synthesis of fine and intermediate chemicals using environmentally benign oxidants and the right reactor system
Pure and Applied Chemistry, Vol. 72, Ni. 7 (2000), p. 1273-1287
- [219] R. Meiers, W. F. Hölderich
Epoxidation of propylene and direct synthesis of hydrogen peroxide by hydrogen and oxygen
Catalysis Letters 59 (1999), p. 161-163
- [220] W. Laufer, R. Meiers, W. Hölderich
Propylene epoxidation with hydrogen peroxide over palladium containing titanium silicalite
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 141 (1999), p. 215-221
- [221] Patent JP 04352771 A
Production of Propylene Oxide
Anmelder: Tosoh Corp
Erfinder: S. Akira, M. Takanori
Veröffentlichungsdatum: 7.12.1992
- [222] Patent JP 08269030 A
Production of Propylene Oxide
Anmelder: Tosoh Corp
Erfinder: S. Akira, O. Motohiro, T. Shoichi, M. Takanori
Veröffentlichungsdatum: 15.10.1996
- [223] Patent JP 08269029 A
Production of Propylene Oxide
Anmelder: Tosoh Corp
Erfinder: S. Akira, O. Motohiro, T. Shoichi, M. Takanori
Veröffentlichungsdatum: 15.10.1996
- [224] Patent EP 0 772 491 B1
Oxidationskatalysator und Oxidationsverfahren unter Verwendung des

- Oxidationskatalysators
Anmelder: BASF AG
Erfinder: U. Müller, P. Lingelbach, P. Bassler, W. Harder, K. Eller, V. Kohl,
J. Dembowski, N. Rieber, M. Fischer
Patenterteilung: 22.9.1999
- [225] Patent WO 97/47386
Oxidationskatalysator und Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen,
Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung des Oxidationskatalysators
Anmelder: BASF AG
Erfinder: G. H. Grosch, U. Müller, M. Schulz, N. Rieber, H. Würz
Internationales Veröffentlichungsdatum: 18.12.1997
- [226] G. Jenzer, T. Mallat, M. Maciejewski, F. Eigenmann, A. Baiker
Continuous epoxidation of propylene with oxygen and hydrogen on a Pd-Pt/TS-1
catalyst
Applied Catalysis A: General 208 (2001), p. 125-133
- [227] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1998 Electronic Release
Stichwort "Oxidation", Kapitel 5.1. "Heterolytic Oxidation in the Liquid Phase"
Wiley-VCH, Weinheim
- [228] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1998 Electronic Release
Stichwort "Furan and Derivatives", Kapitel 4. "Furfuryl Alcohol"
Wiley-VCH, Weinheim
- [229] <http://www.atech-innovations.com>
- [230] <http://www.aafloowsystems.com>
- [231] <http://www.kerafol.de>
- [232] <http://www.minerwa.at>
- [233] <http://www.schumacher-filters.de>

Preparation, characterization and application of catalytically active membranes for three-phase reactions

Catalytic Diffuser and Forced Through Flow concept in comparison

This thesis investigates the preparation and characterization of ceramic, catalytically active membranes and their application for three-phase reactions. Two membrane reactor concepts, the *Catalytic Diffuser* and the *Forced Through Flow* concept, are compared with each other. The application of these two concepts are discussed for the catalytic reduction of nitrite and nitrate, for the dechlorination of chlorinated hydrocarbons and for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen.

For the preparation of catalytically active membranes a new type of CVD-method for the deposition of palladium into porous, ceramic structures was developed. This new method has several advantages over conventional methods. It enables a high deposition efficiency, a high metal dispersion and an excellent adhesion of the metal even on inert ceramic substrates. Place and intensity as well as the penetration depth into a porous structure can be controlled. For the deposition of tin a preparation method based on a controlled surface reaction was adapted. With the combination of the chemical vapor deposition for palladium and the controlled surface reaction for tin it was possible to obtain a catalytically active and selective, bimetallic membrane reactor system for the reduction of nitrate.

The prepared membranes were characterized by capillary flow porometry, X-ray diffraction, CO-pulse chemisorption, electron probe microanalysis, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. It was possible to show that with the developed CVD-method small palladium clusters between 5 and 15 nm are obtained.

In the *Catalytic Diffuser* concept only the top layer of an asymmetric membrane is coated with catalytic components. The gaseous reducing agent hydrogen enters the catalytic top layer through the coarse-porous support of the membrane. The liquid phase with the reactants to be reduced is located on the opposite side and is soaked into the catalytic, fine-porous top layer by capillary forces. Hydrogen dissolves at the gas/liquid interface and diffuses to the active sites in the catalytic layer where the reaction takes place. By having the catalyst fixed exclusively in a very thin layer short diffusion paths and thus a reduced mass transfer limitation are achieved.

The performance of the catalytic diffuser was first studied for the catalytic reduction of nitrite on a more simple system containing only palladium as catalytic metal. The reaction showed a strong dependency on the pH-value. The more acidic the reaction solution the higher the activity and N₂-selectivity is. Simulations showed that in the porous, catalytic layer only slight concentration gradients can be found. However, a slight increase of the hydroxide concentration leads to a significant rise of the pH-value in the catalytic top layer. This results

in a reduced activity and an increased ammonium formation. To minimize the pH-gradients in the catalytic layer carbon dioxide was mixed to the reducing agent hydrogen that is dosed into the membrane. Thereby, it was possible to neutralize the formed hydroxide ions effectively which resulted in an increased N₂-selectivity.

In the *Forced Through Flow* concept the reaction mixture is pumped with a sufficiently high flow rate through a porous, ceramic support coated with catalytic components. Thus, very short contact times at the catalyst can be achieved and mass transfer limitations can be eliminated. In comparison to the *Catalytic Diffuser* the *Forced Through Flow* concept shows considerable advantages regarding activity and selectivity. On the other hand, the risk of pore plugging and a generally higher energy demand are to be considered.

Studies on the reduction of nitrate with bimetallic Pd/Sn-membranes showed that the developed membranes are able to reduce nitrate with a high selectivity towards nitrogen. Yet, for a technical implementation for drinking water purification the achieved N₂-selectivity is not sufficient because at high initial nitrate concentrations and high conversions the ammonium limiting value can not be met.

For the dechlorination of chlorinated hydrocarbons in a batch process the *Forced Through Flow* concept also shows activity advantages over the catalytic diffuser. In a continuous process however, the implementation of the *Forced Through Flow* concept as loop reactor might result in a lower reaction rate because the initial concentration is immediately lowered to the final concentration after entry into the reactor due to the cycling of the reaction solution.

Also, the direct synthesis of hydrogen peroxide from the elements with catalytically active membranes was discussed and first experiments were carried out. Because of the separate supply of hydrogen and oxygen from opposite sides to the catalytic layer a safer process is possible with the *Catalytic Diffuser*.

Finally, this thesis concludes with considerations how to transfer both membrane reactor concepts to technical scale (module design).

Teilergebnisse dieser Arbeit sind in folgenden Beiträgen veröffentlicht worden:

Publikationen

Deutsche Patentanmeldung DE 103 093 59.1

Erfinder: Martin Reif, Roland Dittmeyer

CVD-Verfahren zur Beschichtung anorganischer Materialien mit katalytisch aktiven Komponenten mit steuerbarer Verteilung der Aktivkomponenten

Anmeldetag: 3. März 2003

M. Reif, R. Dittmeyer

Porous, catalytically active ceramic membranes for gas-liquid reactions – a comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept

Catalysis Today 82 (2003), S. 3-14

Gabriele Centi, Roland Dittmeyer, Siglinda Perathoner, Martin Reif

Tubular inorganic catalytic membrane reactors: advantages and performances in multiphase hydrogenation reactions

Catalysis Today 79-80 (2003), S. 139-149

Roland Dittmeyer, Karel Svajda and Martin Reif

A review on catalytic membrane layers for gas/liquid reactions

Topics in Catalysis 29 (1-2), April 2004, p. 3-27

Vorträge

M. Reif

Einsatz katalytisch aktiver Membranen für Dreiphasenreaktionen am Beispiel der Entfernung von Nitrat und Nitrit aus Wasser

Seminarvortrag am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 25. Januar 2001

M. Reif, R. Dittmeyer

Der Einsatz von katalytisch aktiven Membranen für Gas-/Flüssigreaktionen am Beispiel der Reduktion von Nitrat und Nitrit – Katalytischer Diffusor und Durchflussbetrieb im Vergleich, 35. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 20.-22. März 2002

M. Reif, R. Dittmeyer

Porous, Catalytically Active Ceramic Membranes for Gas / Liquid Reactions – Catalytic Diffuser and Forced Through Flow Concept in Comparison

5th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Dalian (China), June 26-28, 2002

M. Reif, R. Dittmeyer

Katalytisch aktive Membranen für Gas-Flüssig-Reaktionen –

Membrankonzepte, Präparation, Charakterisierung, Einsatzgebiete

10. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V.,

Funktionelle Materialien für Membrantechnik und Katalyse, Frankfurt am Main,
28. November 2002

M. Reif, R. Dittmeyer

Katalytische Modifikation poröser keramischer Membranen zur Entfernung von Nitrit und Nitrat aus wässrigen Medien

AiF-Schlussbericht

42. Sitzung des DECHEMA-Arbeitsausschusses "Technische Reaktionen" gemeinsam mit dem GVC-Fachausschuss "Technische Reaktionsführung", Frankfurt am Main,

14. Januar 2003

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vornamen: Reif, Martin Georg

Geburtsdatum, -ort: 9. Dezember 1971, Bamberg

Ausbildung

11/1991 – 04/1998

Studium des Chemieingenieurwesens an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (Fachrichtung: Verfahrenstechnik)

Abschluss: Diplom-Ingenieur (Univ.)

09/1982 – 06/1991

Dientzenhofer-Gymnasium Bamberg

Berufstätigkeit

01/2000 – 03/2003

Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe *Technische Chemie* am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., Frankfurt am Main

06/1999 – 10/1999

Verfahreningenieur in der Abteilung Engineering Research & Technical Service der Firma Ashland Specialty Chemical Company, Dublin (Ohio, USA), und Betriebsingenieur bei der Specialty Polymers & Adhesives Division von Ashland Chemical, Calumet City/Chicago (Illinois)

Zivildienst

11/1998 – 05/1999

Lehrstuhl Technische Thermodynamik, Erlangen

06/1998 – 10/1998

Audiologie der HNO-Klinik, Erlangen

