

Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.
Technische Chemie

**Entwicklung und Einsatz katalytisch aktiver, poröser
keramischer Membranen zur reduktiven Dehaloge-
nierung aliphatischer und aromatischer, chlorierter
Kohlenwasserstoffe in Wasser**

AiF-Schlußbericht für den
Zeitraum 01.03.2003 – 31.12.2005

AiF-Forschungsvorhaben F 432
AiF-Nr. 13603 N

R. Dittmeyer, W. Rüth, M. Jusek
April 2006

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	5
2	KONTAMINATION VON GRUND- UND OBERFLÄCHENWÄSSERN DURCH CKW	7
3	STAND DER TECHNIK BEI DER ENTFERNUNG VON CKW AUS BODEN UND GRUNDWASSER.....	9
4	PORÖSE KERAMISCHE MEMBRANEN ALS STRUKTURIERTE KATALYSATOREN.....	18
4.1	Katalytischer Diffusor	18
4.2	Porendurchfluß-Membran-Katalysator	19
4.3	Membrangeometrie und -materialien	20
5	BESCHICHTUNG DER KERAMISCHEN MEMBRANEN MIT PALLADIUM	24
5.1	Palladiumabscheidung durch MOCVD	24
5.2	Palladiumabscheidung durch thermische Zersetzung von Palladium-II-acetat	29
5.3	Modifizierung der Membranen durch Abscheidung von Kohlenstoff	31
6	CHARAKTERISIERUNG DER MEMBRANEN UND DER BESCHICHTUNG	34
6.1	Wägung und AAS (Palladiummenge und axiale Verteilung)	34
6.2	Elektronenstrahl-Mikrosonde (Palladiumverteilung über dem Membranquerschnitt)	35
6.3	Röntgen-Diffraktometrie (Palladium-Partikelgröße).....	42
6.4	CO-Pulschemisorption (Palladium-Partikelgröße).....	44
6.5	TEM (Palladium-Partikelgröße)	45
7	VERSUCHSAUFBAU UND ANALYTIK	48
8	ERGEBNISSE ZUR CKW-REDUKTION.....	55
8.1	Katalytisches Verhalten von Palladium-beschichteten Einkanal-Rohrmembranen bei der reduktiven Dehalogenierung der Chlormethane.....	55
8.2	Adsorption der CKW an kohlenstoffbeschichteten Membranen	65

8.3	Stoffübergang Gas/Flüssigkeit im katalytischen Diffusor	66
8.4	Versuche im PTF-Betrieb im Kapillarmodul.....	68
8.5	Kontinuierliche Reaktionsführung und Langzeitverhalten	77
8.6	Verfahrensvorschlag und technoökonomische Betrachtungen	85
9	ZUSAMMENFASSUNG	87
	LITERATUR.....	89

Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Es wurden Präparationsverfahren für mit Palladium als Aktivkomponente beschichtete poröse katalytische Membranen entwickelt und für verschiedene technisch übliche Membrangeometrien (Rohre, Kapillaren, Kapillarenbündel, Mehrkanalelemente, Scheiben) erprobt. Dabei standen zwei neue Konzepte zur Verwendung poröser Membranen als strukturierte Katalysatoren für Gas/Flüssig-Reaktionen im Mittelpunkt, die als „katalytischer Diffusor“ (CD) und „Porendurchfluß-Membrankatalysator“ (PTF) bekannt und mit unterschiedlichen Anforderungen an die Verteilung der Aktivkomponente verbunden sind. Für den CD-Betrieb wird eine dünne katalytisch aktive Schicht an der Oberfläche einer asymmetrischen Membran benötigt, während für den PTF-Modus eine gleichmäßige Beschichtung über die gesamte Dicke einer symmetrischen Membran gewünscht wird. Die entwickelten Präparationsverfahren sind in der Lage, diese Ziele zu erreichen, wie anhand umfangreicher Untersuchungen zur Palladiumverteilung in den präparierten Membranen nachgewiesen werden konnte.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die katalytischen Membranen für die reduktive Dehalogenierung der Chlormethane, Chlorethene sowie von Lindan und HCB geeignet sind. In der Literatur publizierte Erkenntnisse zum Abbau dieser Stoffe (Reaktionsweg, Reaktivität) konnten auch für die katalytischen Membranen bestätigt werden. Insbesondere bietet die Betriebsweise als durchströmter Membrankatalysator die Möglichkeit, sehr hohe Abbauraten mit einem technisch relativ einfach realisierbaren und in der Praxis gut handhabbaren apparativen Konzept zu erreichen. Dies wurde anhand zahlreicher Experimente im diskontinuierlich sowie im kontinuierlichen Betrieb über bis zu 150 Stunden nachgewiesen. Dabei wurde der Einfluß vieler entscheidender Parameter untersucht (Schadstoff, Konzentration, Temperatur, Wasserstoffdruck, Strömungsgeschwindigkeit). Neben Aluminiumoxid wurden Zirkonoxid und Titanoxid sowie kohlenstoffbeschichtetes Aluminiumoxid als Trägermaterialien für den Palladium-Katalysator evaluiert. Die Mehrzahl der Versuche wurde mit vollentsalztem Wasser und Zusatz von CKW an Einzelrohrmembranen und in einem Edelstahlmodul installierten Kapillaren durchgeführt. In der Endphase des Vorhabens kam auch Wasser aus dem normalen Leitungsnetz zum Einsatz, dem CKW zugesetzt wurden. Dabei zeigte sich nach einigen Tagen Dauerbetrieb eine Deaktivierung durch Partikelablagerungen in den Poren der Membran, die allerdings durch eine einfache Behandlung mit erwärmtem verdünntem Wasserstoffperoxid für kurze Zeit (1 Stunde) wieder beseitigt werden konnte. Die regenerierten Membranen besaßen danach wieder ihre volle katalytische Aktivität. Die Untersuchungen zum Standzeitverhalten der Membranen unter realitätsnahen Einsatzbedingungen sind jedoch noch in einem frühen Stadium, so daß diesbezüglich noch viele Fragen offen sind.

Die gewonnenen Meßdaten wurden mit Hilfe vereinfachter kinetischer Modelle analysiert und es wurden Untersuchungen zum Stoffübergang Gas/Flüssigkeit im katalytischen Diffusor durchgeführt. Zudem wurde ein Vorschlag für ein Verfahren zur CKW-Entfernung auf der Basis der im PTF-Modus betriebenen katalytischen Membranen erarbeitet und erste Überlegungen zur techno-ökonomischen Bewertung im Vergleich zu technischen Alternativen angestellt. Diese bilden die Grundlage für die weitere Entwicklung des Verfahrens, für die allerdings zusätzliche experimentelle und theoretische Untersuchungen nötig sind.

Insgesamt wurden die Ziele des Vorhabens damit zum großen Teil erreicht.

Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

1 Einleitung

Der vorliegende Abschlußbericht zum AiF-Projekt 13603 N mit ausführlicher Darstellung der erhaltenen Ergebnisse geht zunächst allgemein auf die Problematik der Kontamination von Grund- und Oberflächenwässern durch chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) ein. Die technisch erprobten Dekontaminationsverfahren werden kurzgefaßt dargestellt und deren wesentliche Vor- und Nachteile beschrieben. Ausführlicher behandelt wird die zu Beginn der 1990er Jahre erstmals auch zur CKW-Entfernung in wäßrigen Lösungen vorgeschlagene Hydrodechlorierung an Edelmetall-Katalysatoren [1, 2].

Besonders wird auf die erwarteten Vorteile poröser keramischer Membranen als spezielle strukturierte Träger für solche Edelmetall-Katalysatoren eingegangen. Diese resultieren aus der Überwindung von Diffusionslimitierungen, die die Reaktionsgeschwindigkeit und vielfach auch die Selektivität zu den Zielprodukten verringern. Zwei verschiedene Prinzipien wurden diesbezüglich untersucht. Im ersten Konzept wurden asymmetrische keramische Membranen, bestehend aus einem grobporösen Träger und einer feinporösen Deckschicht von etwa 20-40 µm Dicke als katalytisch aktiver gas/flüssig-Kontaktor eingesetzt. Die Membran übernimmt hierbei die Fixierung des Katalysators und auch die Dosierung von Wasserstoff. Hierdurch wird eine vereinfachte Verfahrensgestaltung ermöglicht. Palladium als katalytisch aktive Komponente wurde hierzu in Form von Partikeln im Größenbereich um 10 nm in die feinporige Deckschicht abgeschieden. Der zur Reaktion benötigte Wasserstoff wird von der Trägerseite her in die Deckschicht zugeführt. Das CKW-haltige Wasser befindet sich auf der Deckschichtseite und wird aufgrund der Kapillarkräfte in die Porenstruktur eingesaugt. Wasserstoff geht an der Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit innerhalb der Membran in Lösung und diffundiert zu den aktiven Zentren, an denen die Umsetzung mit den CKW erfolgt. Da der Transport der Reaktanden in der aktiven Schicht durch Diffusion erfolgt, wird dieses Konzept auch als „katalytischer Diffusor“ bezeichnet.

Im zweiten untersuchten Konzept erfolgt der Transport der Reaktanden durch die Poren des Membrankatalysators nicht durch Diffusion, sondern durch Konvektion. Dieses Prinzip wird als Porendurchfluß- bzw. *pore through flow*- (PTF) Membrankatalysator bezeichnet. Hierzu kamen symmetrische poröse keramische Membranträger zum Einsatz, durch die das zuvor mit Wasserstoff gesättigte CKW-kontaminierte Wasser gepumpt wurde. Die Aktivkomponente Palladium wurde hierbei gleichmäßig über dem Membranquerschnitt verteilt abgeschieden. Bei ausreichend hohem Durchsatz kann so eine Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion ausgeschlossen werden und eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist die Folge.

Die Palladiumabscheidung, die bei asymmetrischen Membranen auf die Deckschicht beschränkt bleiben soll, bei symmetrischen Membranen dagegen über der gesamten Membrandicke gewünscht ist, erfolgte in beiden Fällen vorwiegend durch chemische Gasphasenabscheidung der metallorganischen Verbindung Palladium-II-Hexafluoracetylacetonat. Die Präparationsmethode war bereits in einem Vorläuferprojekt entwickelt worden und wurde in diesem Vorhaben in Bezug auf eine gleichmäßige Beschichtung langer dünner Kapillaren und hinsichtlich einer Erhöhung der Abscheideeffizienz von Palladium optimiert. Die Ergebnisse der Charakterisierung der Membranen mit Hilfe verschiedener Methoden: Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA), Röntgenbeugungsanalyse

(XRD), Puls- Chemisorption von Kohlenmonoxid und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden vorgestellt.

Der experimentelle Aufbau einschließlich des in der zweiten Projekthälfte hinzugekommenen Membranmoduls und die zur Verfügung stehende Analytik werden erläutert. Auf die Problematik des Ausstrippens der teilweise schlecht wasserlöslichen CKW wird eingegangen. Die Ergebnisse der CKW-Reduktion werden ausführlich vorgestellt und im Vergleich mit ausgewählten Literaturdaten bewertet. Dabei wird der Einfluß des Trägermaterials auf die Abbaugeschwindigkeit untersucht und der Abbau verschiedener CKW verglichen. Die beiden Konzepten „katalytischer Diffusor“ und „Porendurchfluß-Membrankatalysator“ werden auf der Grundlage der Ergebnisse zur Aktivität bei der CKW-Reduktion bewertet und die getroffene Entscheidung für das PTF-Konzept begründet.

Schließlich werden die Ergebnisse zum CKW-Aufbau ausführlich vorgestellt, die mit einem katalytisch aktiven Membranmodul in diskontinuierlichen Versuchen sowie im kontinuierlichen Betrieb über bis zu 150 Stunden erhaltenen wurden.

Im letzten Abschnitt wird ein Vorschlag für ein Verfahrenskonzept zur CKW-Reduktion auf der Basis der katalytischen Membranen diskutiert und eine erste techno-ökonomische Bewertung vorgenommen.

2 Kontamination von Grund- und Oberflächenwässern durch CKW

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 [3].

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 stellen chlorhaltige Verbindungen mit ca. 50 Vertretern mehr als ein Drittel aller in der MAK-Werte-Liste erfaßten krebserzeugenden oder krebsverdächtigen Stoffe [3].

Auf Grund ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit haben CKW eine hohe Aufenthaltsdauer in Luft, Boden und Wasser, sowie auch 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 anrichten [3, 4].

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 [5]. 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 Strömungsrichtung aus, und es kommt zur Ausbildung sogenannter Schadstoff-"Fahnen". Nur in Einzelfällen konnte bisher unter bestimmten Randbedingungen ein biologischer Abbau der CKW im Grundwasser beobachtet werden [6].

In Deutschland werden rund zwei Drittel des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen. CKW-Kontaminationen sind daher in Gebieten mit solchen Altlasten für die Sicherheit der Trinkwasserversorgung von Bedeutung. Hierzulande bestehen die in Tabelle 1 aufgeführten Grenzwerte für organische Chlorverbindungen im Trinkwasser. Dabei wurde die bisherige Trinkwasserverordnung von 1990 mit Wirkung vom 1. Januar 2003 ersetzt durch die am 28. Mai 2001 im Bundesgesetzblatt veröffentlichte „Verordnung zur Novellierung der

Trinkwasserverordnung“, mit der die Bundesregierung die europäische Trinkwasserrichtlinie in nationales Recht umgesetzt hat. Diese Richtlinie, das Ergebnis 10-jähriger Revision auf EU-Ebene, gilt zu Recht als der modernste und schärfste verbindliche Trinkwasserstandard der Welt [7].

Tabelle 1. Grenzwerte für organische Chlorverbindungen in Deutschland

Trinkwasserverordnung von 1990		Novellierte Trinkwasserverordnung von 2001; gültig seit 1.1.2003 [7]	
Parameter	Grenzwert µg/l	Parameter	Grenzwert µg/l
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Summe)	0.2	1,2-Dichlorethan	3
Aromatische Chlorverbindungen	10	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (einzeln)	0.1
Tetrachlorkohlenstoff	3	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (einzeln)	0.5
Organische Pflanzenschutzmittel (Summe)	0.5	Tetra- und Trichlorethen (Summe)	10
		Epichlorhydrin	0.1
		Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Summe)	0.1
		Trihalogenmethane (Summe)	50
		Vinylchlorid	0.5

3 Stand der Technik bei der Entfernung von CKW aus Boden und Grundwasser

Schadstoffeinträge ins Grundwasser werden als diffus oder als punktuell klassifiziert. Diffuse Schadstoffeinträge, z.B. aus der Landwirtschaft, führen zu flächenhaften Kontaminationen. Punktuelle Schadstoffeinträge, z.B. aus der Industrie oder dem Verkehr, führen zu räumlich begrenzten Kontaminationen, von denen aus sich sogenannte Schadstoffahnen ausbreiten können. Großräumige Grundwasserverschmutzungen sind nach heutigem Stand mit technischen Mitteln nicht sanierbar [8, 9]. Wenn sich aus einem punktuellen Schadstoffeintrag, wie z.B. der Leckage eines Untergrundtanks, eine flächenhafte Grundwasserkontamination ausgebildet hat, hat man die Wahl zwischen einer Sanierung der Schadstoffquelle und Maßnahmen zur Fahnenbegrenzung. Grundsätzlich sollte die Quellensanierung Vorrang besitzen, um die Hauptmenge an Schadstoffen zu entfernen und so deren Nachschub zu unterbrechen. Häufig ist dies aber aus vielerlei Gründen nicht möglich. Deshalb besitzen technische Maßnahmen zur Fahnenbegrenzung eine hohe praktische Relevanz.

Zur Quellensanierung werden verschiedene physikalische und chemisch-oxidative Verfahren, aber auch Konzepte des natürlichen Abbaus und Rückhalts angewendet. Die Behandlungsverfahren sind je nach Art und Konzentration der Kontamination, nach der Leistungsfähigkeit, den Investitions- und Betriebskosten des Verfahrens und nach standortspezifischen geologischen und hydrogeologischen Randbedingungen verschieden. Im allgemeinen muß im Einzelfall über das zweckmäßige Sanierungsverfahren entschieden werden [10].

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 nötig. Die Sanierungsverfahren für die Bodenreinigung werden 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 [11]. 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 Bioreaktoren.

Bei der **biologischen Behandlung** erfolgt der Schadstoffabbau durch Mikroorganismen, die fast immer in genügender Zahl vorhanden sind. Ihr Abbaupotential hat sich im Laufe der Zeit an die am Standort vorliegenden Schadstoffe angepaßt. Die Schadstoffe dienen dabei den Organismen entweder als Nährstoffe oder als Energiequelle. Die Mikroorganismen sind allgemein sehr empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen (z.B. Temperatur, pH-Wert) und starken Schwankungen des Milieus. Die Abbaubarkeit von CKW durch Mikroorganismen (aerob und anaerob) ist nach neueren Erkenntnissen der Forschung zwar prinzipiell auch für bislang als persistent geltende halogenierte Verbindungen nachgewiesen [12, 13, 14, 15, 16]. In natürlicher Umgebung gestaltet sich die optimale Einstellung wichtiger Reaktionsparameter wie pH-Wert, Redoxpotential und Nährstoffzusammensetzung des Grundwassers im kontaminierten Bereich aber sehr schwierig. Durch begrenzte invasive Maßnahmen (z.B.

Belüftung des Bodens, Zusatz von Nitrat, Nährstoffen oder Co-Substraten) sollen Engpässe im natürlichen Abbauprozess überwunden werden. Für einen erfolgreichen Einsatz biologischer Verfahren müssen daher die standortspezifischen Randbedingungen sehr gut bekannt und die Eigenschaften der Mikroorganismen darauf abgestimmt sein. Dies erfordert einen hohen Planungsaufwand sowie umfangreiche Erfahrung. Vor allem unter anaeroben Bedingungen ist dennoch mit begrenzten Abbauraten zu rechnen. Zudem können auch beim biologischen Abbau von CKW Abbauprodukte wie cis-1,2-Dichlorethan und Vinylchlorid entstehen, die teilweise gefährlicher sind als die Ausgangsstoffe [5]. Im Falle der mikrobiellen Dehalogenierung polyhalogener Dioxine deuten die geringen Abbaugeschwindigkeiten und die benötigte lange Kultivierungsdauer darauf hin, daß mit schnellen Fortschritten nicht zu rechnen ist [17].

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 [11]. Bei extremer Verunreinigung kann der Boden nach eventuellem Zusatz von Brennstoff (z.B. Mineralöl) auch selbst bei hohen Temperaturen verbrannt werden. Die thermischen Verfahren sind universell einsetzbar aber sehr energieintensiv und technologisch anspruchsvoll. Sie sind unter anderem wegen des hohen Energiebedarfs sehr teuer. Zudem können im Abgas dieser Anlagen Chlor, Chlorwasserstoff, Dioxine, Schwefel- und Stickoxide entstehen, die in einer anschließenden Gasreinigungsanlage wieder entfernt werden müssen [18].

Häufig werden **pneumatische Sanierungsverfahren** zur Bodenreinigung eingesetzt. Zur Anwendung kommen Bodenluftabsaugung, Bodenluftspülung (Bodenluftabsaugung und Luftzufuhr) und in situ-Strippung (Bodenluftabsaugung und Luftpfeinblasung bzw. Strippung mit Heißdampf) [11, 19]. Die in situ-Strippung durch Einblasen von Luft wird auch zur Reinigung von mit leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen verunreinigtem Grundwasser eingesetzt [19]. Über Lanzen wird hierzu Luft in den kontaminierten Grundwasserbereich eingeblasen. Nach Durchströmen des kontaminierten Bereichs wird die beladene Luft über Bodenluftabsauganlagen abgesaugt (s. Abb. 1).

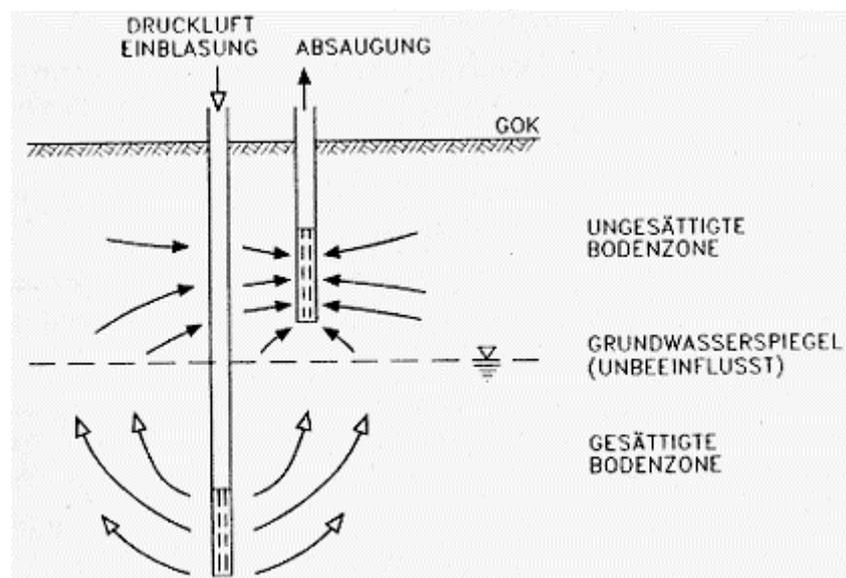


Abb. 1. Reinigung von mit LCKW verunreinigtem Grundwasser durch Lufteinbläsung und Bodenluftabsaugung [19]

Das Ausstrippen von leicht flüchtigen organischen Verbindungen kann aber auch in Stripp-türmen 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-Strippung mit Luft als auch bei der Strippung in Stripp-türmen werden anschließend die leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe in einer nachgeschalteten Abluftreinigung durch Adsorption an Aktivkohle aus dem Luftstrom entfernt.

Bei der Sanierung von kontaminierten Grundwasserleitern wird in den meisten Fällen das als „pump and treat“ (P&T) bezeichnete **hydraulische Verfahrensprinzip** angewendet [9]. Es wird überall dort angewendet, wo der Schadensherd nicht genau bestimmbar, nicht zugänglich oder in seinem Ausmaß zu groß ist, um ausgehoben oder eingekapselt zu werden. Hierbei wird das Grundwasser entnommen (pump), oberirdisch dekontaminiert (treat) und wieder in das Grundwasser eingeleitet. Zur Dekontamination steht das gesamte Spektrum der physikalischen, chemischen und biologischen Verfahren zur Abwasserreinigung zur Verfügung. Zur Grundwasserförderung und zum Betrieb der Aufbereitungsanlage ist eine kontinuierliche Energiezufuhr nötig. Neben zusätzlichen Umweltbelastungen resultieren daraus relativ hohe Betriebskosten. Neue „Pump & treat“-Verfahren spülen Hilfsstoffe (z.B. Nährstoffe, Tenside, Extraktionsmittel oder Oxidations- bzw. Reduktionsmittel) in den Aquifer ein. Die gelösten oder suspendierten Verunreinigungen werden beispielsweise in einem Hydrozyklon entfernt [11]. 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.

P&T-Verfahren werden aufgrund der oft geringen Wasserlöslichkeit der Schadstoffe und der ungleichmäßigen Schadstoffverteilung als uneffektiv beschrieben [20]. Dennoch arbeitet die Mehrzahl aller in Betrieb befindlichen Grundwasserreinigungsanlagen in Europa und Nordamerika nach dem P&T-Prinzip. Sie bilden nach wie vor das Rückgrat der Grundwassersanierung in der Praxis [9].

Eine Alternative und sinnvolle Ergänzung zu P&T-Verfahren stellen **passive Reinigungswände** (permeable reactive barrier, PRB) dar [9]. Sie werden in situ im Abstrom von Schadensherden quer zur Grundwasserfließrichtung eingebaut (s. Abb. 2) und sind so konzipiert, daß die Abreinigung durch chemische Reaktionen oder Immobilisierung der gelösten Schadstoffe ohne externe Energiezufuhr über Jahre hinweg funktioniert.

Die Verwendung von Reinigungswänden bietet jedoch gegenüber den P&T-Verfahren auch Nachteile:

- Bei Verwendung der PRB wird nur die Schadstoffausbreitung unterbunden und nicht die Schadstoffquelle selbst saniert.
- Die pro Zeiteinheit gereinigte Wassermenge ist auf Grund der geringen natürlichen Fließgeschwindigkeit des Grundwassers durch die Barriere geringer.
- Die Auswahl an geeigneten Reagenzien und Sorbentien für einen Einsatz in einer PRB ist begrenzt. Neben Eisen und Aktivkohle stehen kaum erprobte Materialien zur Verfügung.

- Ist die Barriere einmal installiert, so kann diese an sich ändernde Bedingungen, beispielsweise Grundwasserfließgeschwindigkeit, nur mit großem Aufwand angepaßt werden.

Eine größere Variabilität bieten sogenannte Funnel & Gate (F&G) Systeme (Abb. 2). Hierbei wird der Grundwasserstrom durch Leitwände (Funnel) auf ein Tor (Gate) hin fokussiert. Im Gate wird der Schadstoff entfernt, wobei wie in einem PRB alle physikalischen, chemischen und biologischen Verfahren zur Abwasserreinigung zur Verfügung stehen. Mehr noch, es können auf Grund der kompakteren Bauweise eines Gates auch technisch anspruchsvollere, semi-passive Reinigungstechniken angewandt werden.

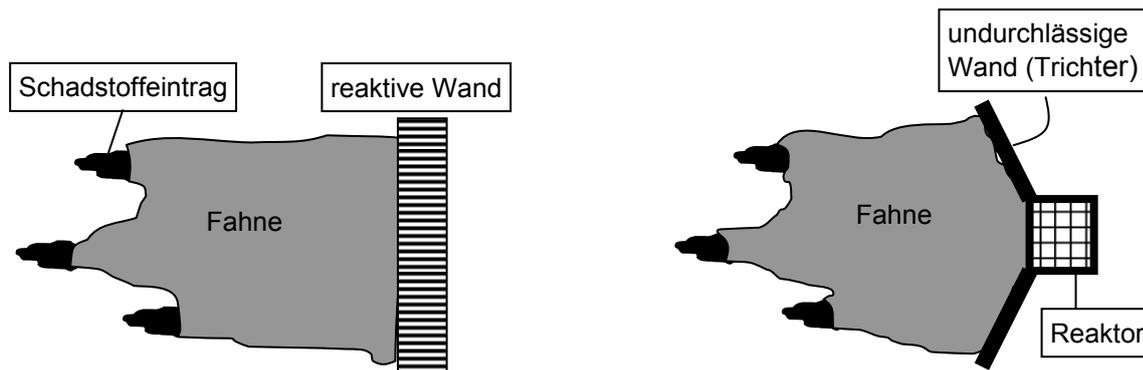


Abb. 2. Reinigung von mit LCKW verunreinigtem Grundwasser durch permeable Reinigungswände und Funnel & Gate-System; Anordnung der PRB und F&G-Systeme [9].

Stand der Technik für die Reinigung von mit organischen Verbindungen kontaminierten Wässern ist die **Adsorption auf Aktivkohle** oder **Adsorberpolymeren** (z.B. [21, 22]). Das schadstoffbelastete Grundwasser wird beispielsweise durch einen Festbettfilter mit granulierter Aktivkohle geleitet [23]. Dabei werden die chlorierten Kohlenwasserstoffe durch physikalische Adsorption an der Aktivkohle aus dem Wasser entfernt. Die Beladung der Aktivkohle nach Adsorption von organischen Schadstoffen aus Wasser liegt gewöhnlich bei 0.5-7 %. Wird die Aktivkohle in einer nachgeschalteten Abluftreinigung bei der Luftstrippung (Luft-Aktivkohle) eingesetzt, so werden Beladungen bis 15 % erreicht [23]. Bei leicht flüchtigen 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 leicht flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe werden durch Adsorption an Aktivkohle im allgemeinen nicht gleich gut aus dem Wasser entfernt. Für die Adsorbierbarkeit dieser Verbindungen an Aktivkohle ergibt sich folgende Reihe [23]:

Tetrachlorethen > Trichlorethen > Tetrachlorkohlenstoff > 1,1,1-Trichlorethan >
1,1-Dichlorethan > cis-1,2-Dichlorethan > Chloroform > Vinylchlorid

Im Falle der polychlorierten Biphenyle TCB (2,3,4-Trichlor-Biphenyl) und von HeCB (2,2',3,3',4,5,6-Heptachlor-Biphenyl) können mittels Flugasche bis zu 97 % der Schadstoffe aus dem verunreinigten Wasser entfernt werden [24]. Die Adsorptionskapazität der Asche ist für das höher chlorierte HeCB größer als für TCB. Im Allgemein hängt bei der Adsorption an

Aktivkohle die erreichbare Reinigungsleistung für einen Schadstoff sowohl von der Kontaktzeit als auch von Nebenverunreinigungen und Störstoffen ab.

Die Verfahren zur Adsorption auf Aktivkohle oder Adsorberpolymeren bewirken jedoch zunächst nur eine Schadstoffverlagerung und nicht deren Zerstörung. Hinzu kommt, daß die Adsorbermaterialien für eine Reihe von polaren oder niedermolekularen Verbindungen, wie z.B. Vinylchlorid, nur ein sehr begrenztes Adsorptionsvermögen besitzen und die entsprechenden Verfahren deshalb wenig effizient arbeiten.

Durch **chemisch-oxidative Reinigungsverfahren** können organische Schadstoffe teilweise oder komplett umgesetzt werden. Technisch kommen hauptsächlich die Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Ozon (O_3) zum Einsatz, daneben auch UV-Strahlen [4, 25]. Die Wirkung der Oxidationsmittel kann bei einer Kombination, z.B. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oder O_3/UV bzw. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, noch wesentlich intensiviert werden. Grund ist die Erzeugung reaktionsfähiger OH-Radikale [23, 26]. Halogenwasserstoffe werden so ohne schädliche Rückstände zu Kohlendioxid und Chlorid oxidiert [27]. 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 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.

Als Alternative wurde die Verwendung von **metallischem Eisen (Fe^0)** als kostengünstiges und umweltfreundliches Reduktionsmittel (wieder)entdeckt [9, 28, 29]. Dabei wird Eisengranulat als Reduktionsmittel in das kontaminierte Wasser eingebracht, beispielsweise unter Verwendung der PRB- oder F&G-Verfahren. Die mit dem Eisen gefüllten Wände oder Reaktoren sind in der Lage, über lange Zeiträume ohne Energiezufuhr oder Wartungsmaßnahmen chlorierte Kohlenwasserstoffe zu zerstören. Die Verwendung von Eisen wurde auch am Karl-Winnacker-Institut (Prof. E. Heitz) im Rahmen eines Forschungsvorhabens (AiF Nr. 8855, vgl. [3]) untersucht. Die reduktive Dechlorierung der CKW erfolgt gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Der Nachteil dieser **heterogenen** chemischen Reaktion ist eine für viele CKW geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Viele aliphatische CKW, darunter die häufigsten Schadstoffe Tri- und Tetrachlorethen, reagieren an Fe^0 mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von Stunden (bezogen auf eine spezifische Fe-Oberfläche von 1 m^2 pro mL Wasser) [28]. Die reduktive Dehalogenierung mit Fe^0 versagt weiterhin für eine Reihe von CKW mit Umweltrelevanz, z.B. Methylenchlorid, chlorierte Benzole und Biphenyle völlig.

Die **palladiumkatalysierte reduktive Dehalogenierung** von CKW verläuft um Größenordnungen schneller als die Reaktion mit Fe^0 [9]. Zahlreiche Studien in den vergangenen 10 Jahren haben gezeigt, daß eine Vielzahl aliphatischer wie auch aromatischer CKW zu

ungefährlicheren, meist gesättigten Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden können [1, 2, 30, 31, 32].

LOWRY und REINHARD untersuchten die Umsetzung der halogenierten Chlormethane Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Dichlormethan [33] an Palladium-Pulverkatalysatoren in wässriger Lösung mit gelöstem Wasserstoff. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 3 zusammengefaßt. Die Umwandlung von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform in Methan bei gleichzeitig geringer Aktivität hinsichtlich der Umsetzung von Dichlormethan zeigt, daß Dichlormethan nicht als Zwischenprodukt angesehen werden kann. Bei der Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff wird weit weniger Ethan und Chloroform (Zwischenprodukt) als Methan gebildet. Dies läßt sich damit erklären, daß die direkte Bildung von Methan der Hauptreaktionsweg und die Bildung von Chloroform und Ethan, womöglich über ein Trichlormethylradikal, ein sekundärer Prozeß ist. Im Falle der insgesamt wesentlich langsameren Umsetzung von Chloroform ist wiederum die direkte Bildung von Methan der Hauptreaktionsweg.

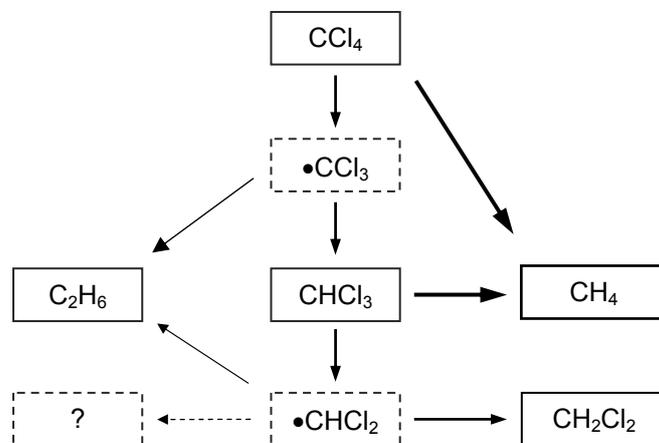


Abb. 3. Vorgeschlagene Reaktionswege des Abbaus von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff an einem Pd/Al₂O₃-Pulverkatalysator [33].

Die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TCA) verläuft vermutlich über einen der drei in Abb. 4 dargestellten Reaktionswege [30], die Eliminierung und Bildung partiell dehalogenerter Ethenspezies, die sequentielle Dechlorierung oder die direkte Umwandlung in Ethan. Der Befund, daß keine chlorierten Ethenderivate nachgewiesen werden konnten, und die Tatsache, daß die Dichlorethan-Isomere nur langsam umgesetzt werden [30, 33], deuten daraufhin, daß die direkte Umsetzung der wahrscheinlichste Reaktionsweg ist.

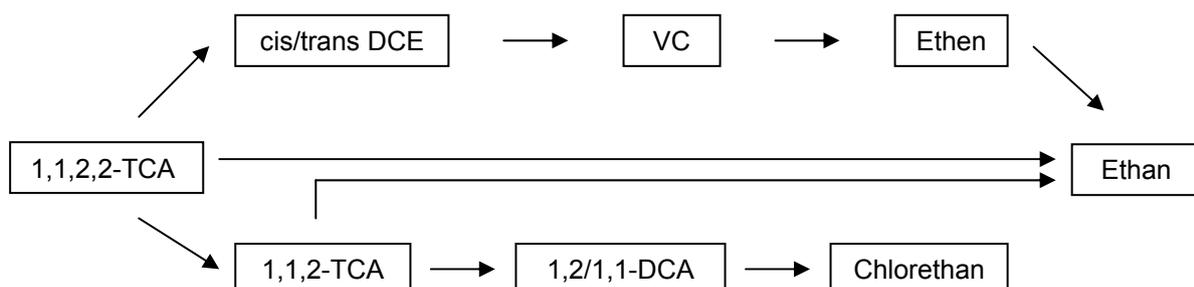


Abb. 4. Mögliche Reaktionswege bei der Hydrodehalogenierung von 1,1,2,2-TCA.

Die reduktive Dehalogenierung von 1,2-Dibrom-3-Chlorpropan verläuft zunächst unter Eliminierung der Halogensubstituenten und der Bildung von Propen mit anschließender Hydrierung zu Propan [33, 34]. Im Falle der Umsetzung von Hexachlorcyclohexan (Lindan) deutet das Fehlen nachweisbarer chlorierter Zwischenprodukte auf eine direkte Bildung von Benzol als Endprodukt des Abbaus hin [35].

Eine rasche und vollständige Umsetzung chlorierter Ethene, einschließlich Tetrachlorethen (PCE), Trichlorethen (TCE) und Vinylchlorid (VC) wurde ebenso beobachtet [36]. Ethan wurde dabei als Hauptreaktionsprodukt gefunden, Ethen trat erneut als Zwischenprodukt auf. Nur bei Verwendung von Palladiumpulver wurden bei der Umsetzung von Trichlorethen in Spuren die chlorierte Zwischenprodukte 1,1-Dichlorethen, cis/trans-Dichlorethen sowie Vinylchlorid gefunden [33]. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 5 dargestellt.

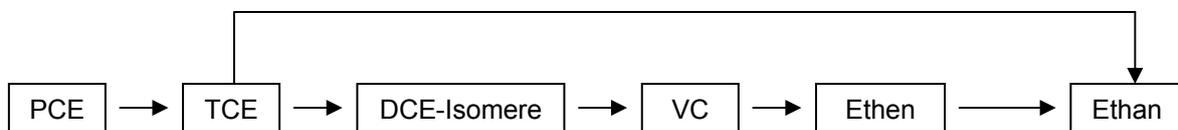


Abb. 5. Sequentielle Dehalogenierung chlorierter Ethenspezies.

Die Umsetzung von 1,2-Dichlorbenzol verläuft primär unter der direkten Bildung von Benzol. In einem parallelen Reaktionsweg wird Benzol als Folge einer sequentiellen Dehalogenierung unter Bildung von Chlorbenzol als Zwischenprodukt gebildet [35]. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch eine Langmuir-Kinetik sehr gut beschrieben werden [37]. Vorausgesetzt wurden eine sich gegenseitig nicht beeinflussende Adsorption von Chlorbenzol und Wasserstoff auf verschiedenen aktiven Oberflächenplätzen. Im Falle des Wasserstoffs wurde weiterhin eine dissoziative Adsorption angenommen. Auch andere Aromaten wie polychlorierte Biphenyle können unter Zugabe von gelöstem Wasserstoff an Palladiumkatalysatoren sehr effektiv umgesetzt werden [35, 37].

Palladium ist zwar hinsichtlich der reduktiven Dehalogenierung das aktivste der Edelmetalle [38], es gelingt jedoch nicht mit Palladium aromatische Ringe zu hydrieren. Aus diesem Grund wurde statt Palladium Ruthenium bzw. ein bimetallischer Katalysator aus Palladium und Ruthenium zur Umsetzung von Chlorphenol verwendet [39, 40]. In beiden Fällen gelang eine vollständige Hydrodechlorierung bei gleichzeitiger Hydrodearomatisierung.

Ein weiteres bimetallisches Katalysatorsystem mit Palladium und Gold wurde erst kürzlich von NUTT ET AL. [41] für die Hydrodechlorierung von TCE in wässriger Lösung beschrieben. Die Verwendung dieser mit Palladium bedeckten Gold-Nanopartikel führt zu einer signifikant höheren Hydrodechlorierungsaktivität. Die Autoren vermuten als Ursache elektronische aber auch geometrische Effekte des nanoskaligen Goldsubstrates auf das Palladium, die für diese cokatalytische Wirkung verantwortlich sind.

Seit längerem werden ebenso Untersuchungen zur Verwendung bimetallischer Pd/Fe-Katalysatoren durchgeführt. Die reduktive Dehalogenierung von Halogenmethanen, PCE, TCE und DCE an metallischem Eisen wird durch Zugabe von Palladium wesentlich beschleunigt [42, 43]. Weiterhin gelingt ein sehr effektiver Abbau von Chlorphenol unter Bildung von Phenol [44]. Bei der Verwendung der bimetalischen Pd/Fe-Katalysatoren 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. [45] beschrieben. GUASP ET AL. [46] konnten im Labormaßstab weder Palladium noch Eisen im Ausgang von Reaktoren nachweisen, die über einen Zeitraum von 3-4 Wochen betrieben wurden, was auf eine gute Stabilität des Pd/Fe⁰-Katalysatorsystems hindeutet. Das System Pd/Fe⁰ kann unter dem Aspekt betrachtet werden, daß es eine alternative Wasserstoffquelle für die Hydrodechlorierung der CKW an Palladium darstellt. In diesem Zusammenhang untersuchten KOPINKE ET AL. [47] weitere alternative Wasserstoffquellen wie Ameisensäure, Isopropanol und Hydrazin. Im Sauren wie im Neutralen ist Ameisensäure ebenso aktiv wie gelöster Wasserstoff, jedoch inaktiver in alkalischem Medium. Isopropanol hingegen ist um bis zu 5 Größenordnungen inaktiver als Wasserstoff, Hydrazin sogar um den Faktor 30. LIN ET AL. [48] variierten das Edelmetall und untersuchten die katalytische Aktivität für die Hydrodechlorierung von TCE an den bimetalischen Systemen Pd/Fe, Pt/Fe, Ru/Fe und Au/Fe. Die Autoren fanden folgende Reihenfolge hinsichtlich der katalytischen Aktivität des Edelmetalls: Pd >> Ru > Pt > Au. ROY ET AL. [49] untersuchten die Hydrodechlorierung von Chlorphenol und Dichlorphenol in wäßriger Lösung an Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallen, wie Palladium und Nickel. Die Autoren verwendeten neben H₂-Gas auch NaHCO₃ und NaBH₄ als Wasserstoffquellen. Neben der bekannten, hohen katalytischen Aktivität des Palladiums fanden sie, daß auch Nickelmetallpulver eine effiziente Umsetzung von Chlorphenol bewirkt, jedoch nur in Kombination mit NaBH₄. Es weist keine Aktivität in Gegenwart von gelöstem Wasserstoff auf. Bei der Verwendung von Raney-Nickel (bimetallische Mischung aus Ni und Al) gelingt auch mit gelöstem Wasserstoff eine vollständige Dechlorierung des Chlorphenols.

Auch durch elektrochemische Zersetzung an Palladium-Kathoden konnten verschiedene Forschergruppen halogenierte Kohlenwasserstoffe effektiv beseitigen. Beispiele sind 1,1,2-Trichlor-1,2,2-Trifluorethan [50], halogenierte Phenole [51, 52] und verschiedene chloraromatische Pestizide [53, 54]. WANG ET AL. [55] untersuchten die reduktive Dehalogenierung von Tetrachlorkohlenstoff an Nickeloberflächen in wäßrigem Medium. Hybride Verfahren, bestehend aus elektrolytischer Erzeugung von Wasserstoff und anschließender reduktiver Dehalogenierung an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren (1 Gew.-% Pd), wurden ebenfalls vorgeschlagen [30, 45]. Der Vorteil dieser Kombination ist die Möglichkeit einer kompakten in situ-Installation. Die Autoren konnten zeigen, daß PCE, TCE, 1,1-DCE und Tetrachlorkohlenstoff durch den erzeugten Wasserstoff an Palladium sehr effektiv abgebaut werden. Chloroform wurde ebenfalls abgebaut, allerdings mit reduzierter Geschwindigkeit, während 1,2-Dichlorethan kaum umgesetzt werden konnte.

Arbeiten von KOPINKE [45] bzw. SCHÜTH ET AL. [56] im Rahmen des SAFIRA-Projektes (*SanierungsForschung In Regional kontaminierten Aquiferen, Bitterfeld*) haben gezeigt, daß gewöhnliche Palladium-Katalysatoren unter in situ-Bedingungen durch Schwefelverbindungen schnell deaktiviert werden können. Ursache ist die Bildung von Sulfitionen durch mikrobielle Reduktion von Sulfat. Sulfid wird an Palladium zu Sulfid reduziert, das zu einer Vergiftung des Katalysators führt. Es konnte gezeigt werden, daß durch Immobilisierung feiner Palladiumpartikeln in einer Polymermembran (PDMS) ein Katalysator hergestellt werden kann, der auch in situ über längere Zeit erfolgreich arbeitet [57]. Dabei gelangen die CKW und der im Wasser gelöste Wasserstoff durch Diffusion durch die PDMS-Membran zu den katalytisch aktiven Palladium-Partikeln, während die Membran den Zugang der ioni-

schen Spezies verhindert. Ähnliche Erfolge erzielten SCHÜTH ET AL. [56] 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. Das System Palladium auf hydrophobem Zeolith Y konnte in einem Feldversuch über einen Zeitraum von zwei Jahren mit stabilen Abbauraten eingesetzt werden [58]. Mit beiden Prinzipien sind gegenüber gewöhnlichen Palladium-Trägerkatalysatoren jedoch Aktivitätseinbußen infolge von Diffusionslimitierungen verbunden.

4 Poröse keramische Membranen als strukturierte Katalysatoren

Poröse keramische Membranen, wie sie in der Mikro-, Ultra- und Nanofiltration eingesetzt werden, sind als spezielle strukturierte Träger zu betrachten, in die katalytisch aktive Komponenten in fein verteilter Form eingebracht werden können. Daraus resultieren katalytisch aktive Membranen, die nach zwei verschiedenen Prinzipien vorteilhaft für Gas/Flüssig-Reaktionen eingesetzt werden können. Diese sind in der Literatur unter der Bezeichnung „katalytischer Diffusor“ und „Porendurchfluß-Membrankatalysator“ bekannt [59]. Beide Konzepte zielen auf eine Intensivierung des Kontaktes zwischen den in der Gas- und Flüssigphase vorliegenden Reaktionspartnern und dem festen Katalysator, d.h. auf eine Verringerung von Stofftransportlimitierungen, wodurch bei entsprechend schnellen Reaktionen eine erhebliche Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute und somit eine Verringerung des benötigten Reaktorvolumens bzw. der Investitionskosten möglich wird. Bei Folgereaktionen ist zudem eine erhöhte Selektivität zu den Zwischenprodukten zu erwarten.

Standardmaterialien für grobporige Membranträger mit Porengrößen um 1-5 μm sind $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 und ZrO_2 , für Beschichtungen mit Porengrößen bis in den Bereich von einigen Nanometern werden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 und ZrO_2 eingesetzt. Zudem können keramische Membranen durch Kohlenstoffabscheidung in die Poren hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften modifiziert werden, so daß neben den keramischen Trägermaterialien auch Kohlenstoff als typischer Katalysatorträger in Membranform zur Verfügung steht.

4.1 Katalytischer Diffusor

Dieses Konzept beruht auf der Verwendung asymmetrischer poröser Membranen, die aus einem grobporigen Träger und einer feinporigen Deckschicht bestehen. Je nach Porengröße von Deckschicht und Träger sind zusätzlich eine oder mehrere Zwischenschichten mit abgestufter Porengröße erforderlich. Die katalytisch aktive Komponente wird möglichst ausschließlich in die Deckschicht eingebracht. Die Membran wird von der Flüssigkeit (hier: Wasser) benetzt, d.h. die auf der Deckschichtseite geführte Flüssigkeit dringt aufgrund von Kapillarkräften in die Poren ein. Auf der Trägerseite wird der gasförmige Reaktionspartner (hier: Wasserstoff) unter Überdruck gegenüber der Flüssigkeit zugeführt (s. Abb. 6). Der Überdruck wird so gewählt, daß er noch unter dem Ausblasdruck (bubble-point) der Deckschicht, aber bereits über dem Ausblasdruck der Zwischenschicht liegt. Dadurch werden keine Gasblasen in die Flüssigkeit eingetragen und die Gas/Flüssig-Phasengrenze stellt sich innerhalb der Membran am Übergang von der Zwischenschicht zur Deckschicht ein. Die Folge sind kurze Diffusionswege für die in der Flüssigphase gelösten Reaktionspartner (hier: die CKW) in der Größenordnung der Deckschichtdicke. Da die Flüssigkeit durch den Überdruck aus dem Träger verdrängt wird, liegt auch für den gasförmigen Reaktionspartner kein zu hoher Diffusionswiderstand vor. Dies gilt insbesondere dann, wenn ausschließlich Wasserstoff und nicht eine Wasserstoff-Gasmischung eingesetzt wird.

Der katalytische Diffusor entspricht grundsätzlich einem Schalenkatalysator in Membranform. Neben einer höheren effektiven Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu gewöhnlichen Voll-Katalysatoren mit Pelletabmessungen im Millimeterbereich bietet er als zusätzliche Funktionalität eine Dosierung des gasförmigen Reaktionspartners direkt in die Reaktionszone ohne den Umweg über einen vorgeschalteten Sättiger. Hierdurch vereinfacht sich die Verfahrensgestaltung und es wird möglich, nur das Volumen auf der Gasseite der Memb-

ran auf hohem Druck zu halten, während im Reaktor selbst ein wesentlich geringerer Druck, z.B. Atmosphärendruck, herrscht. Der hohe Druck in der Membran sorgt dabei für eine hohe Konzentration an gelöstem Gas in der Reaktionszone und so für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Über den Druck in der Membran ist es darüber hinaus möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit an die Erfordernisse anzupassen. Die Reaktion kann innerhalb kurzer Zeit gestartet bzw. beendet werden. Dadurch, daß nicht die gesamte Flüssigphase mit Gas gesättigt werden muß, wird zudem ein minimaler bzw. stöchiometrischer Gasverbrauch möglich.

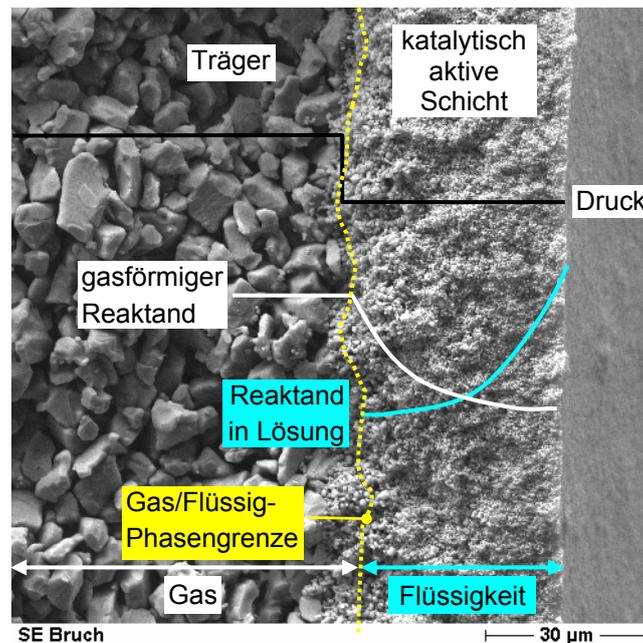


Abb. 6. Kontaktierung von Gas und Flüssigkeit im katalytischen Diffusor.

4.2 Porendurchfluß-Membran-Katalysator

Dieses Konzept basiert auf symmetrischen porösen Membranträgern, die von der Reaktionsmischung konvektiv durchströmt werden (s. Abb. 7). Der gasförmige Reaktionspartner muß hierzu in einem vorgeschalteten Sättiger in die Flüssigkeit eingetragen werden. Die katalytisch aktiven Komponenten werden über dem gesamten Querschnitt des Membranträgers möglichst gleichmäßig verteilt. Der Transport der Reaktanden in den Poren erfolgt nicht durch Diffusion, sondern durch Konvektion. Bei genügend hoher Strömungsgeschwindigkeit kann auf diese Weise der Diffusionswiderstand im strukturierten Katalysator vollständig eliminiert werden. Bei entsprechend schneller Reaktion wird dadurch die effektive Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht. Im Idealfall, bei differentiellem Umsatz pro Durchgang, wird die maximale (intrinsische) Aktivität erhalten. Bei schnellen Folgereaktionen wird auch die Selektivität zum Zwischenprodukt maximiert. Allerdings muß der strömungsbedingte Druckabfall der in diesem Fall im Kreislauf zu führenden Reaktionsmischung durch Zufuhr von Verdichtungsarbeit kompensiert werden und es müssen unter Umständen Anstrengungen unternommen werden, um Verstopfungen durch Partikelablagerungen zu vermeiden.

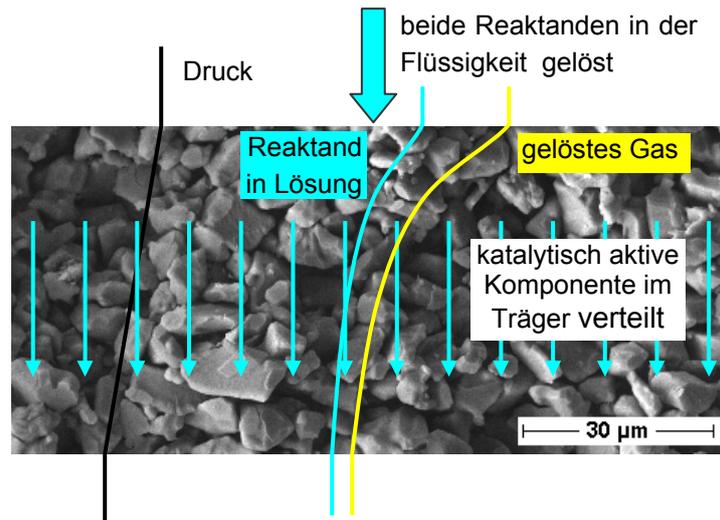


Abb. 7. Prinzip eines Porendurchfluß-Membrankatalysators.

4.3 Membrangeometrie und -materialien

Für beide Typen katalytisch aktiver Membranen können die in der Membranfiltration üblichen Membrangeometrien eingesetzt werden. Im Labormaßstab am einfachsten ist die Verwendung von Einkanalrohren mit Standardabmessungen, d.h. 10 mm Außen- und 7 mm Innendurchmesser, die in Längen bis ca. 1.2 m erhältlich sind. Für die Mehrzahl der im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden 10 cm lange Einkanalrohre dieses Typs verwendet (s. Abb. 8), die problemlos in einem vorhandenen 1-Liter Labor-Rührautoklaven installiert werden konnten (vgl. Abschnitt 7).

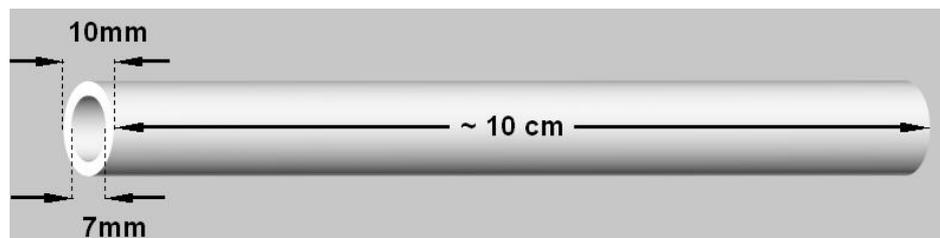


Abb. 8. Abmessungen der im Labor-Rührautoklaven eingesetzten Einkanalrohre.

Die Membranen wurden vom Hermsdorfer Institut für Technische Keramik (HITK) e.V. bezogen. Die asymmetrischen Qualitäten hatten einen grobporigen Träger aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem mittleren Porendurchmesser von $3\ \mu\text{m}$ und eine feinporige Deckschicht auf der Außenseite. Als Deckschichtmaterialien wurden $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 und TiO_2 evaluiert, mit nominellen Porengrößen zwischen 5 und $400\ \text{nm}$. Membranen mit $5\ \text{nm}$ Porendurchmesser wurden wegen der in diesem Fall geringen Deckschichtdicke von maximal $5\ \mu\text{m}$ nicht eingesetzt. Dies würde die pro Volumeneinheit erzielbare Katalysatormenge sehr begrenzen. Zudem wären wegen der verschiedenen erforderlichen Zwischenschichten mit abgestufter Porengröße sehr hohe Differenzdrücke (über 20 bar) nötig geworden, um die Flüssigkeit bis zur Deckschicht zurückzudrängen und die Gas/Flüssig-Phasengrenze dort zu etablieren. Die Deckschichtdicke der anderen Materialien lag zwischen $20\ \mu\text{m}$ und $30\ \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 6).

Als symmetrische Membranen kamen unbeschichtete Grundkörper aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zum Einsatz (mittlerer Porendurchmesser 3 μm).

Einige symmetrische und einige asymmetrische Membranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden zudem mit einer mikroporösen Kohlenstoffschicht in den Poren beschichtet (vgl. Abschnitt 5.3).

Für die technische Anwendung sind Einkanalrohre aus Kostengründen und wegen der geringen spezifischen Membranfläche pro Volumen nicht zu empfehlen. Für den katalytischen Diffusor bieten sich hier statt dessen Mehrkanalelemente an (s. Abb. 9). Diese sind mit 7 bis zu über 50 Kanälen von vielen Herstellern kommerziell verfügbar. Die feinporige Deckschicht ist auf der Innenseite der Kanäle angebracht. Die Flüssigkeit strömt durch die Kanäle, während der gasförmige Reaktionspartner durch den mit Hilfe von Überdruck flüssigkeitsfrei gehaltenen Grundkörper des Mehrkanalelements ohne größeren Diffusionswiderstand zugeführt werden kann.

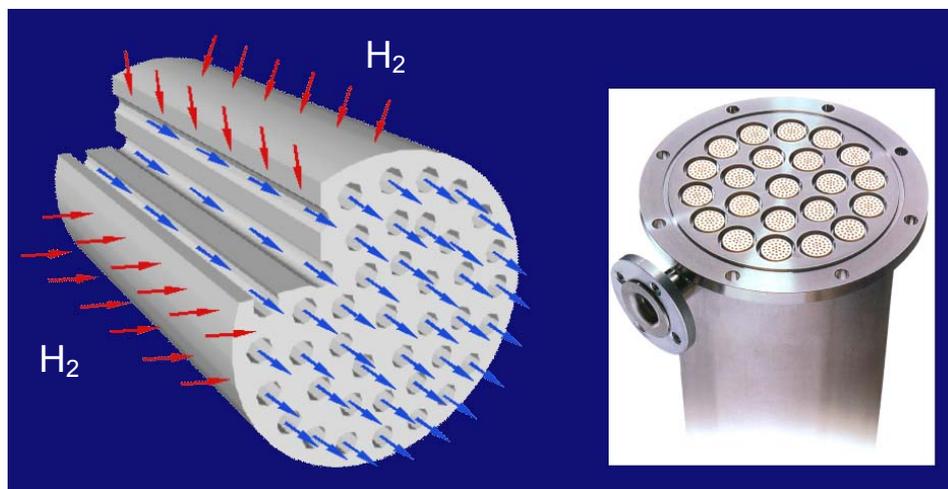


Abb. 9. Keramisches Mehrkanalelement als mögliches Moduldesign für den katalytischen Diffusor.

Eine andere technisch interessante Modulvariante sind die bei HITK derzeit in der Entwicklung befindlichen Kapillarenbündel (s. Abb. 10). Diese bestehen aus bis zu 55 keramischen Kapillaren mit 2.9 mm Außendurchmesser und etwa 0.5 mm Wandstärke. Die Kapillaren werden im Grünzustand in paßgenau durchbohrte Stirnplatten eingesetzt und das entstehende Bündel gesintert. Um Spaltbildung aufgrund unterschiedlicher Schwindung von Kapillaren und Stirnplatte beim Sintern zu verhindern, sind die Stirnplatten porös und müssen daher nach dem Sintern noch mit einer geeigneten Glasur versiegelt werden. Bislang wurden Bündel mit 25 cm Länge gefertigt, geplant sind Längen von 0.5 m bis 1 m. Fertigungstechnische Probleme bestehen derzeit zum Teil noch in der Vermeidung von Spalten an den Verbindungsstellen der Kapillaren mit den Stirnplatten und in der Durchbiegung der Kapillaren bei längeren Bündeln.

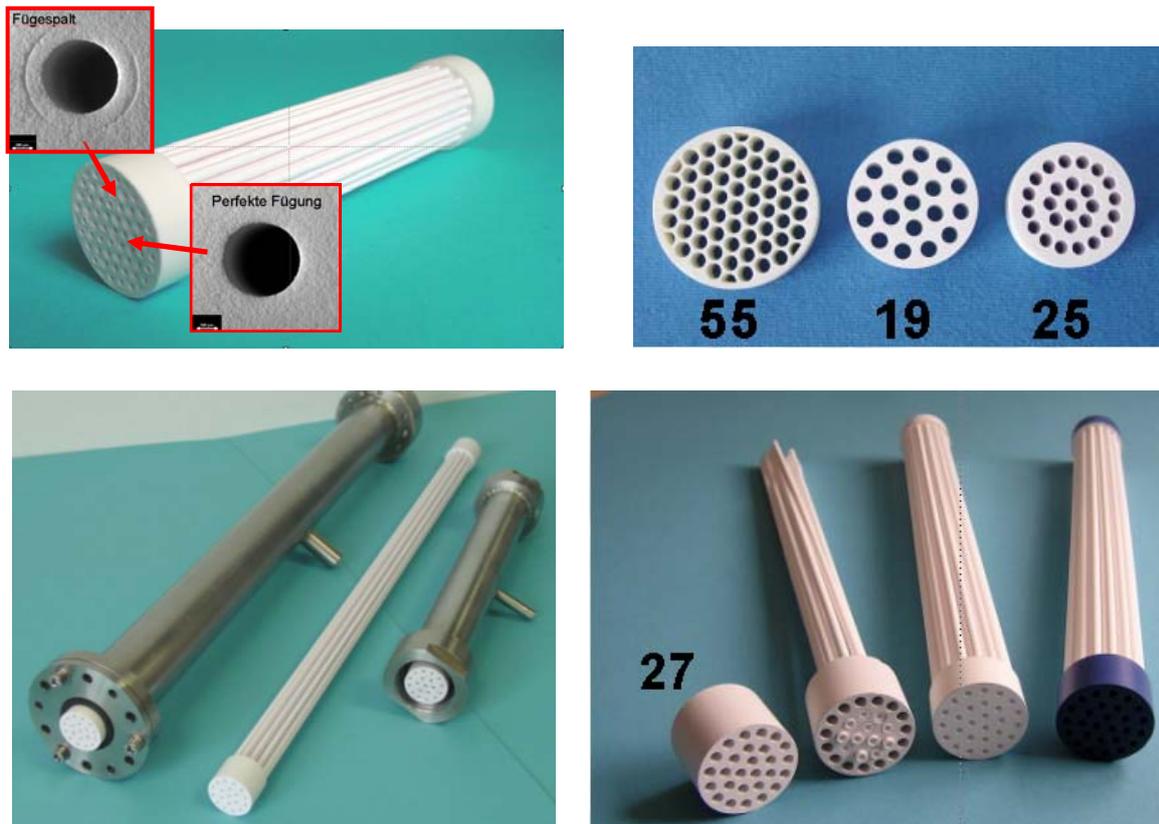


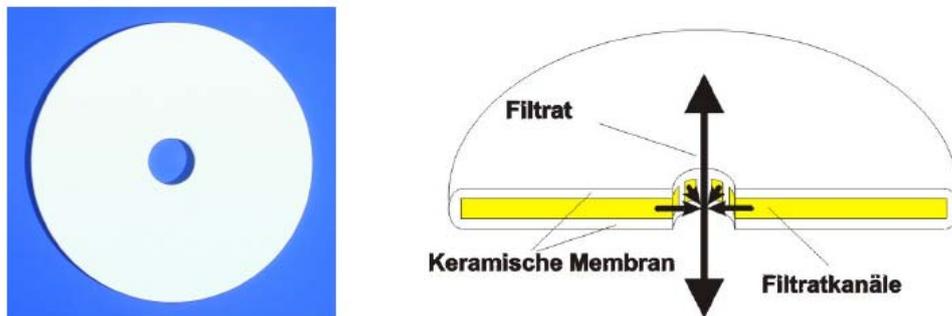
Abb. 10. Kapillarenbündel als mögliches Moduldesign für katalytisch aktive Membranen (Quelle: HITK e.V.)

Aufgrund der heute noch relativ hohen Kosten der gefügten Kapillarenbündel wurden die im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Versuche an Membranmodulen in einem mit 7 einzelnen Kapillaren bestückten Edelstahlmodul durchgeführt (s. Abb. 11). Die geometrische Membranfläche dieses Moduls betrug ca. 165 cm^2 (am Außendurchmesser) und war damit etwa um den Faktor 5 größer als die Membranfläche einer im Labor-Rührautoklaven eingebauten Einkanalmembran. Ungeachtet dieser nach wie vor geringen Membranfläche konnten mit dem Membranmodul einige praxisrelevante Untersuchungen durchgeführt werden.

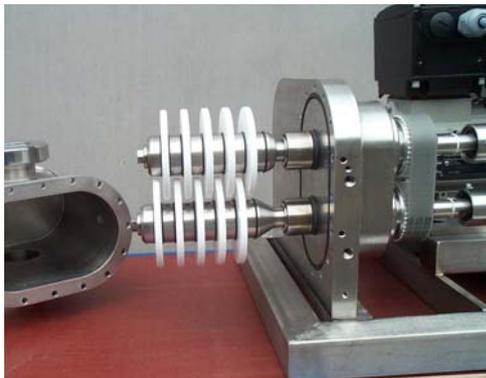


Abb. 11. Membranmodul für 7 Einzelkapillaren mit 2.9 mm Durchmesser und 250 mm Länge. Geometrische Membranfläche ca. 165 cm^2 (am Außendurchmesser).

Ein weiterer Modultyp basiert auf rotierenden Filterscheiben (s. Abb. 12). Dieses Prinzip wird in der Querstromfiltration eingesetzt. Die Scheiben sind von verschiedenen Herstellern erhältlich, z.B. von der Firma Kerafol mit Durchmessern bis 312 mm und einer Dicke von 4.5 mm. Die nominelle Porengröße des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grundkörpers beträgt bei Kerafol 2 μm , Beschichtungen sind verfügbar aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , TiO_2 und MgAl_2O_4 mit Porengrößen bis herab zu 7 nm. Ein alternativer Hersteller ist die Firma aaflowsystems[®], heute Westfalia Separator Filtration GmbH. Symmetrische und asymmetrische Scheiben dieser Firma aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem Durchmesser von 90 mm, einer Dicke von 6 mm und einer Bohrung von 30 mm wurden im Rahmen dieses Vorhabens eingesetzt. Die symmetrischen Scheiben hatten einen nominellen Porendurchmesser von 3 μm , die asymmetrischen zusätzlich eine außen angebrachte Beschichtung aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem mittleren Porendurchmesser von 200 nm.



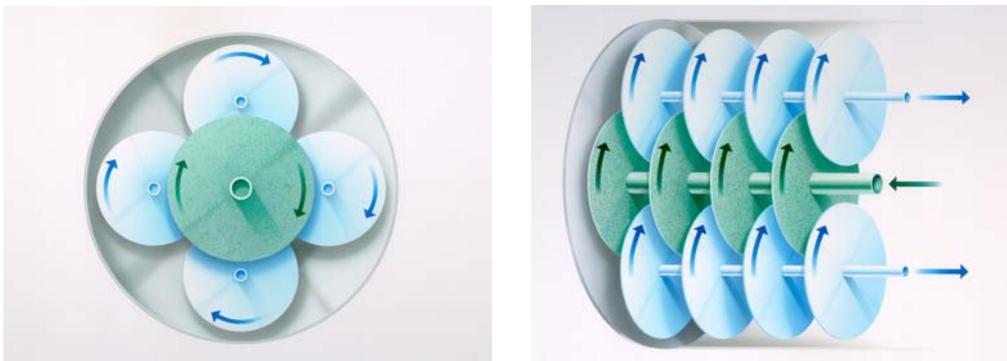
a) Rotierende Filterscheibe



b) Laboranlage



c) Pilotanlage (höhere Packungsdichte)



d) Scale-up-Konzept

Abb. 12. Rotierende Scheibenfilter als Moduldesign für katalytisch aktive Membranen (Quellen: a) Kerafol; b) – d) aaflowsystems[®], jetzt Westfalia Separator Filtration GmbH)

5 Beschichtung der keramischen Membranen mit Palladium

Im Rahmen des AiF-Vorhabens 12413 N war bereits eine Methode zur Abscheidung von Palladium in inerte poröse Substrate entwickelt worden, die auf der metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) beruht. Diese Methode ist in der Offenlegungsschrift [60] detailliert beschrieben. Von konventionellen MOCVD-Verfahren unterscheidet sie sich im Wesentlichen durch:

- die Verwendung eines vor der Beschichtung in definierter Menge auf das Substrat aufzutragenden Lösungsvermittlers, in dem sich die sublimierte metallorganische Palladiumverbindung (Precursor) unmittelbar vor der Zersetzung anreichert. Dies ermöglicht auch auf inerten Substraten mit geringer innerer Oberfläche eine relativ hohe Palladiumbeladung und zugleich eine Steuerung der Abscheidetiefe.
- die Durchführung der Beschichtung im batch-Verfahren in einem abgeschlossenen, zuvor evakuierten Gefäß. Durch ausreichend lange Haltezeiten auf Sublimations- und später auf Zersetzungstemperatur wird dabei sichergestellt, daß das Beschichtungsergebnis weder von Transportprozessen im Beschichtungsgefäß noch von der Zersetzungskinetik des Precursors beeinflusst wird. Hierdurch wird eine gleichmäßige Beschichtung über der gesamten Membranoberfläche erreicht.

Die Methode war in dem genannten AiF-Vorhaben erfolgreich für die Außenbeschichtung asymmetrischer Einkanalrohre mit Abmessungen entsprechend Abb. 8 sowie auch für die gleichmäßige Beschichtung symmetrischer Einkanalrohre gleicher Dimensionen über dem gesamten Querschnitt eingesetzt worden. Sie wurde hier für die Beschichtung anderer Geometrien (rotierende Scheibenfilter, Kapillaren, Kapillarenbündel) weiterentwickelt. Zudem wurde ein Verfahren zur Innenbeschichtung asymmetrischer Kapillaren, Kapillarenbündel und Mehrkanalelemente entwickelt.

Ziel der Untersuchungen zur Präparation war es, möglichst einfache Verfahren zur effizienten katalytischen Beschichtung keramischer Membranmodule bereitzustellen. Aus Zeitgründen mußten die Untersuchungen dabei letztlich auf Palladium als Aktivkomponente beschränkt bleiben. Für die hier untersuchte reduktive Dehalogenierung chlorierter Kohlenwasserstoffe ist Palladium alleine jedoch bereits ein sehr guter Katalysator.

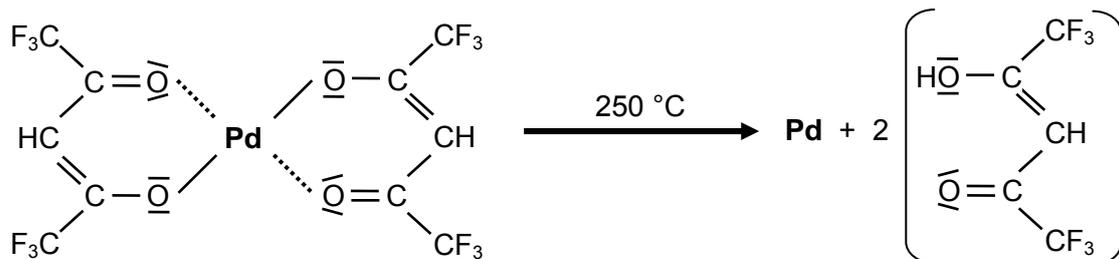
5.1 Palladiumabscheidung durch MOCVD

Die Palladiumbeschichtung nach der MOCVD-Methode erfolgt in einem abgeschlossenen, evakuierbaren Gefäß, das in einen temperaturprogrammierbaren Rohrofen bzw. Trockenschrank eingebracht wird. Für Einkanalrohre mit 10 mm Außendurchmesser und für einzelne Kapillaren mit 2.9 mm Außendurchmesser wurde, wie in den Vorarbeiten, ein mit Normschliff 14.5 ausgestattetes, einseitig geschlossenes Quarzglasrohr entsprechender Länge eingesetzt (Innendurchmesser 14.5 mm, s. Abb. 13).

Für die Simultanbeschichtung von bis zu 15 Kapillaren sowie der in Abb. 10 dargestellten gefügten Bündel aus 27 Einzelkapillaren diente eine größeres Quarzglasrohr mit Normschliff 45 und 30 cm Länge (Innendurchmesser 45 mm, s. Abb. 14).

Für die Simultanbeschichtung von Scheibenfiltern mit 90 mm Außendurchmesser wurde ebenfalls ein spezielles Quarzglas-Beschichtungsgefäß angefertigt. Dieses war mit einer temperatur- und vakuumbeständigen Flachdichtung ausgerüstet und kam daher ohne Schliffett aus (s. Abb. 15).

Als Precursor diente Palladium-II-Hexafluoracetylacetonat (CAS-Nr.: 64916-48-9, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$, Molekulargewicht $520.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dessen Sublimationstemperatur bei reduziertem Druck liegt bei etwa $80 \text{ }^\circ\text{C}$, die Zersetzung erfolgt bei ca. $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Dabei bildet sich metallisches Palladium, die organischen Liganden werden abgespalten.



Der Beschichtungsvorgang erfordert mehrere Schritte:

1. Einbringen und Verteilen des Precursors im Beschichtungsgefäß

Die gewünschte Menge Palladium-II-Hexafluoracetylacetonat wird in das Quarzglasgefäß eingefüllt und in ca. 2-3 ml Aceton gelöst. Das Rohr wird in horizontaler Position für etwa 1 Minute gedreht bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Das Drehen dient dazu, eine gleichmäßige Abscheidung des Precursors an der Behälterinnenwand zu erreichen. Diese Art der Verteilung des Precursors hatte sich unter verschiedenen Alternativen als die im Hinblick auf einfache Durchführbarkeit und Beschichtungsergebnis optimale Variante herausgestellt. Sie ermöglichte auch bei Membranlängen von 25 cm eine sehr gleichmäßige Beschichtung.

2. Vorbehandlung des Substrats

Außenbeschichtung asymmetrischer Membranen

Die als Lösungsvermittler eingesetzte gewöhnliche Vaseline wird von Hand dünn auf die Außenseite der Membran (Rohr, Kapillare, Scheibe) aufgetragen und die Membran im Anschluß mit einem saugfähigen Tuch sorgfältig abgewischt. Die so vorbehandelte Membran wird in das vorbereitete Beschichtungsgefäß eingebracht und dieses auf einen Druck von 3-5 mbar evakuiert.

Beschichtung symmetrischer Membranen

Zur genaueren Einstellung der aufgetragenen Menge der Vaseline wird diese in n-Heptan gelöst (ca. 250 g/L). Die zu beschichtende Membran wird vor der Beschichtung bei Raumtemperatur für etwa 25 Minuten in diese Lösung eingetaucht. Um ein völliges Abdampfen des n-Heptans zu gewährleisten, wird die Membran daraufhin für 5-8 Stunden in den Laborabzug gestellt. Im Anschluß wird sie in das bereits vorbehandelte Glasrohr eingebracht und dieses auf einen Druck von 3-5 mbar evakuiert.

3. Beschichtung

Nach dem Schließen des Glashahns überführt man das evakuierte Glasrohr in einen Laborofen, dessen Temperatur sich auf 120 °C befindet. Innerhalb von einer Stunde wird die Temperatur des Ofens auf 250 °C erhöht. Nachdem diese Temperatur erreicht ist, verbleibt das Glasrohr für weitere 3 Stunden im Ofen. Im Ofen wird die Vaseline flüssig und verteilt sich im Porensystem der Membran. 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 überwiegend an den Stellen, an denen sich zuvor die Vaseline befand. 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.

4. Kalzinierung und Reduktion

Anschließend wird die Membran in einem Ofen im Luftstrom auf eine Temperatur von 550 °C erhitzt (Heizrate: 2 K·min⁻¹). Dadurch werden eventuell noch vorhandene organische Reste von der keramischen Membran abgebrannt. Das schwarz-graue Palladium wird zu braunem Palladiumoxid (PdO) oxidiert. Die Membranen verbleiben für 5 ½ Stunden bei 550 °C im Ofen, danach wird mit 2 K·min⁻¹ bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Palladiumoxid muß wieder zu metallischem Palladium reduziert werden. Dazu wird die Membran in einen Rohrofen überführt, in den eine Stickstoff/Wasserstoff-Mischung mit ca. 5-10 Vol.-% H₂ eingeleitet wird. Innerhalb einer Stunde wird die Temperatur des Ofens auf 250 °C erhöht. Die Membran verbleibt für 2 Stunden im Ofen, das Palladiumoxid wird dadurch zu Palladium reduziert. Nach diesem Prozeßschritt wird von 250 °C mit 2 K·min⁻¹ in Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt.

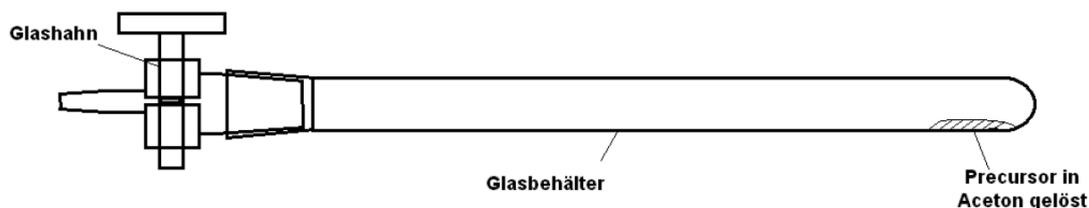
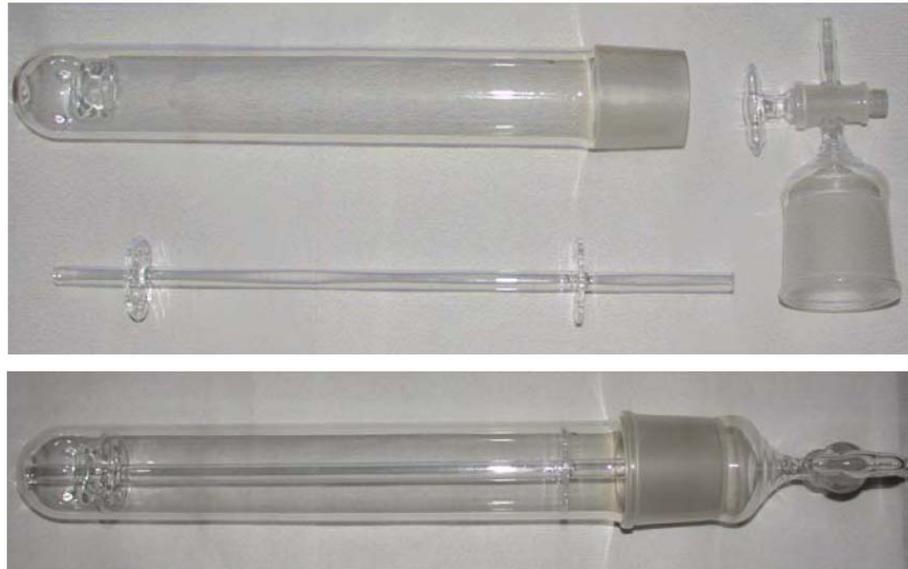
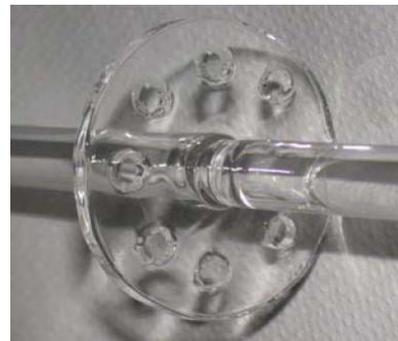


Abb. 13. Quarzglasrohr mit Normschliff 14.5 zur Durchführung der MOCVD-Beschichtung mit Palladium bei rohrförmigen Membranen.

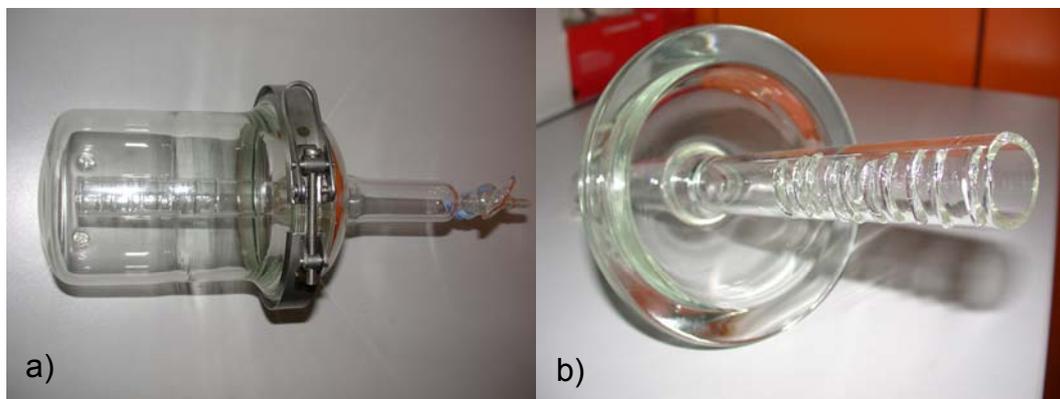


a)



b)

Abb. 14. Quarzglasrohr mit Normschliff 45 zur Simultanbeschichtung vieler Kapillaren sowie gefügter Kapillarenbündel mit 25 mm Außendurchmesser nach der MOCVD-Methode. a) Einzelteile und Zusammenbau. b) Details einer Haltevorrichtung für 7 Kapillaren; eine analoge Vorrichtung mit dichter Packung wurde für bis zu 15 Kapillaren eingesetzt.

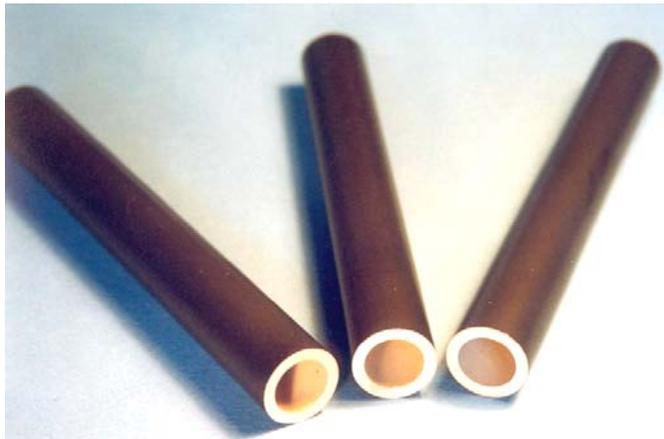


a)

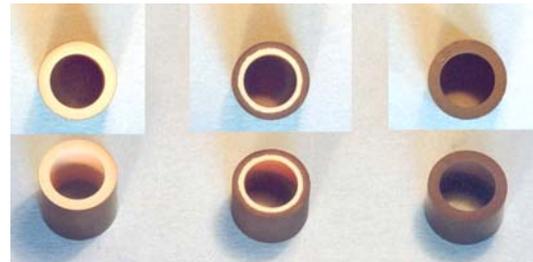
b)

Abb. 15. Quarzglasapparatur zur Simultanbeschichtung mehrerer runder Filterscheiben mit 90 mm Außendurchmesser und 30 mm Bohrung mit Palladium. a) Zusammenbau. b) Deckel mit Haltevorrichtung.

Diese Präparationsmethode liefert eine gleichmäßige Beschichtung der geometrischen Oberfläche weitgehend unabhängig von der Membrangeometrie. Abb. 16 zeigt hierzu Photographien asymmetrischer und symmetrischer poröser Einkanalmembranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die mit Palladium beschichtet wurden. Wie weit die Beschichtung in die Tiefe reicht, kann über die applizierte Menge an Lösungsvermittler gesteuert werden (s. Abb. 16b). Auf Flächen, auf die zuvor kein Lösungsvermittler aufgetragen wurde, wird kaum Palladium abgeschieden (s. Abb. 16c). Die Palladium-Partikeln besitzen eine halbkugelförmige Gestalt, sie sind gleichmäßig verteilt und scheinen gut auf der Oberfläche der Al_2O_3 -Partikeln verankert zu sein (s. Abb. 16d). Ihre Größe liegt im Bereich von 10 nm (vgl. Abschnitt 6.3 - 6.5).



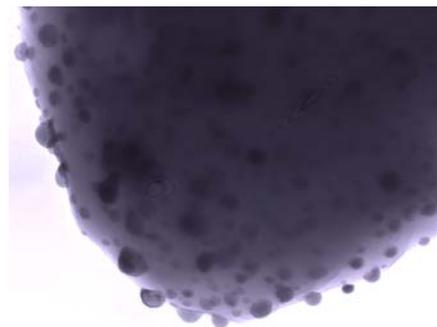
a) Die Beschichtung erfolgt gleichmäßig über der gesamten Oberfläche (asymmetrische Membran)



b) Die Abscheidetiefe kann über die applizierte Menge des Lösungsvermittlers gesteuert werden (symmetrische Membran)



c) Die auf inerten Oberflächen abgeschiedene Menge erhöht sich maßgeblich durch den Einsatz von Vaseline als Lösungsvermittler (symmetrische Membran)



d) Gut verankerte, halbkugelförmige Palladium-Partikeln (asymmetrische Membran, TEM-Aufnahme)

Abb. 16. MOCVD-Beschichtung von Einkanalrohren aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Palladium.

Abb. 17a zeigt Palladium-beschichtete symmetrische Scheibenfilter mit 90 mm Außendurchmesser. Auch diese Geometrie wird über der gesamten Oberfläche (Oberseite wie Unterseite) gleichmäßig beschichtet. Visuell sind keine Gradienten über dem Membranquerschnitt zu erkennen. Asymmetrische Scheibenfilter wurden ebenfalls beschichtet. Die Querschnittsaufnahmen in Abb. 17b belegen, daß es auch hier gelingt, die Beschichtung vorwiegend auf die Deckschicht zu beschränken.

Gefügte Bündel mit 27 Einzelkapillaren konnten mit der MOCVD-Methode ebenfalls gleichmäßig beschichtet werden (s. Abb. 17c). Hierbei ist hervorzuheben, daß alle Kapillaren, auch die inneren, einen vergleichbaren Palladiumgehalt erreichten.



Abb. 17. Durch MOCVD mit Palladium beschichtete 90 mm Filterscheibe (a,b) und Kapillarenbündel (c) aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.2 Palladiumabscheidung durch thermische Zersetzung von Palladium-II-Acetat

Die Innenbeschichtung asymmetrisch poröser Rohrmembranen mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen MOCVD-Verfahren bereitet Probleme, da es schwierig ist, eine entsprechend geringe Menge Lösungsvermittler nur auf der Innenseite eines Rohres aufzubringen. Dies gilt insbesondere für dünne Kapillaren. Deshalb wurde für die Innenbeschichtung asymmetrischer Membranen ein alternatives Verfahren ausgearbeitet, das zudem nicht nur eine einfache Beschichtung von Einkanalrohren und Kapillaren, sondern auch von größeren Mehrkanalelementen ermöglicht.

Nach Erprobung verschiedener Varianten stellte sich eine von Palladium-II-Acetat ausgehende Methode als am besten geeignet heraus. Hierbei wird zunächst die gewünschte Menge Palladium-II-Acetat in Aceton gelöst. Die zu beschichtende Membran (Rohr, Kapillare, Mehrkanalelement) wird in ein geeignetes Glasrohr eingebracht und die Enden mit passenden Silikonstopfen verschlossen, wie in Abb. 18 gezeigt. Mit einer Spritze wird das Glas-

rohr mit der Beschichtungslösung gefüllt. Auf eines der hervorstehenden Enden der Membran wird ein Schlauch aufgesteckt und die Membran hierdurch auf der Innenseite mit Luft durchblasen bis das Lösungsmittel verdampft und die Membran völlig trocken ist. Hierdurch gelingt es, das gesamte gelöste Palladium-II-Acetat in der auf der Innenseite des Membranrohres angeordneten feinporigen Deckschicht zu konzentrieren. Im Anschluß wird die Membran im Trockenschrank auf 230 °C erhitzt, wodurch das Palladium-II-Acetat zersetzt wird. Um definierte Verhältnisse einzustellen, folgen weitere Behandlungsschritte exakt wie bei der MOCVD-Methode, d.h. die mit Palladium beschichtete Membran wird zunächst in synthetischer Luft bei 550 °C oxidiert und anschließend bei 250 °C in einer Wasserstoff/Stickstoff-Gasmischung mit etwa 5-10 Vol.-% H₂ reduziert.

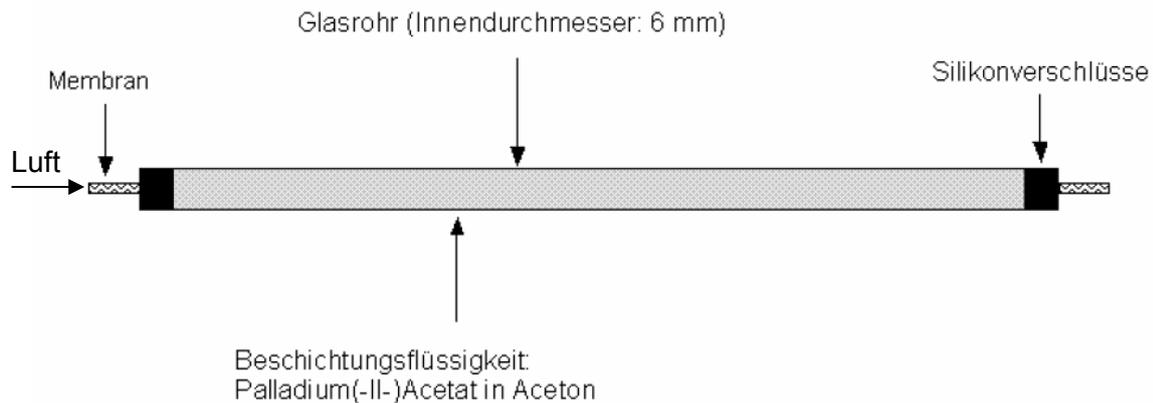


Abb. 18. Prinzip der Innenbeschichtung asymmetrischer poröser Rohre mit Palladium ausgehend von Palladium-II-Acetat. Geometrieangaben für die Beschichtung einzelner Kapillaren mit 2.9 mm Außendurchmesser.

Diese Beschichtungstechnik wurde auch für 25 cm lange Mehrkanalelemente erprobt. Hierzu wurde das zu beschichtende Membranelement in einen Membranmodul aus Edelstahl eingespannt. Die Beschichtungslösung wurde in den Außenraum des Moduls eingebracht und der rohrrseitig mit Druckluft durchströmte Modul während des gesamten Beschichtungsvorgangs mit Hilfe eines elektrischen Antriebs langsam in Rotation versetzt. Es zeigte sich, daß ein zu geringer Trockenluftstrom zu einer ungleichmäßigen Beschichtung der einzelnen Kanäle führt; in solchen Fällen ergab sich ein erhöhter Palladiumgehalt im mittleren Kanal. Für 7-Kanal-Elemente war ein Luftstrom von 120 L·h⁻¹ nötig, um nach visueller Beurteilung eine gleichmäßige Beschichtung aller Kanäle zu erreichen (s. Abb. 19). Um mögliche Gradienten in Strömungsrichtung, besonders bei größeren Membranlängen, zu begrenzen, sollte die Beschichtung zudem in zwei Etappen unter Wechsel der Durchströmungsrichtung durchgeführt werden.



Abb. 19. 7-Kanal-Membranelement aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, auf der Innenseite der Kanäle beschichtet mit Palladium nach der Palladium-II-Acetat-Methode (mittlerer Porendurchmesser der feinporigen Deckschicht 100 nm).

5.3 Modifizierung der Membranen durch Abscheidung von Kohlenstoff

Neben den oxidkeramischen Materialien Al_2O_3 , ZrO_2 und TiO_2 stellt Kohlenstoff ein weiteres, technisch in breitem Umfang eingesetztes Trägermaterial für Edelmetallkatalysatoren dar. Dabei sind vor allem die hohe innere Oberfläche und die Adsorptionseigenschaften von mikroporösem Kohlenstoff von Bedeutung, weiterhin auch dessen Hydrophobie, die durch entsprechende Vorbehandlung, z.B. Oxidation mit Salpetersäure oder Kohlendioxid, an die Erfordernisse angepaßt werden kann.

Zur Erzeugung einer mikroporösen Kohlenstoffschicht mit hoher spezifischer innerer Oberfläche auf einer keramischen Membran wurde 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-prozentigen 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 wird dunkler. Der Alkohol wird einen Tag lang ohne weitere Wärmezufuhr gerührt. Während dieser Zeit beginnt bereits die säurekatalysierte Polymerisation, die Flüssigkeit wird zunehmend dunkler und die Viskosität steigt. Abb. 20 zeigt die säurekatalysierte Verharzung durch Kettenbildung und Vernetzung.

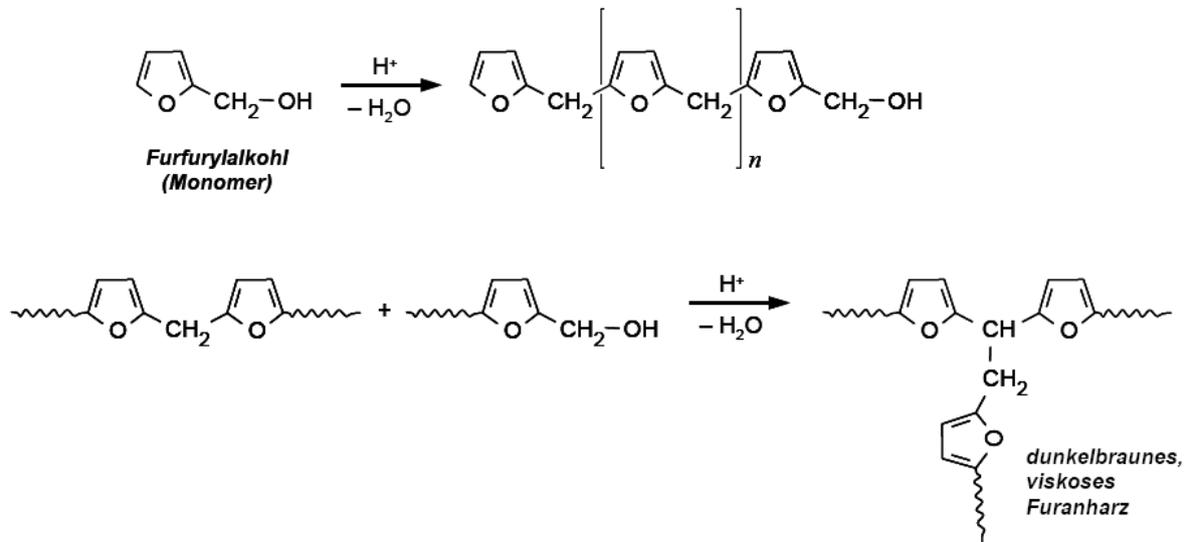


Abb. 20. Polymerisation von Furfurylalkohol, Kettenbildung und Vernetzung [61]

Am nächsten Tag wird das Harz langsam unter Rühren auf 80 °C erhitzt und die Temperatur eine Stunde beibehalten. Anschließend wird wieder abgekühlt, wobei das Harz ständig gerührt werden und das Becherglas mit einem Urglas bedeckt bleiben soll. Das Rühren verhindert u.a., daß es durch die während der Polymerisation freiwerdende Wärme zum 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 in eine Kunststoffflasche abgefüllt und kann mehrere Monate aufbewahrt werden.

Durch Variation der Polymerisationsbedingungen können Furanharze unterschiedlicher Viskosität für unterschiedliche Anwendungen hergestellt werden. Dazu ist die Polymerisation bei 80 °C für verschieden lange Dauer oder bei niedrigerer bzw. höherer Temperatur auszuführen. Allerdings sollte im offenen Reaktionsgefäß eine Temperatur von 90 °C nicht überschritten werden, da es durch die freiwerdende Reaktionswärme ansonsten leicht zum Siedeverzug kommen kann. Durch Polymerisation mit anderen Co-Monomeren oder anderen Verbindungen können die Eigenschaften der resultierenden Kohlenstoffschicht weiter verändert bzw. funktionelle Gruppen hinzugefügt werden. Durch Vermischen des Furanharzes mit Aceton kann es zudem verdünnt werden.

Zur Beschichtung der Porenwände im Inneren keramischer Membranen werden zuerst die Poren mit flüssigem Furanharz gefüllt. Das Harz wird bei außen beschichteten asymmetrischen Membranen hierzu z.B. mit einem Pinsel auf die Membran aufgebracht. Aufgrund der Kapillarkräfte füllen sich dabei die Poren der Deckschicht mit dem Harz. Symmetrische Membranen werden in eine ggf. verdünnte Lösung des Harzes eingetaucht. Nach einer Einwirkzeit von etwa 10 Minuten wird die Membran in einen Membranhalter eingebaut; die Enden werden dabei über Silikondichtungen abgedichtet. Mit Druckluft wird das Harz bei einem Druck von 18-20 bar nun wieder aus den Poren 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 Laborofen überführt, dessen Temperatur innerhalb von 60 Minuten von Raumtemperatur auf 250 °C erhöht wird. 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 (s. Abb. 21). Nach dem Abkühlen des Ofens überführt man die Membran in einen mit Schutzgas betriebenen Hochtemperaturofen (Quarzglasrohr), in dem sie so auf einem keramischen Halter angeordnet wird, daß keine Berührung der Wände stattfindet. Die Temperatur des Ofens wird mit einer Heizrate von 1 K·min⁻¹ auf 900 °C erhöht, wobei ein Heliumstrom (20 mL·min⁻¹, Umgebungsdruck) mit einem Volumenanteil von 5 % Wasserstoff durch das Quarzglasrohr geleitet wird. Die Membran verbleibt für weitere 20 Stunden bei 900 °C unter Gasfluß im Ofen. Danach wird mit 1 K·min⁻¹ wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.



Abb. 21. Herstellung kohlenstoffbeschichteter keramischer Membranen. Links: α -Al₂O₃-Membran im Ausgangszustand. Mitte: nach Beschichtung mit dem Furanharz und Trocknung. Rechts: Nach der Pyrolyse.

Die durch Pyrolyse des Furanharzes entstehende Kohlenstoffschicht in der Membran weist eine sehr hohe spezifische Oberfläche von etwa 1400 m²·g⁻¹, ein kumulatives Mikroporenvolumen von ca. 0.5 cm³·g⁻¹ (bestimmt nach Horvath-Kawazoe, Dubinin-Raduskevich) sowie ein kumulatives Mesoporenvolumen von 1.35 cm³·g⁻¹ (nach Barret, Joyner und Haulenda) auf und ist elektrisch leitfähig. Auch durch Änderung der Pyrolysebedingungen (Temperatur, Aufheizrate, Spülgas, etc.) können die Eigenschaften der Kohlenstoffschicht gezielt beeinflusst werden.

Mit Kohlenstoff modifizierte asymmetrische und symmetrische Membranen aus α -Al₂O₃ wurden gemäß der in Abschnitt 5.1 beschriebenen MOCVD-Methode mit Palladium beschichtet. Auf die Kalzinierung in Luft mußte dabei allerdings verzichtet werden, um eine Oxidation des Kohlenstoffs zu verhindern. Statt dessen erfolgte eine Temperaturbehandlung bei 550 °C in einem mit 5 Vol.-% H₂ angereicherten Heliumstrom.

6 Charakterisierung der Membranen und der Beschichtung

Die mit Palladium beschichteten Membranen wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Hierbei kamen Wägung und Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) zur Ermittlung der abgeschiedenen Palladiummenge (einschließlich axialer Profile), Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) zur Detektion der Verteilung des Palladiums über dem Membranquerschnitt und Puls-Chemisorption von Kohlenmonoxid, Röntgen-Diffraktometrie sowie Transmissions-Elektronenmikroskopie zur Bestimmung der verfügbaren Palladiumoberfläche bzw. der Palladium-Partikelgröße zum Einsatz.

6.1 Wägung und AAS (Palladiummenge und axiale Verteilung)

Die abgeschiedene Menge an Palladium wurde aus der Differenz der Masse der Probe vor und nach der Beschichtung bestimmt.

Zur genaueren Ermittlung des Palladiumgehaltes der katalytischen Membranen wurde zudem die Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) herangezogen. Hierzu wurde das in die Membran abgeschiedene Palladium durch konzentrierte Salpetersäure (63 Gew.-%) unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbads vollständig in Lösung gebracht und die Palladiumkonzentration in der Lösung nach Verdünnung auf einen Säuregehalt von ca. 5 Vol.-% mit einem Atomabsorptions-Spektrometer bestimmt. Für die AAS-Messungen stand ein Perkin Elmer Lambda 1100 B Spektrometer zur Verfügung. Die Proben werden hierbei in einer Luft/Acetylen-Flamme ($10/2.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) ionisiert und mit einer Palladium-Hohlkathodenlampe bei einem eingestellten Strom von $30 \mu\text{A}$ detektiert. Das Spektrometer wurde mit Palladiumlösungen im Konzentrationsbereich von $0.4\text{-}10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ kalibriert. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Palladiumkonzentration erwies sich in diesem Konzentrationsbereich als sehr gut linear.

Die AAS-Messungen wurden nicht nur eingesetzt, um die durch Wägung bestimmten Palladiumgehalte exemplarisch zu kontrollieren, sondern auch um die Palladiumverteilung entlang der Membranen zu untersuchen. Hierzu wurden die betreffenden Membranen in gleich lange Stücke gesägt und die Palladiumgehalte der einzelnen Stücke bestimmt. Die AAS-Untersuchungen zeigten, daß für Membranlängen von 25 cm eine homogene Verteilung des Precursors im Beschichtungsgefäß nötig ist, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erreichen. In Abb. 22 sind hierzu die an 10 gleich langen Probenstücken einer 25 cm langen Kapillare aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit 2.9 mm Außendurchmesser mit AAS bestimmten Palladiummengen dargestellt. In diesem Fall wurde der Precursor gemäß der im Abschnitt 5.1 unter Punkt 2 beschriebene Prozedur vor der Beschichtung im Gefäß homogen verteilt. Es ist keine systematische Abweichung zu erkennen, der mittlere Palladiumgehalt dieser Membran beträgt $0.076 \pm 0.004 \text{ Gew.-%}$. Die Variation der Palladiummenge von Probenstück zu Probenstück ist relativ gering. Vergleichbar geringe Schwankungsbreiten der Palladiumbelastung wurden mittels AAS auch für Scheibenfilter erhalten (0.060 ± 0.002 bzw. $0.047 \pm 0.003 \text{ Gew.-%}$).

Der Vergleich zwischen AAS und Wägung ergab eine tendenziell gute Übereinstimmung der abgeschiedenen Palladium-Gesamtmenge. Im allgemeinen zeigte die Wägung dabei geringfügig niedrigere Palladiumgehalte, wobei die Abweichungen in den meisten Fällen unter 10 % lagen. Bei kohlenstoffmodifizierten Membranen konnten durch Wägung oft keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden. Hier wurde in der Regel nach der

MOCVD-Beschichtung sogar eine geringere Masse gefunden, was auf anhaftende und im Zuge der Beschichtung entfernte Verunreinigungen hindeutet, wie z.B. adsorbierte Feuchte.

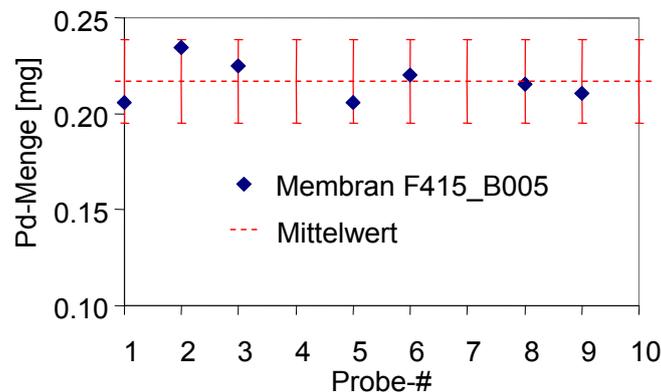


Abb. 22. Axiales Profil der mittels AAS detektierten Palladiummenge in einer symmetrischen porösen Kapillare aus α - Al_2O_3 mit 2.9 mm Außendurchmesser und 25 cm Länge (Porendurchmesser 3 μm ; MOCVD-Beschichtung; Precursor in Aceton gelöst und im Beschichtungsgefäß homogen verteilt).

Die Abscheideeffizienz für Palladium, d.h. der Anteil des im Precursor enthaltenen Palladiums, der sich nach der Beschichtung auf der Membran befindet, hängt bei der MOCVD-Methode vom Membrantyp und der Durchführung der Beschichtung ab. Mit unmodifizierten keramischen Membranen werden bei entsprechender Sorgfalt Werte um 50-70 % erzielt; bei kohlenstoffmodifizierten keramischen Membranen ist die Abscheideeffizienz um etwa 10-20 % höher. Wahrscheinlich ist dies auf die größere innere Oberfläche der mit Kohlenstoff modifizierten Membranen zurückzuführen. Hauptursache der begrenzten Abscheideeffizienz der MOCVD-Methode ist die Verwendung von Schliiffett zur Abdichtung der Glasapparatur. In diesem Fett reichert sich der Precursor in ähnlicher Weise an, wie in der als Lösungsvermittler eingesetzten Vaseline. Durch erhöhten apparativen Aufwand könnte diesem Problem begegnet werden, was sich angesichts der hohen Kosten des Precursors für eine technische Anwendung empfiehlt.

Für die auf der thermischen Zersetzung von Palladium-II-Acetat beruhende Methode zur Innenbeschichtung von Rohren und Mehrkanalelementen, die bisher ausschließlich auf Membranen aus α - Al_2O_3 angewandt wurde, betrug die aus der Gewichtsänderung und der vorgelegten Menge von Palladium-II-Acetat berechnete Abscheideeffizienz zwischen 67 % und annähernd 100 %. AAS-Resultate für Membranen, die nach dieser Methode präpariert wurden, liegen bislang nicht vor. Nach visuellem Eindruck gelingt die Beschichtung allerdings gleichmäßig (vgl. Abb. 19).

6.2 Elektronenstrahl-Mikrosonde (Palladiumverteilung über dem Membranquerschnitt)

Um Tiefenprofile der Palladiumbelastung in der Membran zu bestimmen, sowie mögliche Unterschiede in Umfangsrichtung, wurde eine Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA) vom Typ SX50 der Firma Cameca eingesetzt. Das verwendete Gerät ist mit einer wellenlängendispersiven Röntgenanalytik ausgerüstet und eignet sich daher sehr gut für eine zuverlässige Be-

stimmung des Palladiumgehaltes auch in Gegenwart anderer Metalle bzw. Nichtmetalle. Die Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 15 kV und einem eingestellten Strom des Elektronenstrahls von 30 nA. Alle Proben wurden in Epoxidharz eingebettet und poliert, um die analysenseitig geforderte glatte Oberfläche zu erhalten. Außerdem mußten sie mit einer dünnen Silberschicht besputtert werden, um sie elektrisch leitfähig zu machen. Die Messungen wurden als Linescans quer über die Dicke durchgeführt, wobei der minimale Abstand zwischen zwei Meßpunkten 2 μm betrug.

Der Durchmesser und die Eindringtiefe des Elektronenstrahls liegen unter den gewählten Meßbedingungen bei etwa 3-4 μm . Für die eingesetzten symmetrischen porösen Membranen und bei asymmetrischen Membranen für den Bereich des grobporigen Trägers ist die Dimension des Meßvolumens somit nur wenig größer als der mittlere Porendurchmesser (1.9 bzw. 3 μm). Aufgrund der Tatsache, daß von Messung zu Messung im allgemeinen ein unterschiedlich großer Anteil des Meßvolumens auf Poren entfällt (s. Abb. 23), kommt es hier zu relativ großen Schwankungen der detektierten Palladiumbeladung, während sich im Bereich der feinporigen Deckschicht asymmetrischer Membranen wesentlich geringere Fluktuationen des Palladiumgehalts zeigen (siehe Abb. 24 im Vgl. mit Abb. 25). Die Ursache liegt darin, daß sich das abgeschiedene Palladium an der Porenwand befindet und nicht gleichmäßig im Meßvolumen verteilt ist. Trifft der Elektronenstrahl in einen Bereich, der von einer großen Al_2O_3 -Partikel dominiert wird, ist die detektierte Palladiummenge im Vergleich zur Menge an Aluminium gering. Trifft der Elektronenstrahl dagegen in einen Bereich, in dem Poren vorherrschen, wird die detektierte Palladiummenge im Vergleich zur Aluminiummenge groß sein.

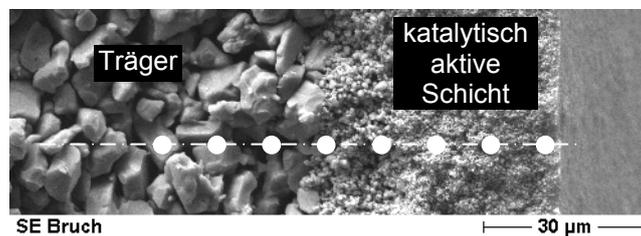


Abb. 23. Zur Detektion des Palladiumgehalts mittels ESMA-Linescans. Meßvolumen (3 μm) und Abstand zwischen zwei Meßpunkten (10 μm) maßstabsgetreu.

Die beiden in Abb. 24 dargestellten einander gegenüber liegenden Linescans zeigen ungeachtet der Schwankungen von Meßpunkt zu Meßpunkt, daß symmetrische Membranen durch die MOCVD-Methode über der gesamten Membrandicke weitgehend gleichmäßig beschichtet werden, und weiterhin, daß auch in Umfangsrichtung nur geringe Unterschiede auftreten. Insgesamt wurden von dieser Membran 6 Linescans aus 3 verschiedenen Querschnitten (Probenstücken) aufgenommen. Der aus den einzelnen Profilen jeweils durch Mittelwertbildung bestimmte Palladiumgehalt beträgt 0.20 ± 0.03 %. Unter Annahme einer Porosität von 30 %, und mit der Dichte von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($3.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$) errechnet sich daraus eine Palladiummenge von 22.0 mg. Die maximal mögliche Palladiummenge nach der Einwaage des Precursors beträgt jedoch nur 20.9 mg. Die Wägung der Membran vor und nach der Präparation hatte 15.4 mg Palladium ergeben, und durch AAS-Messungen an den verbleibenden Probenstücken wurde die abgeschiedene Palladiummenge zu 14.8 ± 2.5 mg bestimmt. Mögliche Ursachen für die aus den ESMA-Profilen zu hoch bestimmte Palladium-

menge sind lokale Unterschiede in der Palladiumbeladung sowie die getroffenen Annahmen bezüglich Porosität, Geometrie und Dichte.

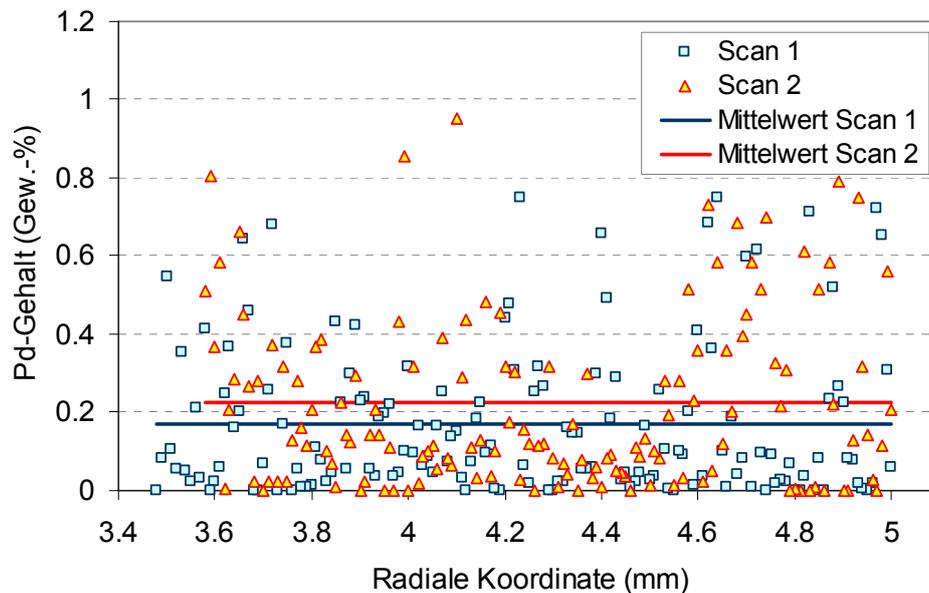


Abb. 24. Durch ESMA bestimmte radiale Profile des Palladiumgehaltes in einer symmetrischen Einkanalmembran aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $3\ \mu\text{m}$ Porendurchmesser (Membran F432_014, Länge 100 mm, mittleres Probenstück #6). Gezeigt sind zwei Linescans an gegenüber liegenden Positionen im selben Querschnitt. Die Palladium-Beschichtung erfolgte durch MOCVD mit homogener Verteilung des Precursors.

Für symmetrische Scheibenfilter liegen ähnliche Beschichtungsergebnisse vor. Die in Abb. 25 dargestellten mittels ESMA bestimmten Palladiumprofile über der gesamten Dicke der Scheibe (6 mm) lassen dabei allerdings eine gewisse Anreicherung des abgeschiedenen Palladiums an der Scheibenoberfläche erkennen. Abgesehen hiervon erscheint der Palladiumgehalt im Inneren der Scheibe weitgehend gleichmäßig. Die Mittelwerte der Linescans für Scheibe 1 (Membran F432_017) ergaben 0.099 % (Probe #1) und 0.104 % (Probe #5), für Scheibe 2 (Membran F432_018) wurden Palladiumgehalte von 0.100 % (Probe #1) und 0.085 % (Probe #5) ermittelt. Auch diese Werte liegen über den an den verbleibenden Probenstücken durch AAS bestimmten Palladiumgehalten von 0.060 % (F432_017) bzw. 0.047 % (F432_018). Sie decken sich jedoch relativ gut mit den aus der Gewichtszunahme bei der Beschichtung erhaltenen Palladiumgehalten von 0.105 % (F432_017) und 0.090 % (F432_018). Die beiden Scheiben wurden gemeinsam beschichtet. Die Gewichtszunahme wie auch die EPMA-Resultate signalisieren eine Abscheideeffizienz von 100 %, während sich aus den AAS-Ergebnissen ein abgeschiedener Palladiumanteil von 55.6 % ergibt.

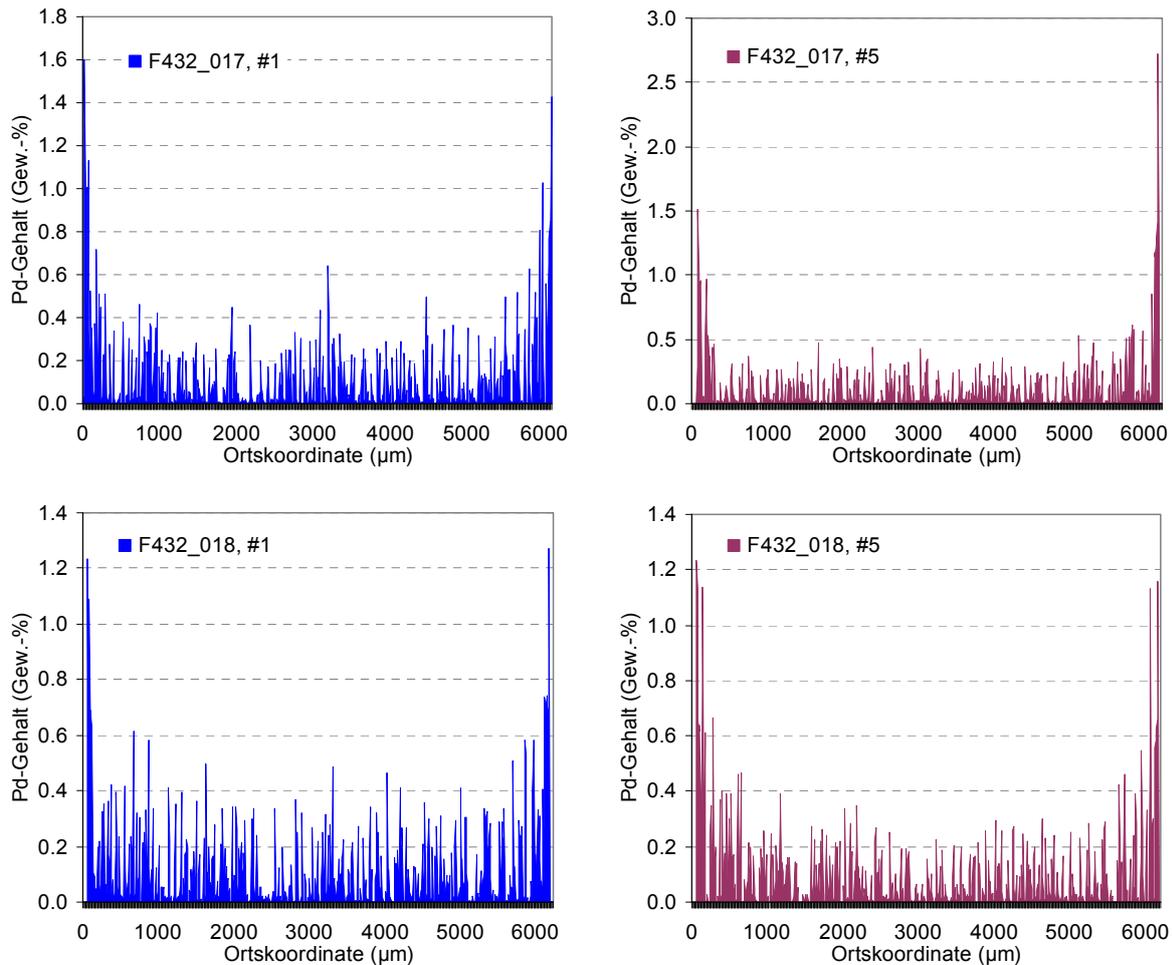


Abb. 25. Durch ESMA bestimmte Profile des Palladiumgehaltes über der Membrandicke in symmetrischen Scheibenfiltern aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mittlerer Porendurchmesser 3 μm , Außendurchmesser der Scheibe 90 mm). Die Beschichtung erfolgte durch MOCVD; der Precursor wurde homogen im Beschichtungsgefäß verteilt.

Die radiale Verteilung von Palladium in außen beschichteten asymmetrischen Einkanalmembranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem Porendurchmesser von 100 nm ist in Abb. 26 gezeigt. Zu sehen sind insgesamt vier Linescans. Wiederum stammen je zwei aus einander gegenüber liegenden Positionen im selben Querschnitt. Die Querschnitte gehören zu den beiden ca. 1 cm langen Endstücken einer insgesamt 10 cm langen Membran mit 10 mm Außendurchmesser, wobei „A“ (außen) das im Beschichtungsgefäß am Normschliff gelegene Endstück und „I“ (innen) das zum geschlossenen Ende des Glasrohrs hin gelegene Endstück bezeichnet. Ein stufenförmiges Profil entsprechend dem Schichtaufbau der asymmetrischen Membran ist bei allen vier Linescans klar zu erkennen. Der höchste Palladiumgehalt ist in der Deckschicht zu finden, gefolgt von der darunter liegenden Zwischenschicht. Im Bereich des grobporigen Trägers ist die Palladiumkonzentration dagegen gering. Innerhalb der einzelnen Schichten ist der Palladiumgehalt näherungsweise konstant. Erklären läßt sich das gestufte Profil dadurch, daß die feinporige Deckschicht die höchste Porosität und den geringsten Porendurchmesser besitzt. Deshalb findet sich dort während der Beschichtung die größte Menge des Lösungsvermittlers. Da sich der sublimierte Palladium-Precursor im Lö-

sungsvermittler anreichert, wird dort die höchste Konzentration erreicht. Der Palladiumgehalt in der Deckschicht im Querschnitt „I“ ist etwas höher als im Querschnitt „A“. Dies gilt für beide Profile und deutet auf eine in axialer Richtung nicht ganz gleichmäßige Beschichtung hin. Ursache ist, daß die Beschichtung noch nach der früher angewandten Vorgehensweise durchgeführt wurde, bei der Precursor nicht gleichmäßig im Glasrohr verteilt wird. Die Übereinstimmung der an gegenüberliegenden Stellen erhaltenen Profile für beide Querschnitte zeigt, daß Unterschiede in Umfangsrichtung kaum vorliegen.

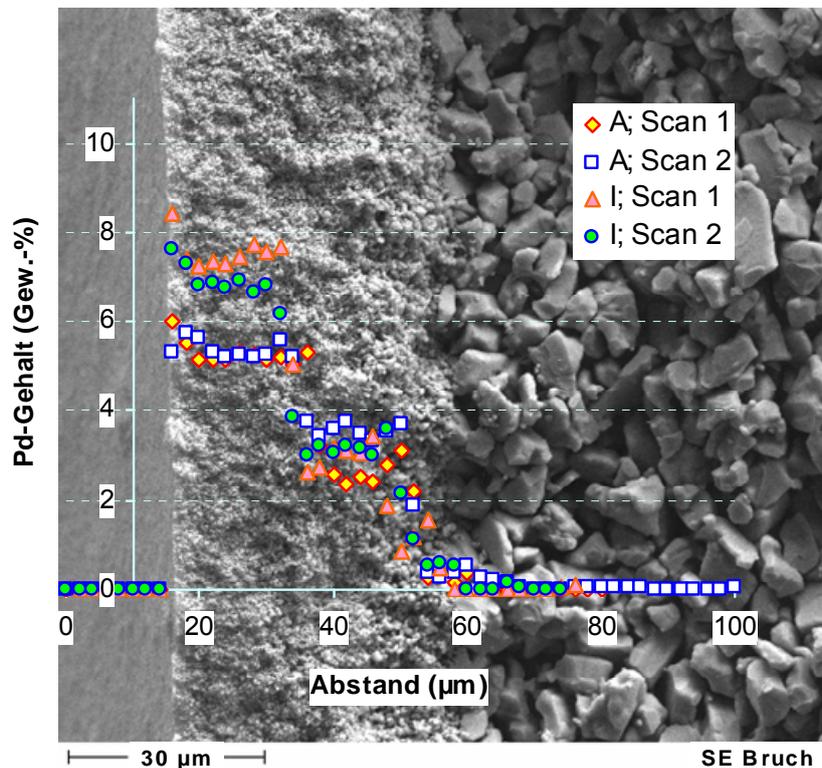


Abb. 26. Durch ESMA bestimmte radiale Profile des Palladiumgehaltes in einer asymmetrischen porösen Einkanalmembran (Membran F432_002, Deckschicht α - Al_2O_3 , mittlerer Porendurchmesser 100 nm, Länge 100 mm). Die Beschichtung erfolgte durch MOCVD; der Precursor wurde als Feststoff am geschlossenen Ende des Quarzglasrohres plaziert.

Aus den ESMA-Profilen kann die innerhalb der Deckschicht (und Zwischenschicht) abgeschiedene Palladiummenge näherungsweise berechnet werden. Dies ist deshalb wichtig, weil nur dieser Anteil des insgesamt in die Membran abgeschiedenen Palladiums an der Reaktion teilnimmt. Unter Annahme einer wahren Dichte von α - Al_2O_3 ($3.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), einer mittleren Porosität von 45 % für die Deckschicht, 40 % für die Zwischenschicht und 30 % für den Träger, errechnen sich für die in Abb. 26 gezeigten Linescans Palladiummengen in der Reaktionsschicht von $11.6 \pm 0.7 \text{ mg}$ (Querschnitt „A“) bzw. $13.2 \pm 0.4 \text{ mg}$ (Querschnitt „I“). Die Gewichtszunahme dieser Membran nach der Präparation betrug 11.8 mg, Ergebnisse von AAS-Analysen liegen nicht vor. Gemäß der bei der Beschichtung eingesetzten Menge von 100 mg Precursor hätten maximal 20.44 mg Palladium in die Membran abgeschieden werden können. Die Abscheideeffizienz, basierend auf der Gewichtszunahme und dem Palladiumgehalt des Precursors beträgt demnach in diesem Fall 57.7 %. Aus den ESMA-

Resultaten, hochgerechnet auf eine Membran mit 10 mm Außendurchmesser und 100 mm Länge ergibt sich dagegen eine Palladiummenge von ca. 12.4 mg im Bereich der Deckschicht und der Zwischenschicht (d.h. der Reaktionsschicht), was einer Abscheideeffizienz von 60.7 % entspräche. Hinzu kommt eine gewisse Palladiummenge im Träger; allerdings ist der Palladiumgehalt dort mit Ausnahme einer schmalen Übergangszone sehr gering (vgl. Abb. 26). Wieder ist jedoch zu bedenken, daß die Berechnung der Palladiummenge in der Reaktionsschicht ausgehend von ESMA-Profilen lediglich einen Anhaltswert liefern kann, da sie auf einer geringen Zahl lokaler Profile und bestimmten Annahmen, z.B. bezüglich der Porosität der Schichten beruht.

ESMA-Ergebnisse für asymmetrische Scheibenfilter sind in Abb. 27 beispielhaft dargestellt. Die Profile zeigen ein ähnliches, wenn auch weniger klar gestuftes Erscheinungsbild mit den höchsten Palladiumgehalten in der feinporigen Deckschicht. Im Bereich der Zwischenschichten ist weniger Palladium zu finden und im Träger ist der Palladiumgehalt sehr gering.

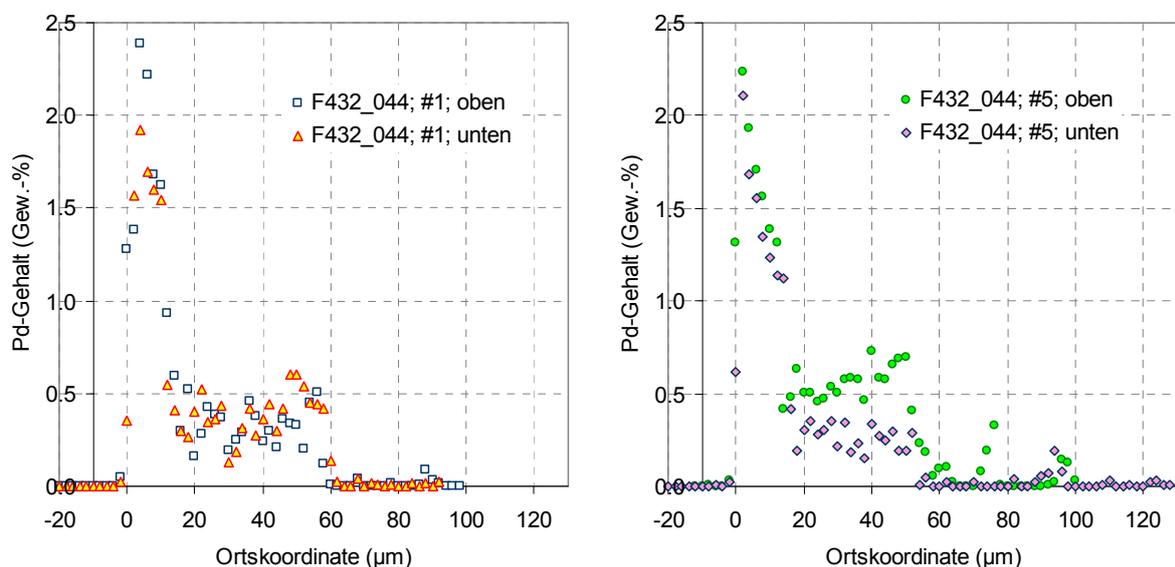


Abb. 27. Durch ESMA bestimmte Dickenprofile des Palladiumgehaltes in einem asymmetrischen Scheibenfilter (Deckschicht $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mittlerer Porendurchmesser 200 nm, Außendurchmesser der Scheibe 90 mm). Die Beschichtung erfolgte durch MOCVD; der Precursor wurde homogen im Beschichtungsgefäß verteilt.

Asymmetrische Membranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit innen liegender feinporiger Deckschicht, die nach der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Methode durch Zersetzung von Palladium-II-Acetat mit Palladium beschichtet wurden, weisen eine ähnlich breite palladiumhaltige Reaktionsschicht auf. Hierzu sind in Abb. 28 beispielhafte ESMA-Ergebnisse einer Kapillare mit 2.9 mm Außen- und ca. 1.9 mm Innendurchmesser vorgestellt. Der mittlere Porendurchmesser der Deckschicht beträgt 100 nm. Es wird deutlich, daß die Beschichtung größtenteils auf eine ca. 50-60 μm breite Zone auf der Innenseite der Kapillare beschränkt ist. Nach außen hin sind die Palladiumgehalte sehr gering. Die beiden an gegenüberliegenden Stellen in einem Querschnitt aufgenommenen Palladiumprofile stimmen sehr gut überein. Die Integration der Profile über der Gesamtdicke liefert eine abgeschiedene Palladiummenge von 4.3 ± 0.4

mg. Durch Wägung war für diese Membran eine Palladiummenge von 4.4 mg bestimmt worden. Die mit der Beschichtungslösung insgesamt eingebrachte Palladiummenge betrug 4.7 mg, d.h. es wurden zwischen 91.5 und 93.6 % des vorhandenen Palladiums auf der Membran abgeschieden. Aus den ESMA-Profilen errechnet sich weiterhin, daß mit 84.5 ± 2.1 % der Großteil des abgeschiedenen Palladiums in der 50-60 μm breiten Reaktionsschicht zu finden ist.

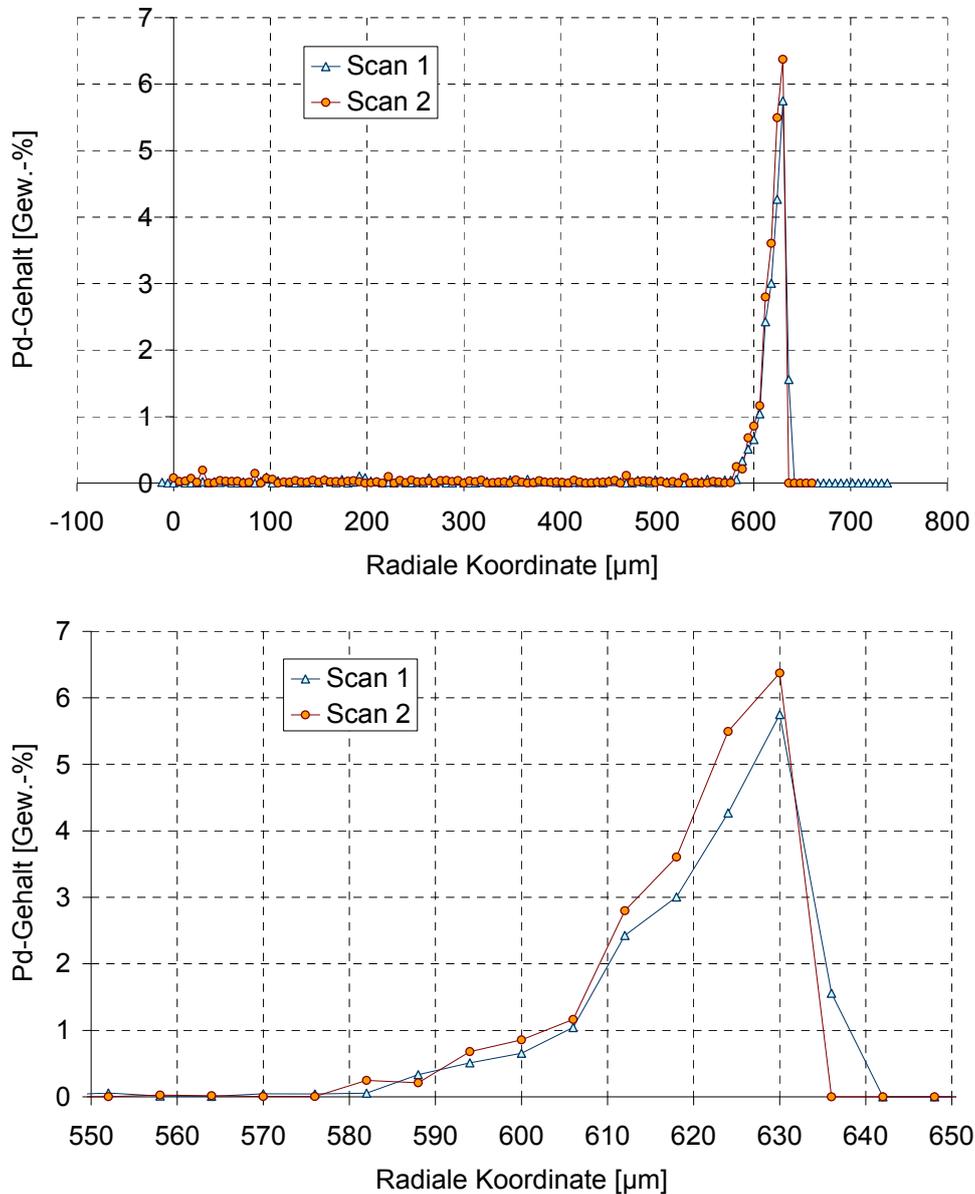


Abb. 28. ESMA-Ergebnisse für eine asymmetrische poröse Kapillare aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die durch Zersetzung von Palladium-II-Acetat auf der Innenseite mit Palladium beschichtet wurde. Dargestellt sind Profile an zwei gegenüberliegenden Stellen in einem Querschnitt der Membran. Oben: gesamtes Profil. Unten: Ausschnittsvergrößerung. (mittlerer Porendurchmesser der Deckschicht 100 nm).

6.3 Röntgen-Diffraktometrie (Palladium-Partikelgröße)

Zur Ermittlung der durchschnittlichen Größe der abgeschiedenen Palladiumpartikeln, und damit der für die Reaktion zugänglichen Palladiumoberfläche gibt es mehrere etablierte Verfahren. Eines hiervon beruht auf der Röntgenbeugung (XRD).

Dabei wird die Probe mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt und die Beugung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter vermessen. Wie Licht am Gitter gebeugt wird, so wird Röntgenstrahlung an den Atomlagen der Kristalle gebeugt. Die Position der Interferenzmaxima in Abhängigkeit der Gitterkonstante der Schicht wird quantitativ beschrieben mittels der Bragg-Formel:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

wobei d der Gitterebenenabstand im Kristall ist, λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung repräsentiert (für Kupferröntgenröhren: $\lambda = 0.154$ nm) und θ den Winkel, unter dem das Interferenzmaximum beobachtet werden kann. Aus der Messung der Röntgenreflexion erhält man Informationen über die Kristallstruktur, über kristalline Defekte, Substratorientierungen oder mechanische Spannungen im mikroskopischen Bereich. Durch Vergleich des Diffraktogramms mit Beugungsmaxima bekannter Substanzen aus einer Datenbank können Stoffe identifiziert werden.

Besteht eine kristalline Substanz aus sehr kleinen Kristalliten deutlich unterhalb von 100 nm, so erzeugen diese keine scharfen Reflexe mehr im Diffraktogramm. Es kommt zu einer Reflexverbreiterung. Je breiter dabei ein 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. Diese Methode sollte jedoch nur verwendet werden, wenn die Kristallite eine relativ einheitliche Größe besitzen. Da dies bei realen Materialien meist nicht der Fall ist, wird zur genaueren Ermittlung der Kristallitgröße besser die integrale Breite, d.h. die Peakfläche geteilt durch Peakhöhe, verwendet. Die Palladium-Partikelgröße berechnet sich dann nach der Beziehung

$$d_{Pd} = \frac{\lambda \cdot 57.3}{\cos(\theta) \cdot IW}$$

d_{Pd} [nm]	Palladium-Partikeldurchmesser
λ [nm]	Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung
57.3 [°]	Zahlenwert, der die Umrechnung von Grad ins Bogenmaß berücksichtigt ($=180^\circ/\pi$)
θ [°]	Winkel des entsprechenden Beugungsreflexes zur Gitterebene
IW [°]	Integrale Breite des Reflexes

Auch diese Methode stellt nur eine Näherung dar, da die instrumentenabhängige Linienverbreiterung sowie mögliche Kristallverspannungen nicht berücksichtigt werden. Allerdings erfordert eine vollständige Linienanalyse einen ungleich höheren mathematischen Aufwand, den die am Institut zur Verfügung stehende Software nicht zu leisten vermag.

Die XRD-Messungen wurden mit einem Röntgen-Diffraktometer vom Typ D500 der Firma Siemens durchgeführt. Hierzu müssen pulverförmige Proben vorliegen; die Membranen wurden deshalb zerkleinert und in einem Achat-Mörser kleingerieben. Bei asymmetrischen Membranen wurde die Deckschicht abgekratzt und im Mörser zerkleinert. Die Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV aufgenommen. Der Abstand der einzelnen Meßpunkte auf der 2θ -Skala betrug 0.02° , die Bestrahlungsdauer pro Meßpunkt jeweils eine Sekunde.

Ein typisches Diffraktogramm ist in Abb. 29 gezeigt. Die Reflexe bei $2\theta = 40.1^\circ$ und 46.5° stammen von den Palladium-Partikeln, die restlichen vom Träger (hier $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Zur Bestimmung der Partikelgröße wurden stets die größeren Reflexe bei 40.1° ausgewertet.

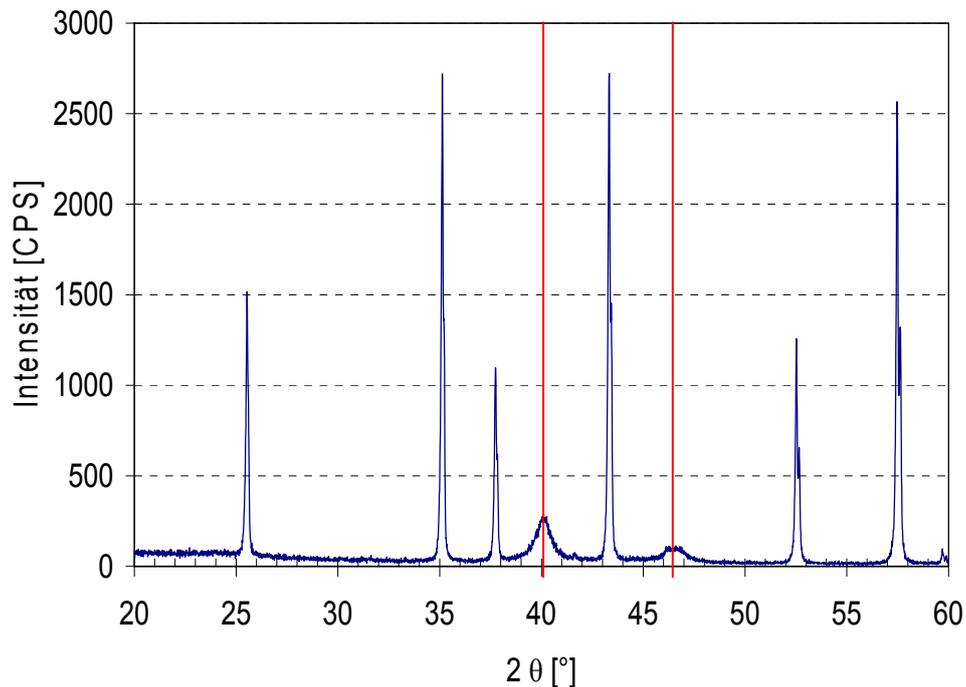


Abb. 29. Röntgen-Diffraktogramm eines nach der Palladium-II-Acetat-Methode mit Palladium beschichteten 7-Kanal-Membranelements aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vgl. Abb. 19). Die Messung wurde mit pulverförmigem Material durchgeführt, das durch Abkratzen der Reaktionsschicht und Zerkleinern im Mörser erhalten wurde. Die ermittelte Palladium-Kristallitgröße beträgt 9.7 nm.

Die so bestimmte mittlere Palladium-Kristallitgröße für nach der MOCVD-Methode beschichtete symmetrische und asymmetrische Membranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lag bei etwa 9.5 nm. Eine vergleichbare Größenordnung wurde auch für die thermische Zersetzung von Palladium-II-Acetat erhalten, z.B. 9.0 ± 1.4 nm für die in Abb. 19 gezeigten 7-Kanal-Membranelemente aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.4 CO-Pulschemisorption (Palladium-Partikelgröße)

Auch durch Adsorptionsmessungen kann die verfügbare Palladiumoberfläche bestimmt werden. Dies ist prinzipiell durch volumetrische oder gravimetrische Messung der adsorbierten Gasmenge möglich. Voraussetzung ist die Verwendung eines Gases, das ausschließlich an der Metalloberfläche und nicht am Träger adsorbiert wird; Kohlenmonoxid wird hierzu häufig eingesetzt. Eine weit verbreitete Alternative zu statischen Messungen des Sorptionsgleichgewichtes ist die dynamische Puls-Chemisorption. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Probe zunächst mit Helium als Trägergas gespült. Dann werden Kohlenmonoxidpulse zum Trägergasstrom hinzugegeben. Die Gase werden nach der Probe mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Das in der Probe vorhandene Palladium adsorbiert nun solange einen Teil des Kohlenmonoxids aus den aufgegebenen Pulsen, bis seine Oberfläche vollständig belegt ist und bei weiteren Pulsen kein Kohlenmonoxid mehr aufgenommen werden kann. Die aufgegebene Kohlenmonoxidmenge pro Puls ist bekannt, die nach der Probe jeweils fehlende Menge an Kohlenmonoxid wird detektiert (s. Abb. 30), so daß die insgesamt aufgenommene Menge Kohlenmonoxid auf einfache Weise berechnet werden kann. Aus dieser Information können die zur Verfügung stehende Palladiumoberfläche, der Dispersionsgrad und die mittlere Größe der Palladium-Partikeln bestimmt werden.

Die Messungen wurden mit dem Gerät TPDRO1100 der Firma Thermo Quest durchgeführt. Hierzu wird die zu analysierende, mit Palladium beschichtete Membran zunächst durch temperaturprogrammierte Reduktion bis zu einer Maximaltemperatur von 250 °C mit Wasserstoff vollständig reduziert (H_2 -TPR). Im Anschluß wird die Probe bei 250 °C für 30 min im N_2 -Strom ausgeheizt, um den im Palladium gelösten Wasserstoff zu entfernen. Danach werden bei einer Temperatur von 25 °C sukzessive Pulse einer Gasmischung bestehend aus 5.22 Vol.-% Kohlenmonoxid in Helium über die Probe geleitet. Ein einzelner Puls entspricht einem Volumen von ca. 1 ml und enthält etwa 2.5 μ mol Kohlenmonoxid.

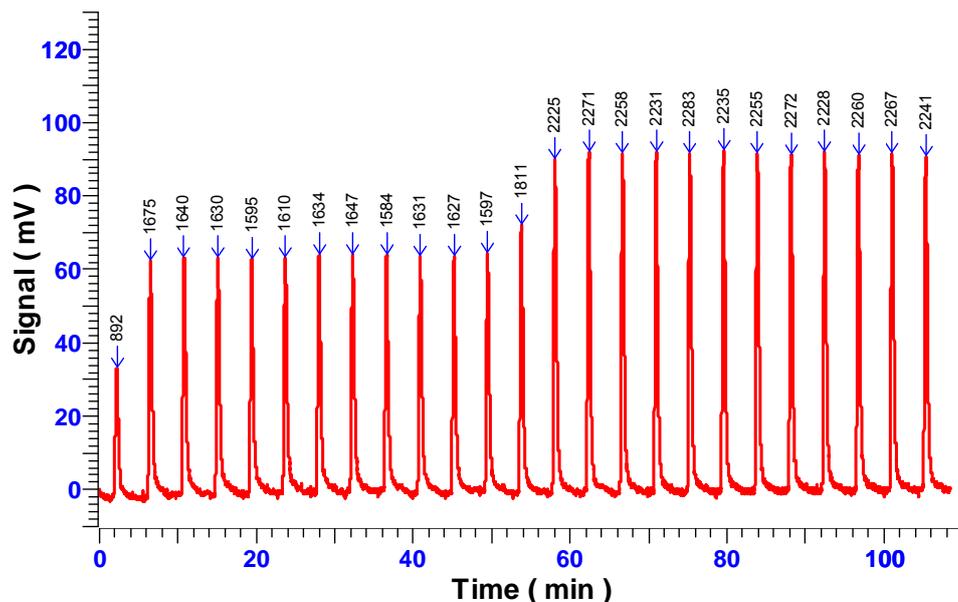


Abb. 30. Zur Bestimmung der verfügbaren Palladiumoberfläche durch Puls-Chemisorption von Kohlenmonoxid.

Mit dieser Methode wurde die spezifische Palladiumoberfläche für nach der MOCVD-Methode präparierte Membranen mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial zu $49.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$ bestimmt. Hieraus errechnet sich mit der Dichte von Palladium von $12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ unter Annahme kugelförmiger Partikeln ein mittlerer Durchmesser von 10.1 nm.

Für die durch Zersetzung von Palladium-II-Acetat beschichteten Membranen, ebenfalls mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial, zeigten die Messungen eine im Mittel um den Faktor 2 höhere spezifische Palladiumoberfläche von $106.0 \pm 40.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$. Dies entspricht einer mittleren Palladium-Partikelgröße von $4.7 \pm 1.8 \text{ nm}$.

6.5 TEM (Palladium-Partikelgröße)

Mit dem bildgebenden Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie können die abgechiedenen Palladiumpartikeln sichtbar gemacht werden. Durch Vermessung einer genügend großen Zahl solcher Partikeln kann eine Größenverteilung bestimmt werden, aus der schließlich die spezifische Palladiumoberfläche und ein mittlerer Durchmesser berechnet werden können.

Für diese Messungen stand ein Transmissionselektronenmikroskop EM 420 der Firma Philips mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 120 kV zur Verfügung. Die Untersuchungen wurden an partikulären Proben durchgeführt, die durch Abkratzen der feinporigen Reaktionsschicht Palladium-beschichteter asymmetrischer poröser Membranen und Zerkleinern im Mörser erhalten wurden. Das Pulver wurde danach in wenigen Millilitern Ethanol oder Aceton dispergiert und für 2 Stunden im Ultraschallbad behandelt, um Agglomerate zu zerstören. Ein Tropfen dieser Suspension wurde auf ein mit einem Kohlenstofffilm beschichtetes Kupfernetz (Durchmesser 3 mm, 200 mesh) gegeben und die Probe nach dem Verdampfen des Lösemittels mit einem dreh- und schwenkbaren Probenhalter über eine Vakuumschleuse in das Transmissionselektronenmikroskop eingebracht. Der amorphe Kohlenstofffilm auf dem Kupfernetz erscheint im TEM nahezu transparent.

Ein charakteristisches Beispiel der erhaltenen TEM-Aufnahmen ist in Abb. 31 gezeigt. Zu sehen sind, wie in Abb. 16d, Palladiumpartikeln auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Um einen ausreichenden Kontrast zwischen dem Palladium und dem Träger zu gewährleisten, dürfen die keramischen Trägerpartikeln nicht zu groß sein (vorzugsweise 50-100 nm). Deren Größe wird bestimmt durch die Partikelgröße der keramischen Einsatzstoffe bei der Membranherstellung. Diese liegt bei gesinterten Membranen meist in einer vergleichbaren Größenordnung wie der mittlere Porendurchmesser. Für asymmetrische Membranen, die Deckschichten mit bis zu 200 nm Porengröße besitzen, sind die Partikeln noch genügend klein, um die beschriebene einfache Probenpräparation anwenden zu können. Symmetrische Membranen dagegen besitzen Poren im Bereich von 1.9-3 μm . Keramische Partikeln dieser Größe können auf diese Weise nicht untersucht werden.

Die Auswertung erfolgte dahingehend, daß auf vergrößerten TEM-Aufnahmen eine ausreichende Zahl von Partikeln manuell gezählt und vermessen wurde. Eine entsprechende Bildanalysesoftware stand nicht zur Verfügung. Dabei wurden Intervalle im Abstand von 1 nm vorgegeben. Aus der resultierenden Anzahl-Summenkurve Q_0 wurde die mittlere Partikelgröße bestimmt. Diese ist definiert als die Partikelgröße, bei der die Anzahl-Summenkurve den Wert 0.5 annimmt. Durch Differentiation der Anzahl-Summenkurve wurde die Anzahl-Verteilungsdichte q_0 bestimmt, deren Breite durch die Standardabweichung charakterisiert

wird. Die Ergebnisse der Auswertung von TEM-Aufnahmen für verschiedene Deckschichtmaterialien sind in Tabelle zusammengefaßt. Dabei kam in allen Fällen die MOCVD-Methode zur Palladiumbeschichtung zum Einsatz. TEM-Ergebnisse von Membranen, die nach der Palladium-II-Acetat-Methode mit Palladium beschichtet wurden, liegen bisher nicht vor.



Abb. 31. TEM-Aufnahme von durch MOCVD in eine α - Al_2O_3 -Deckschicht mit 100 nm mittlere Porengröße abgeschiedenen Palladiumpartikeln. Die großen hellen Partikeln sind α - Al_2O_3 , die kleinen dunklen Palladium.

Es ist kein gravierender Effekt des Trägermaterials auf die durch TEM bestimmte mittlere Palladium-Partikelgröße zu beobachten, lediglich eine etwas geringere Partikelgröße für TiO_2 und ZrO_2 . Bei der Interpretation der Zahlenwerte ist ohnehin zu bedenken, daß TEM-Aufnahmen lokal begrenzte Informationen liefern. Insbesondere bei relativ breiter Verteilungsdichte sind größere Schwankungen zwischen einzelnen TEM-Aufnahmen deshalb nicht unwahrscheinlich.

Tabelle 1. Mittlere durch TEM bestimmte Palladium-Partikeldurchmesser für verschiedene Trägermaterialien (Deckschichtmaterial asymmetrischer poröser Membranen).

Deckschichtmaterial	α - Al_2O_3	α - Al_2O_3	α - Al_2O_3	α - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	TiO_2	TiO_2	ZrO_2
Nomineller Porendurchmesser	60 nm	100 nm	200 nm	400 nm	5 nm	5 nm	30 nm	110 nm
Mittlerer Partikeldurchmesser (nm)	9.5	10.3	8.8	13.7	9.0	8.5	7.1	7.0
Standardabweichung (nm)	1.75	2.19	1.82	4.93	1.37	2.01	1.88	1.50

Zwei der in Tabelle 1 enthaltenen Membranen besitzen einen nominellen Porendurchmesser der Deckschicht von lediglich 5 nm, während die bestimmte Palladium-Partikelgröße mit 9 nm bzw. 8.5 nm darüber liegt. Dies erklärt sich daraus, daß diese Membranen sehr dünne Deckschichten von wenigen Mikrometern Dicke besitzen. Die Palladiumabscheidung erfolgt hier auch in den darunter liegenden Zwischenschichten, die Porendurchmesser um 200-60 nm und eine Gesamtdicke von ca. 40 μm besitzen. Beim Abkratzen der Reaktionsschicht vom Membranträger werden die Zwischenschichten mit erfaßt, so daß die betreffende TEM-Aufnahme auch aus dem Bereich der Zwischenschicht stammen kann.

7 Versuchsaufbau und Analytik

Die kinetischen Eigenschaften der hergestellten Membranen für die Umsetzung der CKW wurden in einer Laboranlage untersucht. Kernstück dieser Anlage ist ein 1 L Rührkesselreaktor der Firma Büchi mit einem Doppelmantel aus Glas, durch den Wasser zur Thermostatisierung geleitet werden kann. Der Rührer verfügt über eine Permanentmagnetkopplung; er kann so komplett abgedichtet betrieben werden. Der Reaktor besitzt einen eingebauten Halter für eine Einkanal-Rohrmembran mit 10 mm Außendurchmesser und ca. 100 mm Länge (vgl. Abb. 8). Abb. 32 zeigt ein Bild des Reaktors mit eingebauter Membran.

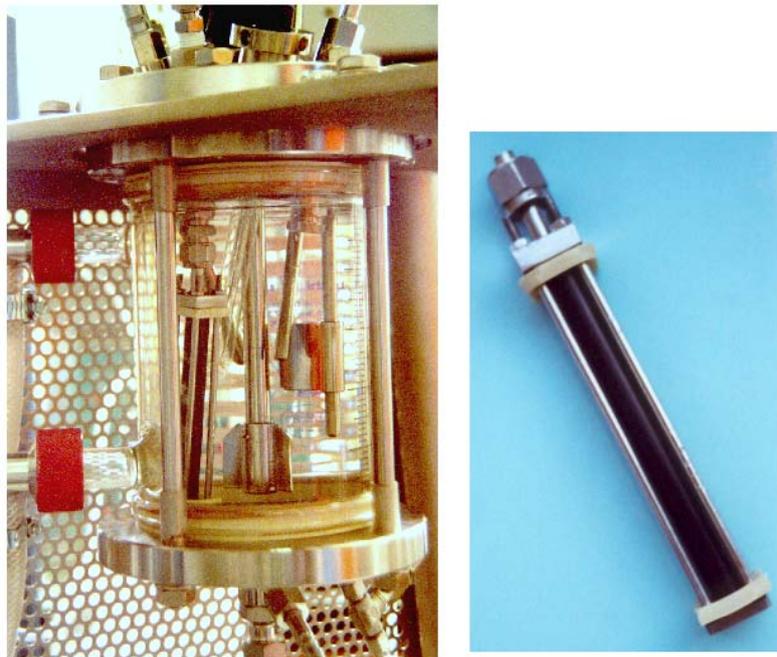


Abb. 32. Doppelwandiger 1 L Büchi-Glasreaktor mit eingebauter Einkanal-Rohrmembran

Die Membran wird hierbei zunächst an beiden Enden mit Epoxidharzkleber abgedichtet und in einer Halterung zwischen zwei Silikondichtungen eingeklemmt. Die Abdichtung und gleichzeitige Härtung der Membranenden ist insbesondere bei den außen beschichteten asymmetrischen Membranen notwendig, damit die feinporöse Deckschicht der Membran beim Einbau in die Halterung nicht abplatzt und kein Gasfluß zwischen den Membranenden und den Silikondichtungen auftritt. Durch diese Konstruktion ist es bei defektfreier Membran möglich, Gasdrücke bis zu etwa 15 bar auf der Innenseite der Rohrmembran aufzugeben, ohne daß Leckströme zu beobachten sind.

Der Reaktor ist integriert in eine Versuchsanlage, die verschiedene Betriebsarten ermöglicht. Diese sind in Abb. 33 - 36 schematisch dargestellt. Einkanal-Rohrmembranen können im Reaktor entweder im Diffusor-Betrieb (asymmetrische außen beschichtete Membran, vgl. Abb. 33) oder im Porendurchflußbetrieb (symmetrische Membran, vgl. Abb. 34) untersucht werden. Die Versuche werden mit vorgelegter Flüssigkeit und kontinuierlich nachdosiertem Wasserstoff (semibatch-Betrieb) durchgeführt. Wasserstoff kann dabei entweder in die Membran (Diffusor) oder über eine Fritte in die Flüssigkeit im Reaktor (Porendurchfluß) dosiert werden. Mit einem Druckregler wird dabei der gewünschte Gasdruck (in der Membran bzw. im Reaktor) konstant gehalten.

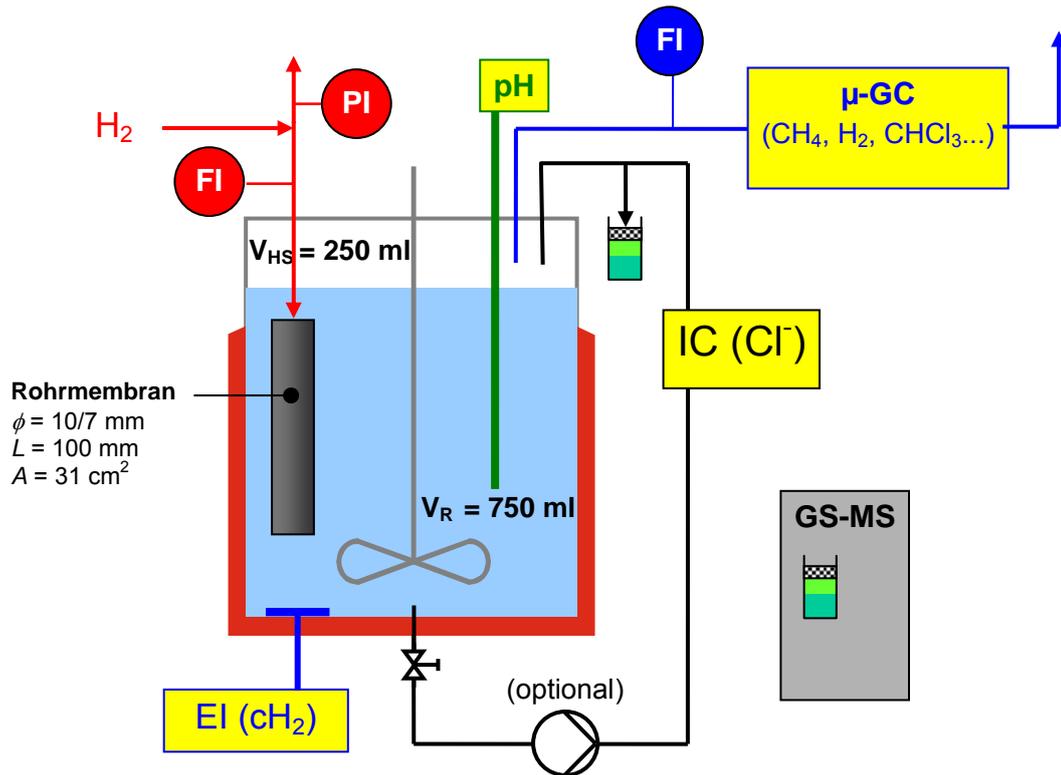


Abb. 33. Verfahrensschema der Laboranlage. Variante I: asymmetrische außen beschichtete Einkanal-Rohrmembran im Betrieb als katalytischer Diffusor.

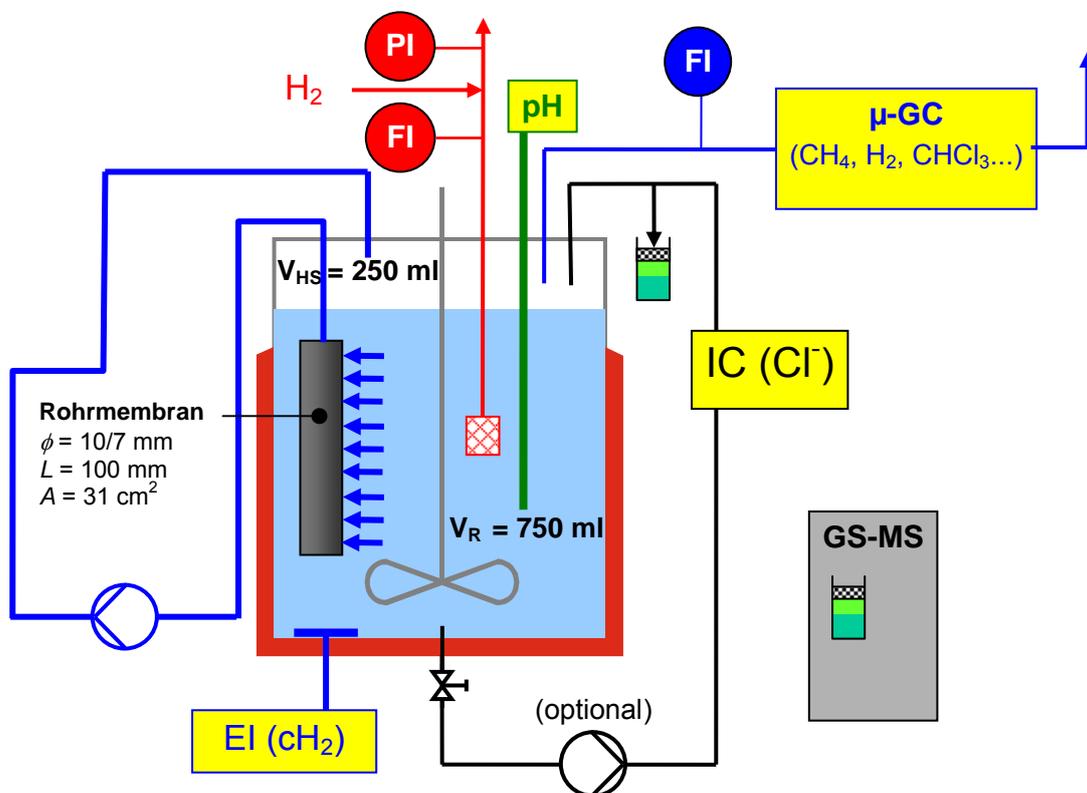


Abb. 34. Verfahrensschema der Laboranlage. Variante II: symmetrische Einkanal-Rohrmembran im Porendurchflußbetrieb.

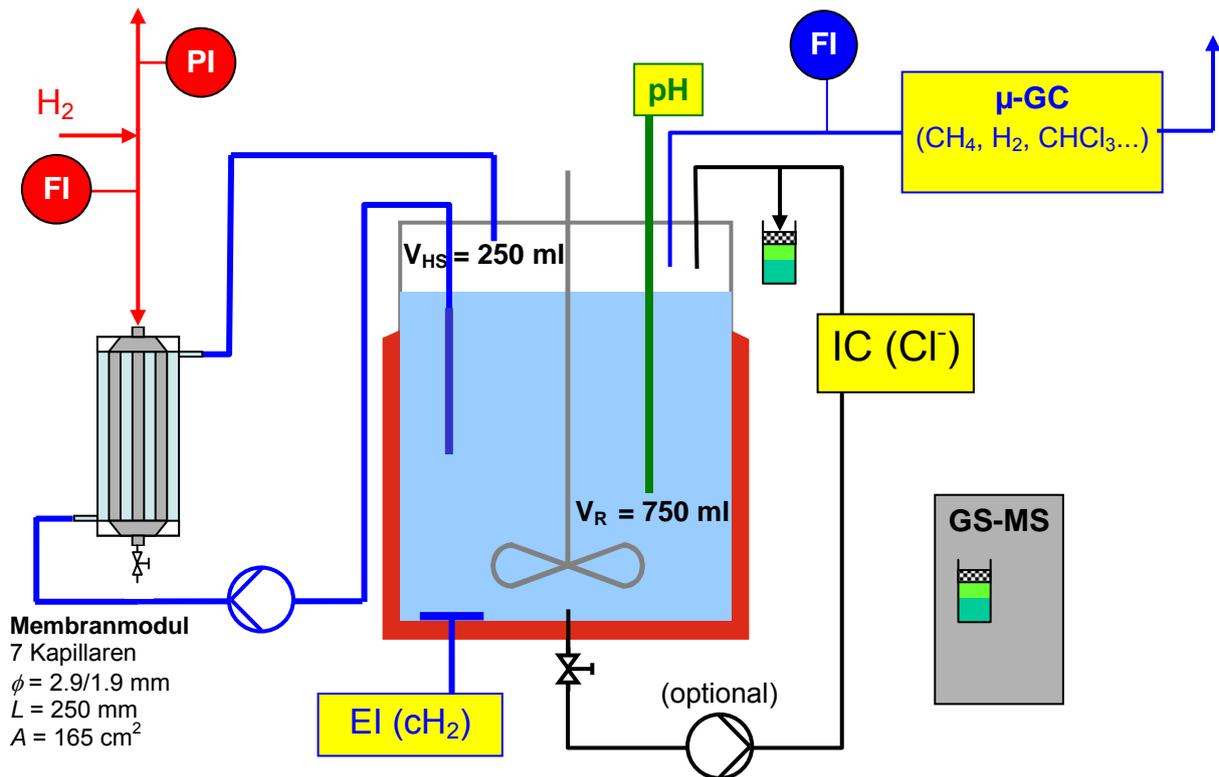


Abb. 35. Verfahrensschema der Laboranlage. Variante III: externes Membranmodul betrieben als katalytischer Diffusor.

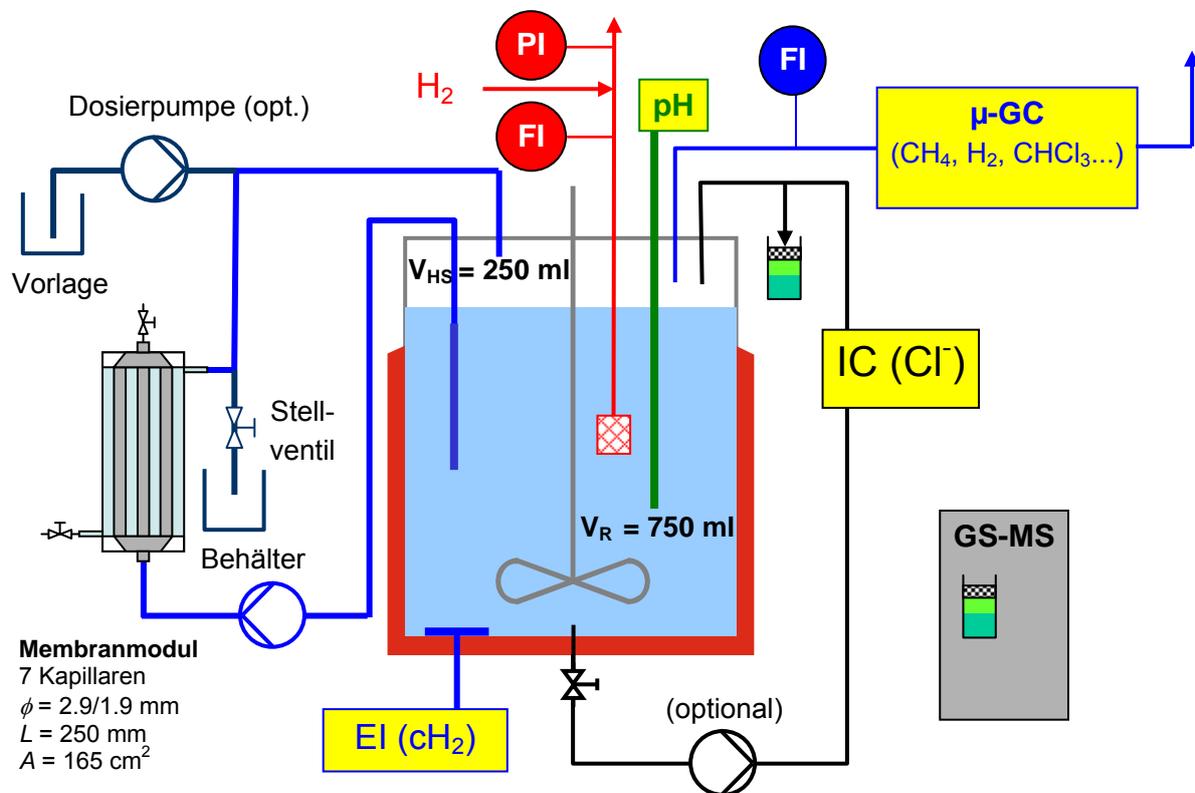


Abb. 36. Verfahrensschema der Laboranlage. Variante IV: externer Membranmodul im Porendurchflußbetrieb. Vorlage, Dosierpumpe sowie Stellventil und Produktbehälter sind für den optionalen kontinuierlichen Betrieb nötig.

Alternativ dient der Reaktor als Vorratsgefäß (CD-Modus, vgl. Abb. 35) bzw. als Sättiger (PTF-Modus, vgl. Abb. 36) für den Betrieb mit dem in Abb. 11 dargestellten externen Membranmodul. Eine Zahnradpumpe der Firma Ismatec (Pumpenkopf MI0280) übernimmt dabei die Umwälzung der Flüssigkeit.

Schließlich kann die Anlage auch bezüglich der Flüssigphase kontinuierlich betrieben werden. Hierzu wird über ein Stellventil nach dem Membranmodul ein definierter Produktstrom entnommen und ein entsprechender Flüssigkeitsstrom der Ausgangslösung mit einer Dosierpumpe in den Reaktor nachdosiert (vgl. Abb. 36).

Die Versuchsanlage ist mit umfangreicher Datenerfassung und Analytik ausgerüstet. Der zugegebene Wasserstoffstrom, der Wasserstoffdruck, der Gasfluß aus dem Reaktor-Headspace, der pH-Wert im Reaktor (Einstabmeßkette H 8181 HD, Schott) und die Konzentration des gelösten Wasserstoffs (Orbisphere Analysator 3600 mit H₂-Sensor 31230) wurden kontinuierlich aufgezeichnet. Zur Erfassung der Gasflüsse dienten dabei thermische Massenflußmesser (Brooks, 5850), der Druck wurde von einem Druckregler (Brooks, 5866) erfaßt. Zur Bestimmung der Konzentration der CKW und von Chlorid in der flüssigen Phase wurden über ein Bodenventil Proben aus dem Reaktor entnommen. Nach Ausschütteln mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel (n-Heptan bzw. n-Pentan) wurden die CKW mit einem GC-MS-System (Shimadzu QP5050A mit Kapillar-GC 17A und Autosampler AOC-20i) analysiert.

Untersucht wurde vor allem der Abbau der leicht flüchtigen Chlormethane (CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂) und Chlorethene (PCE, TCE, 1,2-DCE, VC). Darüber hinaus wurden einige Experimente zum Abbau von Lindan und Hexachlorbenzol durchgeführt. Aufgrund der begrenzten Zahl dieser Experimente wurde hierfür keine spezielle Analytik aufgebaut, sondern diese Analysen bei einem zertifizierten Labor in Auftrag gegeben. Die im Antrag ursprünglich auch vorgesehenen Verbindungen 1,2-Dichlorpropan, Allylchlorid und Epichlorhydrin konnten aus Zeitgründen nicht mehr in die Untersuchungen einbezogen werden. Ebenfalls außen vor blieb das aromatische Pestizid DDT, für dessen Bezug und Handhabung eine Genehmigung nötig gewesen wäre.

Zur Kalibrierung des GC-MS wurden im Falle der Chlormethane definierte Lösungen in n-Heptan erstellt. Anschließend wurde die gewünschte Menge einer Lösung mit einer Mikroliterspritze unter die Wasseroberfläche in einem 1 L Kolben gegeben und unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur (20 °C) gelöst. Die wäßrigen Proben (5 ml) wurden daraufhin mit 5 ml n-Heptan in einem Kolben durch Ausschütteln (2 min) extrahiert. Die organische Phase wurde schließlich mit einer Pipette in ein 2 ml Autosamplerfläschen gefüllt.

Für die gaschromatische Trennung wurde eine 50 m x 0.32 mm Fused-Silica Kapillarsäule vom Typ FS-SE-54-CB-1 eingesetzt. Als Trägergas diente Helium, bei einem Fluß von 1.3 ml·min⁻¹ und einem Vordruck von 29.8 kPa.

Die Trennbedingungen für die Chlormethane waren:

- Einspritzmenge 1 µl bei einem Split-Verhältnis von 1:10
- Injektor-Temperatur 150 °C
- Interface-Temperatur 230 °C
- temperatur- und druckgesteuertes Programm von 35 °C bis 120 °C bzw. 29.8 kPa bis 59 kPa

- Zur Analyse der Chlorethene wurde als Extraktionsmittel n-Pentan verwendet. Das temperatur- und druckgesteuerte Programm ging in diesem Fall von 35 °C bis 200 °C bzw. von 30.2 kPa bis 85 kPa

Die Peak erfassung erfolgte im Single Ion Monitoring (SIM) Modus bezogen auf das Primär-Ion nach der NIST-Bibliothek. Zur Auswertung der Peaks wurde das Programm GCMS Solution, Version 1.02, von LabSolutions eingesetzt.

Ein Teilvolumen der flüssigen Proben wurde zur Bestimmung der Chlorid-Konzentration herangezogen. Die Analyse erfolgte mit einem IC Separation Center 733 der Firma Metrohm. Das Gerät ist ausgestattet mit einem IC-Leitfähigkeitsdetektor 732 und einer IC Pumpe 709. Die Trennung erfolgte an einer Trennsäule vom Typ PRP-X100, 10 μ , 4 mm ID mit einem Eluenten aus 2 mmol·L⁻¹ Phthalsäure und 10 % Aceton, der mit Natronlauge auf pH 5 eingestellt wurde. Der Fluß betrug 0.75 ml·min⁻¹.

Ein Mikro-Gaschromatograph (CP-2002, Varian-Chrompack) diente zur Bestimmung der Permanentgase CH₄, C₂H₆, H₂ und N₂ und der in die Gasphase im Reaktor übergegangenen CKW.

Alle Meßinformationen wurden mit Hilfe eines Matlab-Programms verarbeitet, mit dem die Elementbilanzen überprüft wurden. Da einige CKW leicht aus der Flüssigphase ausgestrippt werden, wodurch eine Konzentrationsabnahme hervorgerufen wird, die nicht der Umsetzung am Katalysator zugeschrieben werden kann, berechnet das Programm darüber hinaus die Umsetzungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der mit der Gasphase aus dem Reaktor ausgetragenen CKW. Die folgenden Abbildungen geben ein Beispiel für die Protokollierung der Meßdaten und die Bilanzerfüllung. Dargestellt sind beispielhaft Ergebnisse eines semibatch-Experiments zum Abbau von CCl₄ an einer symmetrischen Einkanal-Rohrmembran aus α -Al₂O₃ mit einem Palladiumgehalt von 16.1 mg im Porendurchflußbetrieb bei 30-35 °C und einem Wasserstoffdruck von ca. 1.5 bar im Reaktor.

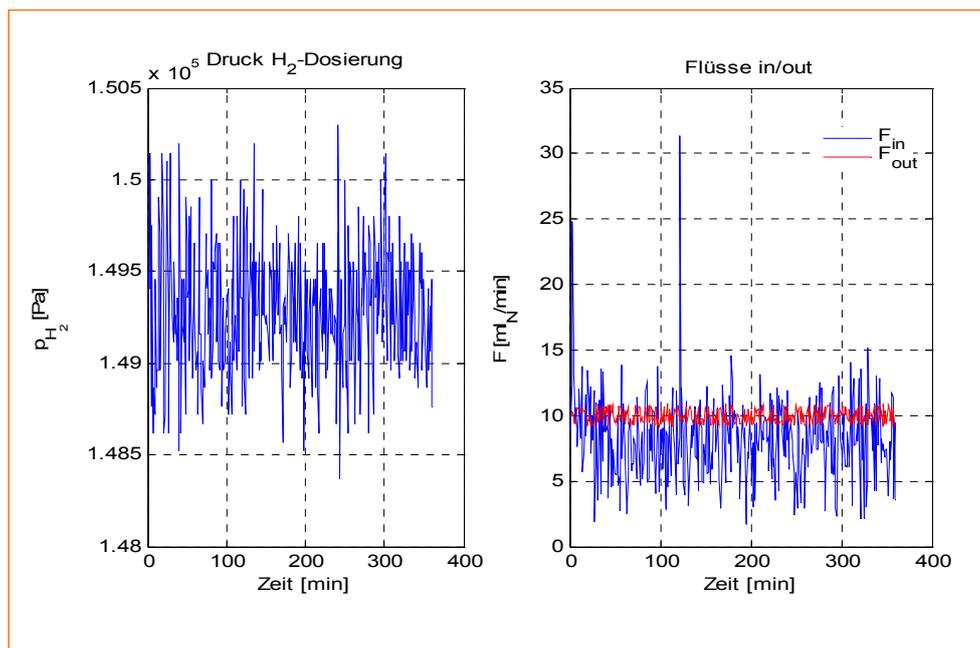


Abb. 37. H₂-Druck, H₂-Zufuhr und Gasfluß aus dem Gasraum im Reaktor (Normvolumenströme) bei einem semibatch-Versuch zum Abbau von CCl₄.

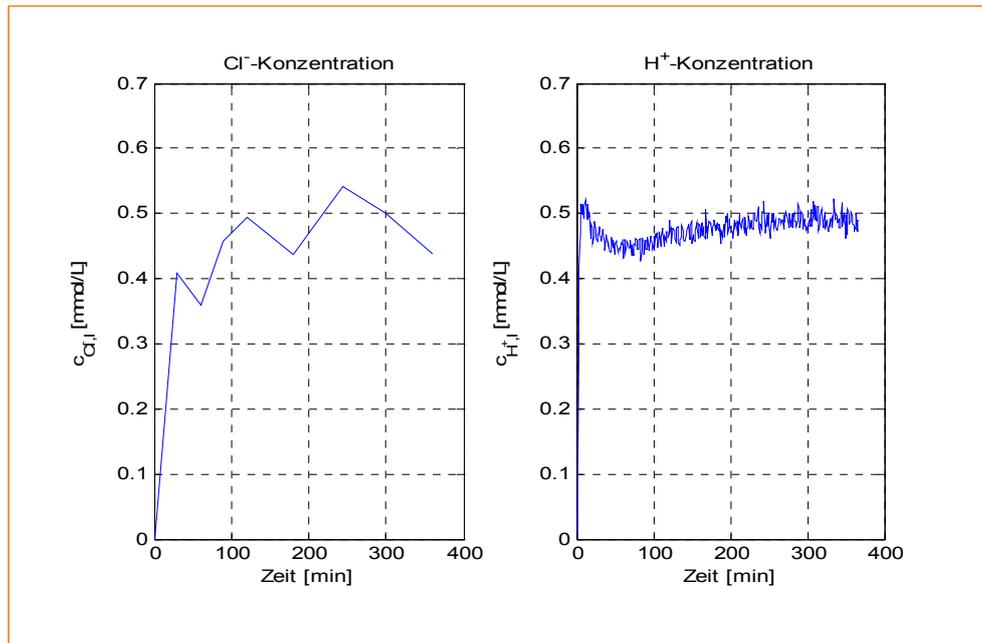


Abb. 38. Konzentration von Cl⁻ und H⁺.

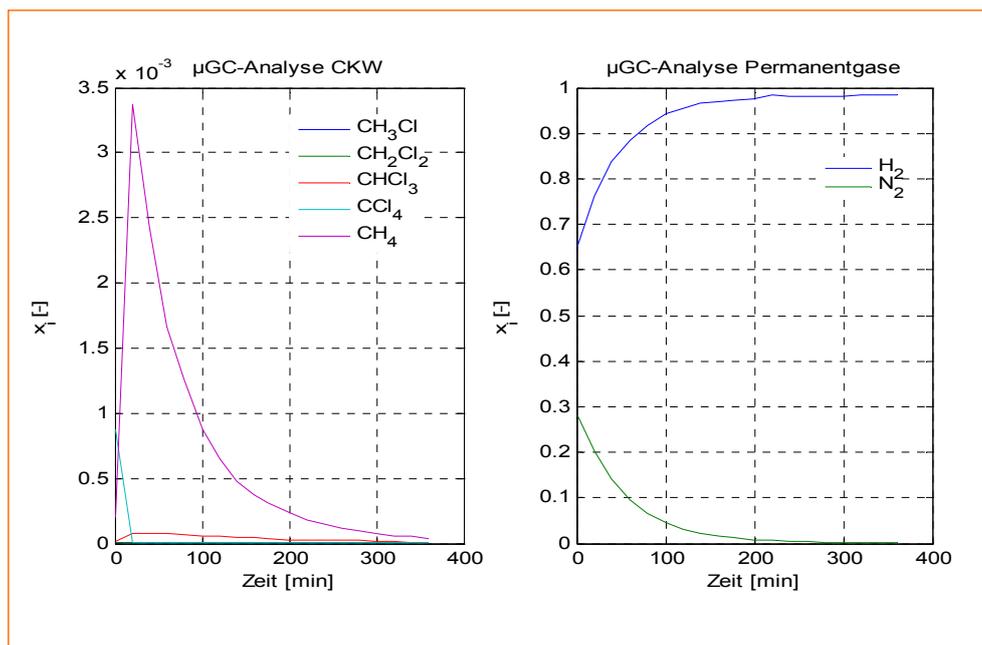


Abb. 39. Zusammensetzung der Gasphase aus dem Gasraum im Reaktor (μ-GC).

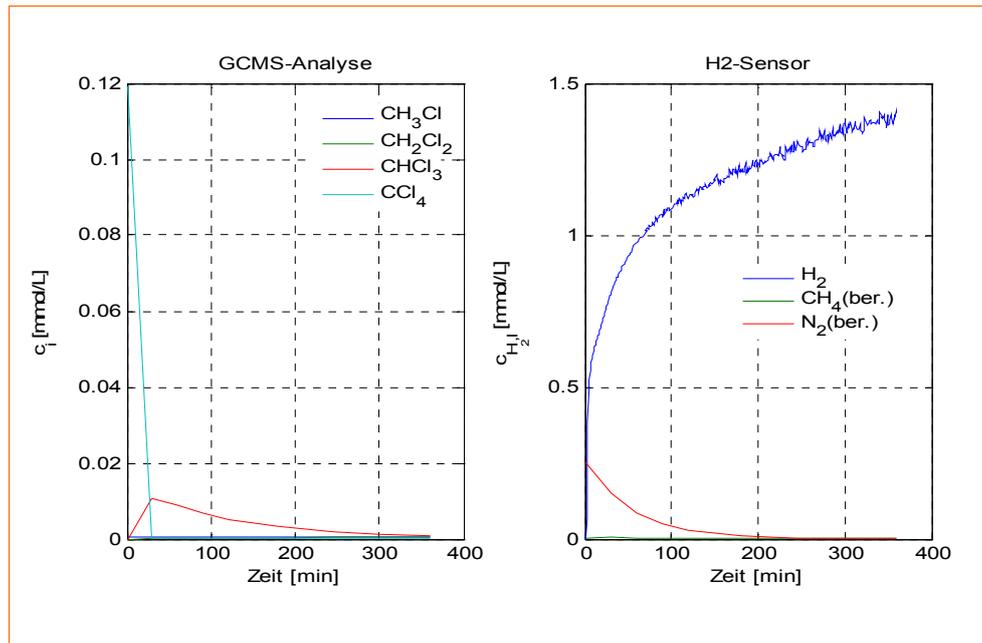


Abb. 40. Konzentration der CKW (GC-MS) und von H_2 (elektrochemischer Sensor) in der Flüssigphase.

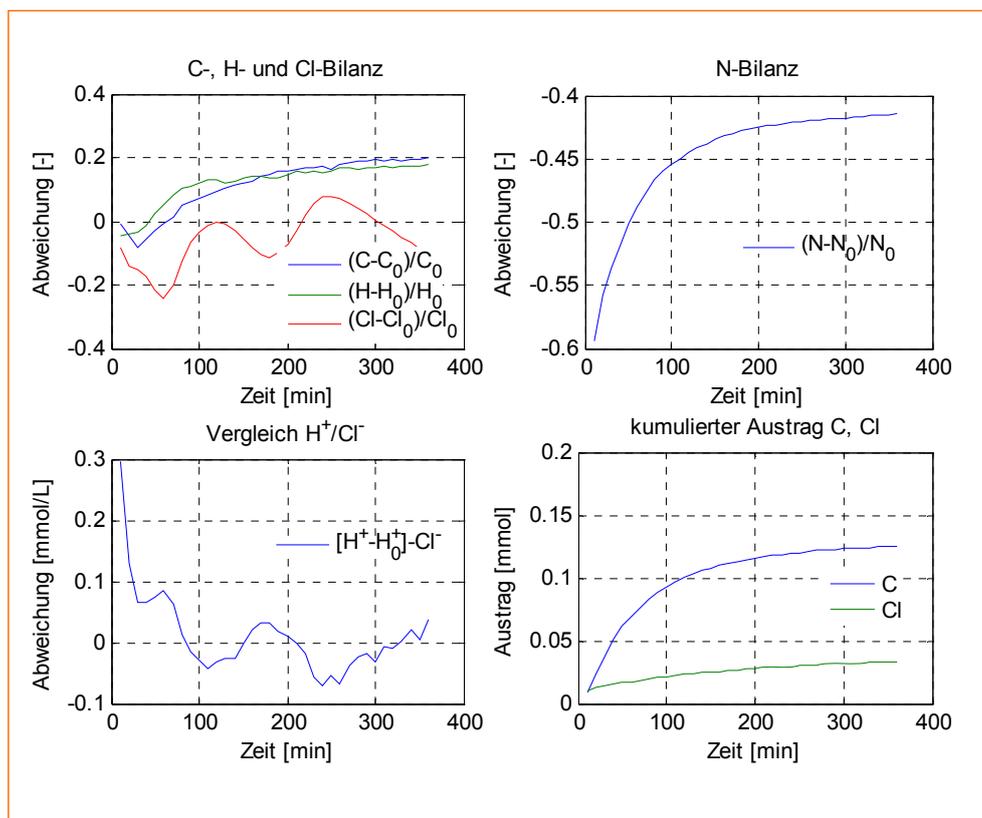


Abb. 41. Bilanzkontrolle und kumulierter Austrag der CKW mit dem Gasstrom aus dem Gasraum im Reaktor. Die N-Bilanz ist aus formalen Gründen mit aufgeführt, hat aber für die Auswertung keine Bedeutung; die große Abweichung erklärt sich daraus, daß die Stickstoffmenge im System zu Beginn unbekannt ist.

8 Ergebnisse zur CKW-Reduktion

8.1 Katalytisches Verhalten von Palladium-beschichteten Einkanal-Rohrmembranen bei der reduktiven Dehalogenierung der Chlormethane

Lowry et al. untersuchten die Umsetzung der chlorierten Methanspezies Dichlormethan, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff an einem Pd/Al₂O₃-Pulverkatalysator (mittlerer Korndurchmesser 38-70 µm) [33]. Ihre Ergebnisse sind in dem in Abb. 3 gezeigten Reaktionsschema zusammengefaßt.

Die Autoren fanden keine merkliche Umsetzung von Dichlormethan. Tetrachlorkohlenstoff dagegen (4.6 µM bzw. 0.7 mg·L⁻¹) wurde relativ schnell und nahezu vollständig abgebaut. Unter Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung wurde für eine Temperatur von 21 °C, und bei einem Wasserstoffdruck von 1 atm (vollständige Sättigung, vollentsalztes Wasser) eine auf die Katalysatorkonzentration bezogene Geschwindigkeitskonstante von $k_1 = 0.58 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ermittelt. Neben Methan als Hauptprodukt wurde auch eine substantielle Menge an Ethan sowie Spuren von Ethen, Propan und Propen gebildet. Als reaktives Intermediat wurde Chloroform detektiert. Chlormethan und Dichlormethan konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Dehalogenierung von Chloroform (35.2 µM bzw. 4 mg·L⁻¹) verlief wesentlich langsamer. Die Geschwindigkeitskonstante für den Chloroformabbau unter denselben Bedingungen beträgt $k_1 = 0.04 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Neben Methan als Hauptprodukt wurden nur geringe Mengen an Dichlormethan und Ethan detektiert, wobei wie beim Abbau von Tetrachlorkohlenstoff Dichlormethylradikale als Zwischenstufe postuliert wurden. Chlormethan konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. Der eingesetzte Katalysator hatte laut Herstellerangabe einen Palladiumgehalt von 1 Gew.-%. Die Dispersion wurde zu 21 % bestimmt, woraus sich ein mittlerer Durchmesser der Palladiumpartikeln von 5.3 nm bzw. eine spezifische Oberfläche von 94.3 m²·g_{Pd}⁻¹ ergibt [62]. Damit lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten auf die pro Volumeneinheit vorhandene Palladiummenge oder Palladiumoberfläche beziehen. Für den Abbau von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sind die resultierenden Werte in Tabelle 2 angegeben.

In der Screeningphase des Vorhabens wurde eine Vielzahl von semibatch-Experimenten zur reduktiven Dehalogenierung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in vollentsalztem Wasser durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Membranen mit einer Palladiumbelegung von 5.6 bis 18.4 mg verwendet. Die Experimente wurden in einem engen Temperaturbereich von 15-29 °C durchgeführt. Die Anfangskonzentrationen wurden bei Chloroform mit 0.25-0.42 mmol·L⁻¹ nur unwesentlich variiert, während bei Tetrachlorkohlenstoff Anfangskonzentrationen von 0.05-0.32 mmol·L⁻¹ untersucht wurden. Experimente im CD-Modus wurden ohne Vorsättigung des Wassers mit Wasserstoff durchgeführt; gestartet wurde die Reaktion nach Einbringen der CKW-Lösung in den Reaktor und Einschalten des Rührers durch Anlegen des H₂-Druckes auf der Membranseite. Im PTF-Betrieb definiert der Einschaltzeitpunkt des Begasungsrührers den Beginn der Reaktion. In Abb. 42 sind beispielhaft die mit Hilfe der GCMS-Analyse bestimmten Konzentrationen der CKW während verschiedener Experimente als Funktion der Zeit dargestellt. Die aus den Abbaukurven resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2. Aktivitätsvergleich zwischen Membran- und Pulverkatalysatoren; Vergleich von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; Vergleich von katalytischem Diffusor (CD) und Porendurchfluß-Membrankatalysator (PTF)

$d[\text{HCCl}_3]/dt$ $d[\text{CCl}_4]/dt$	katalytische Membran, Pd/Al ₂ O ₃		kommerzieller Pulverkatalysator [33]*
	CD, mittlerer Porendurchmesser: 100 nm	PTF, mittlerer Porendurchmesser: 3 µm	
S_{Pd} [m ² ·g _{Pd} ⁻¹]	38.4 (nicht für alle Membranen bekannt)		94.3
Dicke der katalytischen Schicht bzw. Kornfraktion	ca. 20 – 40 µm	1.5 mm	19 – 35 µm
Transport durch	Diffusion	Konvektion (Durchsatz: 3.1 mL·cm ⁻² ·min ⁻¹)	Diffusion
V_{Reaktor} [L]	0.75	0.75	1.5 ^a – 1.15 ^b
p [bar]	Membraninnenseite: 5, Reaktor 1	1.3	ca. 1.3 ^a – 1 ^b
$[\text{H}_2]_{\text{aq}}$ [mmol·L ⁻¹]	(4 – 0.8)**	1	1 ^a – 0.8 ^b
$[\text{HCCl}_3]_0$ [mmol·L ⁻¹]	0.25 / 0.42 / 0.42	0.25 ^c / 0.38	0.053 ^a – 0.035 ^b
T [°C]	20 / 15 / 25	20 / 20	21 – 22
Membran-Code: F432_	Ma / Ma / 002	Ma / 026	-
m_{Pd} [mg]	15 / 18.4 / 11.8	18.4 / 3.2	5 ^a – 2.5 ^b
k/S_{Pd} [10 ⁻³ ·L·m ⁻² ·min ⁻¹] (Nr.)	2.9 (1) / 2.6 (2) / 7.3 (3)	14.1 (7) / 59.9 (8)	16.8^a – 31.6^b
$[\text{CCl}_4]_0$ [mmol·L ⁻¹]	0.32 / 0.2 / 0.13	0.05 / 0.1	0.057 ^a – 0.005 ^b
T [°C]	15 / 25 / 29	22 / 20	21 – 22
Membran-Code: F432_	Ma / 003 / 003	24 / 25	-
m_{Pd} [mg]	18.4 / 9.9 / 9.9	17.7 / 5.6	1 ^a – 2.5 ^b
k/S_{Pd} [10 ⁻³ ·L·m ⁻² ·min ⁻¹] (Nr.)	8.1 (4) / 17.7 (5) / 27.5 (6)	51.6 (9) / 94.3 (10)	244^a – 615^b

* Experimente mit dem gleichen Katalysator in zwei verschiedenen Reaktoren

^a Headspace Reaktor bei 1.2 bis 1.3 bar; ^b Zero-Headspace Reaktor bei 1 bar; ^c etwas höherer Durchsatz: 4.7 mL·cm⁻²·min⁻¹

** beim katalytischen Diffusor liegt zwischen Gas- und Flüssigkeitsseite der Membran eine Druckdifferenz vor; die Wasserstoffzufuhr erfolgt von der Gasseite direkt in die katalytische Zone. Daher nimmt die Wasserstoffkonzentration ausgehend vom Sättigungswert an der Gas/Flüssig-Phasengrenze entlang der katalytischen Zone ab. Diese Abnahme ist um so ausgeprägter, je höher die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

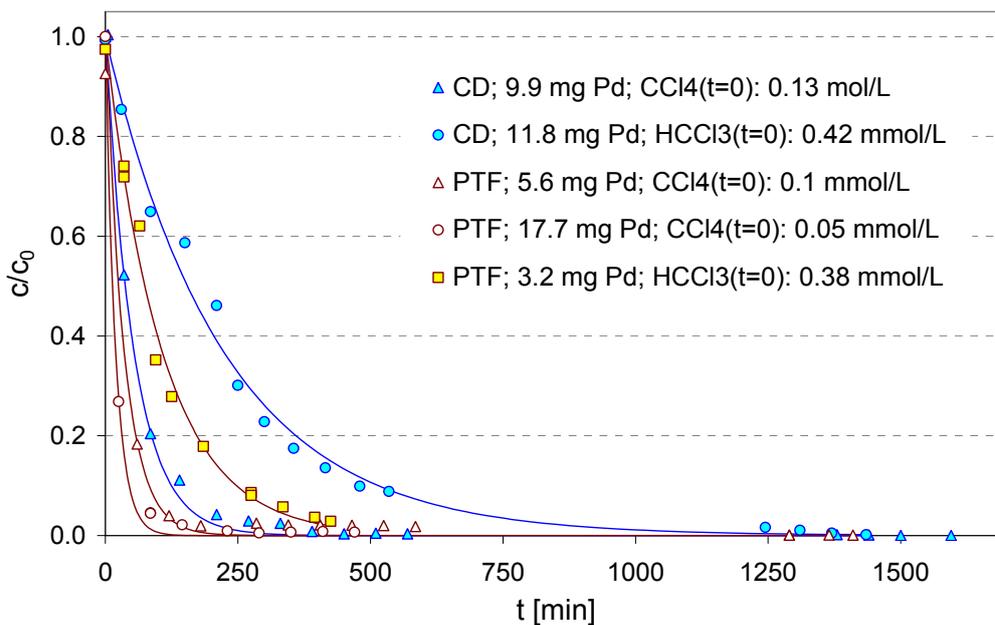


Abb. 42. Reduktive Dechlorierung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff an katalytisch aktiven Membranen. Vergleich von katalytischem Diffusor (CD) und Porendurchfluß-Membrankatalysator (PTF). Geometrische Membranfläche 26.7 cm^2 (auf den mittleren Rohrdurchmesser bezogen), Reaktionsvolumen 0.75 L . CD: asymmetrische Membran mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht (Porendurchmesser 100 nm), H_2 -Druck in der Membran 5 bar , Reaktordruck 1 bar . PTF: Symmetrischer Membranträger aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Porendurchmesser $3 \mu\text{m}$), H_2 -Druck im Reaktor 1.3 bar , Durchsatz durch die Membran $3.1 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ($= 0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Eingezeichnete Linien repräsentieren den berechneten Konzentrationsverlauf auf der Basis der durch Regression bestimmten Parameterschätzwerte.

Vergleichende Messungen im CD-Betrieb zur Dechlorierung von HCCl_3 bzw. CCl_4 mit ähnlichen Parametern (Temperatur, Palladiummenge) ergeben eine akzeptable bis gute Reproduzierbarkeit der auf die spezifische Palladiumoberfläche bezogenen Geschwindigkeitskonstanten k/S_{Pd} (bzgl. HCCl_3 siehe Nr. 1 und 2 in Tabelle 2, bzgl. CCl_4 siehe Nr. 5 und 6). Die Werte für k/S_{Pd} steigen mit abnehmendem Palladiumgehalt an, wie aus einem Vergleich der Ergebnisse für Nr. 1/2 mit 3, Nr. 4 mit 5/6, Nr. 7 mit 8 und Nr. 9 mit 10 in Tabelle 2 hervorgeht. Die Ergebnisse von Lowry et al. [33] zeigen hier keinen so deutlichen Zusammenhang. Vermutlich wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei Membranen mit höheren Palladiumgehalten durch die zur Umsetzung zur Verfügung stehende Menge an Wasserstoff begrenzt. Denkbar wäre zudem, daß bei geringeren Palladiumgehalten eine höhere Dispersion erzielt wird (höhere spezifische Palladiumoberfläche).

In allen Fällen zeigt die Umsetzung im PTF-Modus eine deutlich höhere, auf die Palladiummenge bezogene Aktivität als im CD-Modus, vgl. Nr. 1/2 mit 7, Nr. 4 mit 9 und Nr. 5/6 mit 10 in Tabelle 2. Es finden sich zudem Hinweise auf eine Stofftransportlimitierung im CD-Modus. Der Vergleich der Ergebnisse zur Umsetzung von HCCl_3 und CCl_4 bestätigt den von Lowry et al. [33] gezeigten schnelleren Abbau von CCl_4 , vgl. Nr. 1/2 mit 4, Nr. 3 mit 5/6, Nr.

7 mit 9 und Nr. 8 mit 10 in Tabelle 2. Der Unterschied ist jedoch bei den Membranen weniger stark ausgeprägt (Faktor 2-4) als bei Pulverkatalysatoren (Faktor 15-20).

Im Falle des langsameren Abbaus von HCCl_3 wird im PTF-Modus bereits bei dem gewählten Durchsatz von $3.1 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ eine den Pulverkatalysatoren vergleichbare katalytische Aktivität erreicht. Im Falle des schnelleren Abbaus von CCl_4 hingegen bleibt die beobachtete katalytische Aktivität unter der von den Pulverkatalysatoren erreichten Aktivität. Hier ist zu erwarten, daß eine Verbesserung der Aktivität bei höheren Durchsätzen oder Wasserstoffkonzentrationen, d.h. bei höherem Wasserstoffdruck im Reaktor möglich ist.

Die Analyse der Zwischenprodukte bzw. Abbauprodukte während der Umsetzung von HCCl_3 ergab weder im CD-Modus noch im PTF-Modus Hinweise auf die Bildung von Chlor-methan. In beiden Fällen wurde HCCl_3 vollständig unter Bildung von CH_4 abgebaut. Als einziges Nebenprodukt wurden Spuren von Dichlormethan nachgewiesen, das anscheinend nicht weiter umgesetzt wurde. In Abb. 43 sind die Konzentrationsverläufe der chlorierten Zwischen- und Nebenprodukte für zwei der in Abb. 42 dargestellten Experimente zum Abbau von CCl_4 gezeigt.

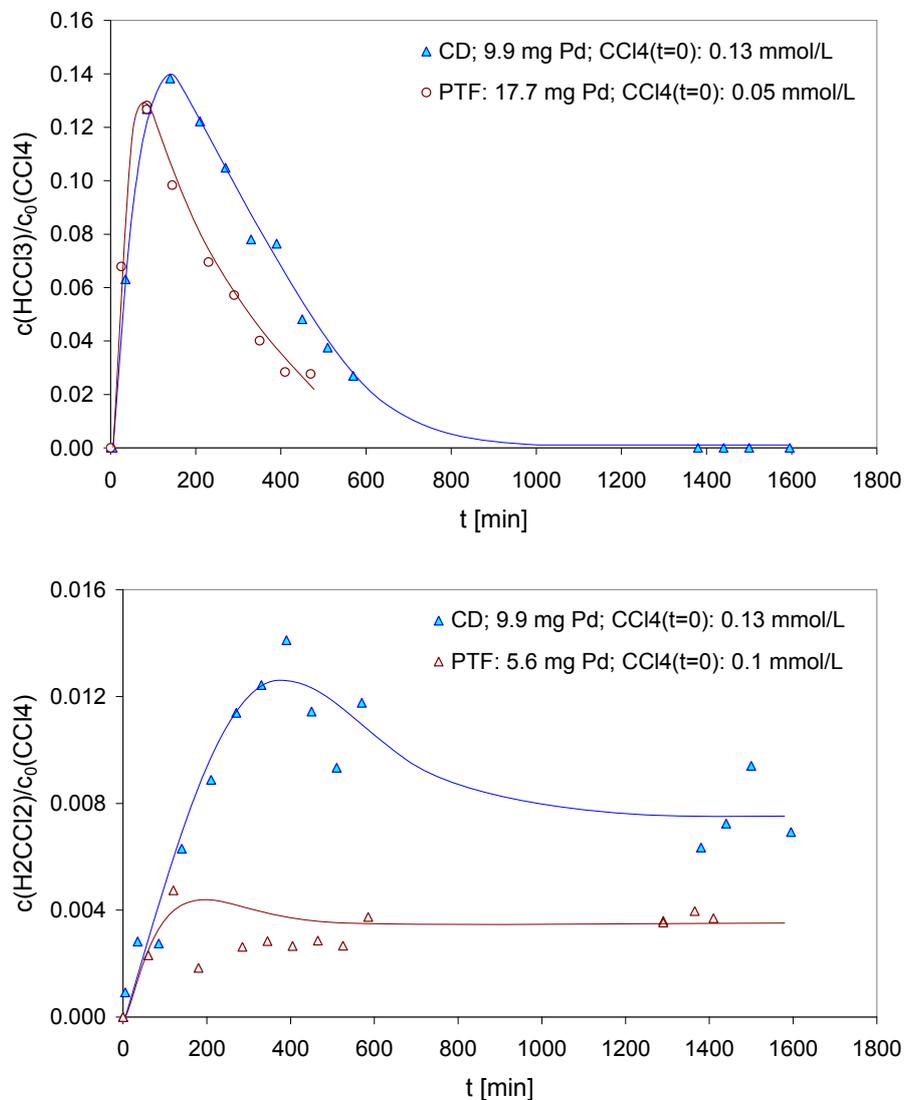
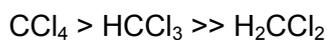


Abb. 43. Chlorierte Zwischen- und Nebenprodukte bei der Dehalogenierung von CCl_4 an katalytisch aktiven Membranen. Bedingungen wie in Abb. 42. Die Kurven sind nicht berechnet, sondern dienen lediglich zur Verdeutlichung der Profile.

Beim Abbau von Tetrachlorkohlenstoff wurde Chloroform als Intermediat detektiert. Die Konzentration für HCCl_3 durchläuft dabei ein Maximum, das unter den Bedingungen von Abb. 42 etwa 10-15 % der Ausgangskonzentration von CCl_4 erreichte. Neben Chloroform wurde auch Dichlormethan nachgewiesen. Dessen Konzentrationsverlauf läßt zwar ebenfalls ansatzweise ein Maximum erkennen (s. Abb. 43). Jedoch wird H_2CCl_2 im Gegensatz zu CCl_4 und HCCl_3 anscheinend auch bei langen Reaktionszeiten nicht vollständig umgesetzt. Im CD-Modus war die Restkonzentration von H_2CCl_2 mit 0.6-1 % der vorgelegten CCl_4 -Konzentration dabei etwa doppelt so groß wie im PTF-Betrieb.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die mit den katalytischen Membranen auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Basis erzielten Ergebnisse zum Abbau der Chlormethane qualitativ in Übereinstimmung mit den beschriebenen Literaturergebnissen stehen. Dies betrifft sowohl das Reaktionsschema als auch die unterschiedliche Reaktivität, die in der Reihenfolge



abnimmt. Weiterhin zeigten sich bei der schnelleren Reaktion, dem Abbau von CCl_4 , deutliche Vorteile des PTF-Modus im Vergleich zum CD-Betrieb im Hinblick auf die Umsetzungsgeschwindigkeit; auch die unerwünschte Bildung von Dichlormethan war im PTF-Modus geringer.

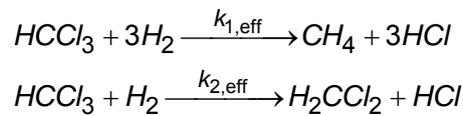
Als weitere Fragestellung wurde der Einfluß des Membranmaterials auf die katalytische Aktivität untersucht. Hierzu wurden Experimente zum Abbau von Chloroform mit asymmetrischen Membranen im CD-Modus durchgeführt. Dabei kamen Mikrofiltrationsmembranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 und TiO_2 mit Porenweiten um 100 nm und einer vergleichbaren Deckschichtdicke von 20-40 μm zum Einsatz. Die im Antrag ebenfalls vorgesehenen Ultrafiltrationsmembranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und TiO_2 mit Porendurchmessern um 5-10 nm wurden nicht in die Untersuchungen einbezogen. Zwei Gründe waren hierfür ausschlaggebend: Die geringe Schichtdicke von ca. 5 μm wäre mit einer sehr geringen Menge an Katalysator pro Volumeneinheit (Membran) verbunden, wodurch mit geringen Abbaugeschwindigkeiten zu rechnen wäre. Außerdem wäre wegen der geringen Porengröße der Zwischenschichten ein deutlich erhöhter Differenzdruck notwendig geworden, der das Risiko eines unkontrollierten Gasintrags in die Flüssigphase durch Defektstellen in der Membranschicht erhöht hätte. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Variation der Membranmaterialien.

Tabelle 3. Variation des Deckschichtmaterials der asymmetrischen Membranen für Experimente im CD-Modus.

Membrantyp und -material	Mittlerer Porendurchmesser [nm]	Porosität der Deckschicht [%]	Pd-Beladung [mg] (Wägung)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	40-50	16.6
ZrO_2	110	50	18.1
TiO_2	100	43-48	16.5

Die Versuchsbedingungen für die Experimente im CD-Modus und die aus den gemessenen Konzentrationsprofilen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die verschie-

denen Membranmaterialien sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Zur kinetischen Auswertung wurde das folgende einfache Parallelreaktionsschema zugrundegelegt:



Dabei stellt $k_{1,\text{eff}}$ die pseudohomogene Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Umsetzung von HCCl_3 zum Hauptprodukt CH_4 dar und $k_{2,\text{eff}}$ die entsprechende Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung zu Dichlormethan. Ein möglicher Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die Geschwindigkeitskonstanten wurde nicht explizit berücksichtigt. Alle Versuche wurden ohne Vorsättigung des Wassers mit Wasserstoff durchgeführt. Es kam vollentsalztes Wasser zum Einsatz; die Anfangskonzentration von Chloroform betrug ca. $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Der Startzeitpunkt der Reaktion, nach Befüllen des Reaktors und Einschalten des Rührers, war durch das Anlegen des gewünschten Wasserstoffdruckes auf der Membranseite gegeben. Der Wasserstoff wurde unverdünnt verwendet. Für jeden Membrantyp wurden 2 Experimente bei geringfügig variiertem H_2 -Druck in der Membran durchgeführt.

Tabelle 4. Versuchsergebnisse zum Einfluß des Deckschichtmaterials auf die katalytische Aktivität bei der reduktiven Dehalogenierung von HCCl_3 .

Deckschicht	T [°C]	m_{Pd} [mg]	p_{M} [bar]	p_{R} [bar]	$k_{1,\text{eff}}$ [min^{-1}]	$k_{2,\text{eff}}$ [min^{-1}]	$k_{1,\text{eff,Pd}}$ [$\text{min}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$]	Bemerkungen
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	16	16.6	5.0	1.0	0.0017	$7.8\cdot 10^{-5}$	0.077	leichter Druckanstieg
			6.0	1.05	0.0017	$6.2\cdot 10^{-5}$	0.077	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	20	15	6.0	1.0	0.0027	n.d.	0.135	Vorarbeiten (s. [63])
			6.0	1.0	0.0027	$8.7\cdot 10^{-5}$	0.104	
ZrO_2	16	18.1	4.0	1.0	0.0033	$10.9\cdot 10^{-5}$	0.137	
			6.0	1.0	0.0027	$8.7\cdot 10^{-5}$	0.104	
TiO_2	16	16.5	5.0	1.15	0.0024	$5.5\cdot 10^{-5}$	0.109	Druckanstieg deutlicher Druckanstieg
			6.0	1.45-1.95	0.0015	$7.0\cdot 10^{-5}$	0.068	

Ein typisches Beispiel für die Konzentrationsverläufe von HCCl_3 , H_2CCl_2 und Wasserstoff in der flüssigen Phase ist in Abb. 44 gezeigt. Bei diesem Experiment kam ZrO_2 als Deckschichtmaterial zum Einsatz. Es wurden keine großen Unterschiede in der Aktivität beobachtet. Im Vergleich zu Ergebnissen aus den Vorarbeiten [63] ergab die hier eingesetzte Membran aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine leicht verringerte Aktivität für die Umsetzung von HCCl_3 . Teilweise mag dies an der etwas niedrigeren Temperatur liegen. ZrO_2 schnitt in Bezug auf die spezifische Aktivität am besten ab, ebenso wie hinsichtlich der Membrandefekte, die besonders bei der Membran mit TiO_2 -Deckschicht zu einem merklichen Druckanstieg während der Experimente führten. ZrO_2 ergab allerdings auch die größte Bildungsgeschwindigkeit von H_2CCl_2 . Insgesamt tritt der Einfluß des Trägermaterials aber anscheinend gegenüber den anderen Einflußgrößen (H_2 -Druck, Defekte, Temperatur) in den Hintergrund. Die Defekte und der damit verbundene Druckanstieg im Reaktor erschweren allerdings generell den Vergleich der Ergebnisse.

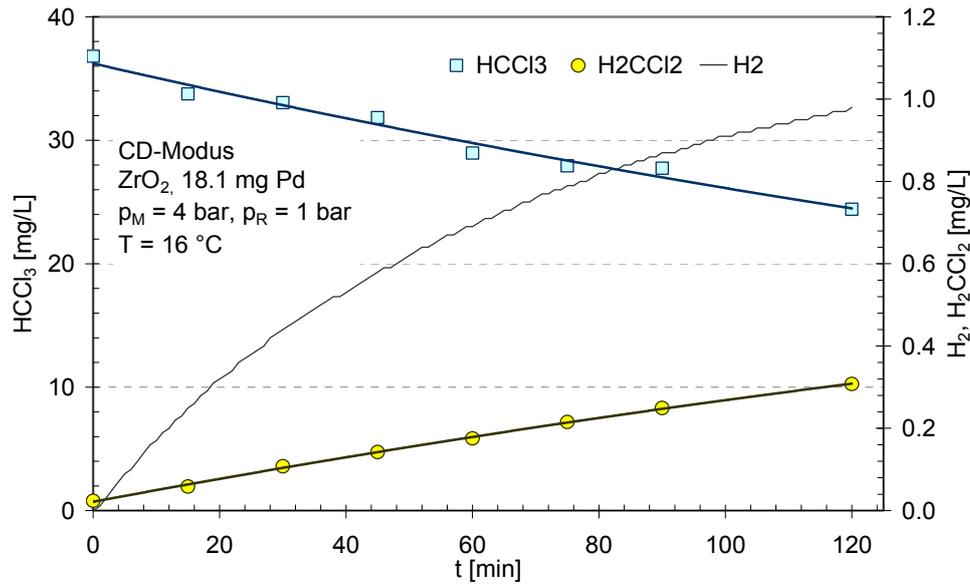


Abb. 44. Reduktive Dehalogenierung von HCCl_3 an einer ZrO_2 -basierten Membran im CD-Modus. Geometrische Membranfläche 26.7 cm^2 (auf den mittleren Rohrdurchmesser bezogen), Reaktionsvolumen 0.75 L . Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4.

Der aus Abb. 44 ersichtliche Anstieg der Wasserstoffkonzentration in der Flüssigkeit während des Versuches trotz Abwesenheit von Defekten bedeutet, daß die Reaktion nicht den gesamten durch die Membran dosierten Wasserstoff konsumiert. Daraus läßt sich ableiten, daß die Aktivität im Fall des Chloroformabbaus nicht wesentlich durch den Stoffübergang und die Diffusion von Wasserstoff in der Reaktionsschicht begrenzt wird. Die Geschwindigkeit des Gas/Flüssig-Stoffübergangs ohne Reaktionseinfluß wird im Abschnitt 8.3 noch gesondert aufgegriffen.

Neben den Experimenten zum Abbau von Chloroform mit alternativen Deckschichtmaterialien im CD-Modus wurden auch einige Experimente zum Abbau von Tetrachlorkohlenstoff an einer kohlenstoffmodifizierten symmetrischen Membran aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchgeführt. Für die Abscheidung von Kohlenstoff kam die im Abschnitt 5.3 beschriebene Furanharz-Methode zum Einsatz. Im Anschluß wurde die Membran nach dem MOCVD-Verfahren mit 19.2 mg Palladium beschichtet. Wegen Problemen beim Einbau in den Reaktor mußte die Länge von 10 cm auf 7 cm gekürzt werden, so daß von einem entsprechend reduzierten Palladiumgehalt von 13.4 mg ausgegangen werden muß. Ein Vergleich der Abbauraten mit und ohne Modifizierung durch Kohlenstoff ist anhand von Abb. 45 möglich. Die Abbildung zeigt auf die Ausgangskonzentration von CCl_4 normierte Konzentrationsprofile von CCl_4 , HCCl_3 und H_2CCl_2 für ein Experiment mit der kohlenstoffmodifizierten Membran bei 24 °C und 1.39 bar H_2 -Druck im direkten Vergleich zu Ergebnissen von Membranen mit unmodifizierten Trägern im PTF-Modus (vgl. Abb. 42).

Die Gegenüberstellung zeigt überraschenderweise nur geringe Unterschiede des normierten Konzentrationsverlaufs, obwohl die Versuchsbedingungen zum Teil deutlich voneinander abweichen (T , H_2 -Druck, Palladiummenge, Durchsatz durch die Membran). Dabei ist der Vergleich dadurch erschwert, daß für die Experimente mit unmodifizierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -basierten Membranen nur wenige Meßpunkte zu Beginn der Reaktion vorliegen.

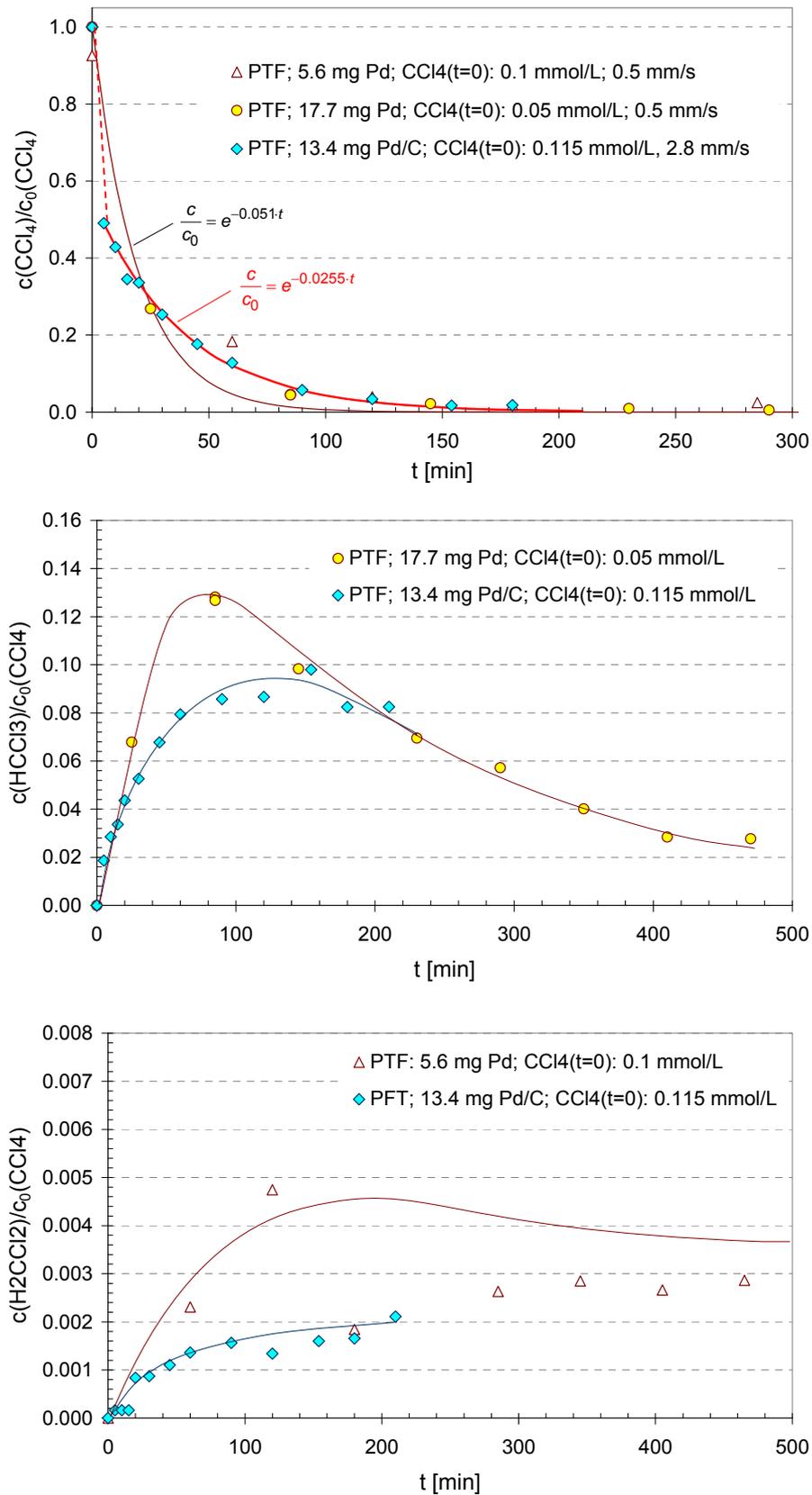


Abb. 45. Abbau von CCl_4 im PTF-Modus an einer kohlenstoffmodifizierten katalytischen Membran (H_2 -Druck 1.39 bar, 24°C). Vergleich mit den Ergebnissen unmodifizierter $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -basierter Membranen. Im oberen Bild ist der flächenbezogene Durchsatz mit angegeben.

Besonders fällt auf, daß der Verlauf der CCl_4 -Konzentration für das Experiment mit der kohlenstoffbeschichteten Membran deutlich von der exponentiellen Charakteristik eines Zeitgesetzes erster Ordnung abweicht. Eine ähnliche Tendenz ist dabei auch für die CCl_4 -Konzentrationsprofile der anderen beiden Experimente festzustellen, allerdings aufgrund der geringeren Datendichte zu Beginn der Reaktion weniger deutlich sichtbar.

Ein Zeitgesetz erster Ordnung ist dann zu erwarten, wenn während der gesamten Versuchsdauer ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration von CCl_4 und dessen Belegungsgrad auf der katalytisch aktiven Palladiumoberfläche unterstellt werden kann und zudem kein Einfluß von Wasserstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt.

Die erste Bedingung kann auf verschiedene Weise erfüllt werden. Falls Adsorption und Desorption schnell sind im Vergleich zur Reaktion auf der Palladiumoberfläche, kann Gleichgewicht zwischen der Oberfläche und der umgebenden wäßrigen Phase angenommen werden. In diesem Fall wird der Zusammenhang zwischen der Konzentration in der wäßrigen Phase und dem Belegungsgrad der Oberfläche durch die Adsorptionsisotherme beschrieben. Unterstellt man, daß die Isotherme mit einer einfachen Langmuir-Beziehung

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

beschrieben werden kann (Voraussetzungen: monomolekulare Belegung der Oberfläche, energetisch gleichwertige Adsorptionsplätze, keine Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle untereinander), so wird klar, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht im Bereich kleiner Konzentrationen/Belegungsgrade durch eine lineare Beziehung annähern läßt. Eine überproportionale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration in der wäßrigen Phase ist durch die Langmuir-Gleichung nicht zu erklären. Im Gegenteil: Bei hohen Belegungsgraden gilt: $Kc \gg 1$ und folglich tendiert θ gegen 1, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit $r = k \cdot \theta$ wird unabhängig von der Konzentration.

Möglich wäre auch, daß die Adsorption im Vergleich zur Oberflächenreaktion langsam und damit geschwindigkeitsbestimmend ist. Da gemäß:

$$r_{ads} = k_{ads}C$$

die Adsorptiongeschwindigkeit linear von der Konzentration abhängt, würde auch in diesem Fall ein Zeitgesetz erster Ordnung resultieren.

Die zweite Bedingung kann überprüft werden, indem die der katalytischen Membran pro Zeiteinheit zugeführte Wasserstoffmenge mit der in der Membran durch Abbau von CCl_4 pro Zeiteinheit umgesetzten Wasserstoffmenge verglichen wird. Die Konzentration von gelöstem Wasserstoff im gesättigten Zustand der wäßrigen Phase unter den experimentellen Bedingungen (H_2 -Druck 1.39 bar, 24 °C) beträgt ca. 1 mmol/L. Der Durchsatz durch die Membran lag bei 320 mL·min⁻¹. Dies ergibt eine Zufuhrgeschwindigkeit von Wasserstoff von 0.32 mmol·min⁻¹. Die maximale Verbrauchsgeschwindigkeit von Wasserstoff läßt sich aus der Anfangssteigung des Konzentrationsprofils von CCl_4 unter Zugrundelegung der Stöchiometrie abschätzen. Für eine vollständige Umsetzung zu Methan und Chlorwasserstoff werden pro Mol CCl_4 4 Mole H_2 benötigt. Man erhält:

$$R_{H_2} = 4 \cdot 0.75L \cdot 0.115 \frac{mmol}{L} \cdot \frac{-0.0102}{min} = -0.035 \frac{mmol}{min}$$

Die maximale Verbrauchsgeschwindigkeit lag somit fast eine Größenordnung unter der Zufuhrgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Damit ist selbst zu Beginn der Reaktion eine Limitierung durch Wasserstoff unwahrscheinlich (auch wenn bei $t = 0$ noch nicht die volle Sättigungskonzentration vorlag). Sättigung vorausgesetzt, hätte der Wasserstoffumsatz pro Durchgang durch die Membran zu Beginn bei maximal 10.9 % gelegen und die Annahme einer über der gesamten Membran konstanten Wasserstoffkonzentration wäre näherungsweise gerechtfertigt. Mit fortschreitender Dauer des Experiments wird eine Wasserstofflimitierung immer unwahrscheinlicher, da die pro Zeiteinheit umgesetzte CCl_4 -Menge geringer wurde und die zu Beginn möglicherweise noch unter der Sättigung gelegene Wasserstoffkonzentration durch die Begasung schnell auf den Sättigungswert erhöht worden wäre.

Eine mögliche Erklärung des CCl_4 -Konzentrationsprofils aus Abb. 45 beruht auf der Annahme, daß sich das System zu Beginn der Reaktion nicht im Gleichgewicht befand. Beim ersten Durchgang durch die Membran wird CCl_4 an der inneren Oberfläche der Membran adsorbiert, solange bis überall bis das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt ist. Dadurch verschwindet zu Beginn ein Teil des CCl_4 „schlagartig“ aus der flüssigen Phase. Die Geschwindigkeit der damit verbundenen Konzentrationsabnahme hängt ab von der Umpumpgeschwindigkeit des Wassers und der Adsorptionskapazität der Membran. Bei einem Durchsatz von $320 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ist das gesamte Flüssigkeitsvolumen nach 140 Sekunden nominell einmal durch die Membran transportiert worden. Die erste Messung erfolgte nach 300 Sekunden. Nach dieser Zeit ist davon auszugehen, daß die innere Oberfläche mit einer so großen CCl_4 -Menge in Berührung kam, daß sie mit den CKW gesättigt ist. Ab diesem Zeitpunkt liegen quasistationäre Bedingungen vor und die zuvor geschilderten Überlegungen bezüglich der Kinetik greifen, so daß der Kurvenverlauf ab dem ersten von $t = 0$ verschiedenen Meßpunkt durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann. Für die Kohlenstoffmodifizierte Membran in Abb. 45 errechnet sich auf diese Weise ein Zahlenwert der pseudohomogenen Geschwindigkeitskonstante des CCl_4 -Abbaus von 0.0255 min^{-1} . Dies ergibt eine auf die Palladiummenge pro Flüssigkeitsvolumen bezogene Geschwindigkeitskonstante von $1.42 \text{ L} \cdot \text{g}_{Pd}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die Konzentrationsprofile des Zwischenproduktes $HCCl_3$ und des Nebenproduktes H_2CCl_2 stimmen tendenziell mit den Profilen überein, die für unmodifizierte katalytische Membranen auf Basis $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erhalten wurden. Die Unterschiede betreffen das bei reinen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägern stärker ausgeprägte Maximum von $HCCl_3$ und ansatzweise auch für H_2CCl_2 . Als mögliche Erklärung wird eine Adsorption der CKW an dem in der Membran vorhandenen Kohlenstoff vermutet, die zu einem verzögerten Erscheinen in der wäßrigen Phase führt. Die Frage der Adsorption von CCl_4 und $HCCl_3$ wird im folgenden Abschnitt 8.2 noch gesondert aufgegriffen. Insgesamt ergaben die Versuche mit kohlenstoffmodifizierten Trägern keine Hinweise auf deutliche Vorteile kohlenstoffbeschichteter Träger. Da mit der Kohlenstoffbeschichtung ein erheblicher Präparationsaufwand verbunden ist, wurde für alle weiteren Untersuchungen auf Träger aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zurückgegriffen. Dieses ist auch im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Membranmodulen eindeutig die bevorzugte Materialvariante.

8.2 Adsorption der CKW an kohlenstoffbeschichteten Membranen

Mangels klarer Vorteile der Kohlenstoffmodifizierung gegenüber gewöhnlichen Trägern aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden entgegen der ursprünglichen Absicht keine systematischen Untersuchungen zur zyklischen Adsorption und Reduktion/Regeneration durchgeführt. Untersucht wurde lediglich die Adsorption von CCl_4 und HCCl_3 an kohlenstoffbeschichteten Membranen, um die Interpretation der in Abb. 45 vorgestellten Ergebnisse beim Abbau von CCl_4 an einer solchen Membran zu unterstützen.

Eingesetzt wurden hierfür zwei Membranen, die ebenfalls nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Furanharz-Methode hergestellt wurden. Eine hiervon (F432_068) enthielt neben 0.79 Gew.-% Kohlenstoff (TOC-Messung, entspricht ca. 90 mg C) auch 14.8 mg Palladium, die andere (F432_069) enthielt 0.94 Gew.-% Kohlenstoff (TOC-Messung, entspricht ca. 108 mg C) und war nicht mit Palladium beschichtet worden. Beide Membranen wurden pulverisiert und daraufhin jeweils etwa 0.5 g des Pulvers bei Raumtemperatur (25 °C) mit 5 mL einer Lösung von $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CCl_4 oder HCCl_3 versetzt. Nach 1 Stunde wurden die Proben mit n-Heptan ausgeschüttelt und die Restkonzentration der CKW in der Lösung bestimmt. Es ergaben sich die in Tabelle 5 zusammengefaßten Werte.

Tabelle 5. Ergebnisse zur Adsorption von CCl_4 und HCCl_3 an pulverisierten kohlenstoffbeschichteten Membranen.

Membran	F432_068 (90 mg C, 14.8 mg Pd)			F432_069 (108 mg C)		
	Konzentration [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	Beladung [%]	K_i [$\% \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$]	Konzentration [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	Beladung [%]	K_i [$\% \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$]
CCl_4	0.61	0.082	0.134	0.45	0.098	0.218
HCCl_3	0.44	0.13	0.296	0.47	0.096	0.204

Die Masse der 7 cm langen kohlenstoffbeschichteten Membran aus Abb. 45 beträgt ca. 8 g. Nimmt man vereinfachend eine Beladung von $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bei einer CKW-Konzentration von $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ an, und unterstellt weiterhin einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration in der wäßrigen Phase und der Beladung gemäß:

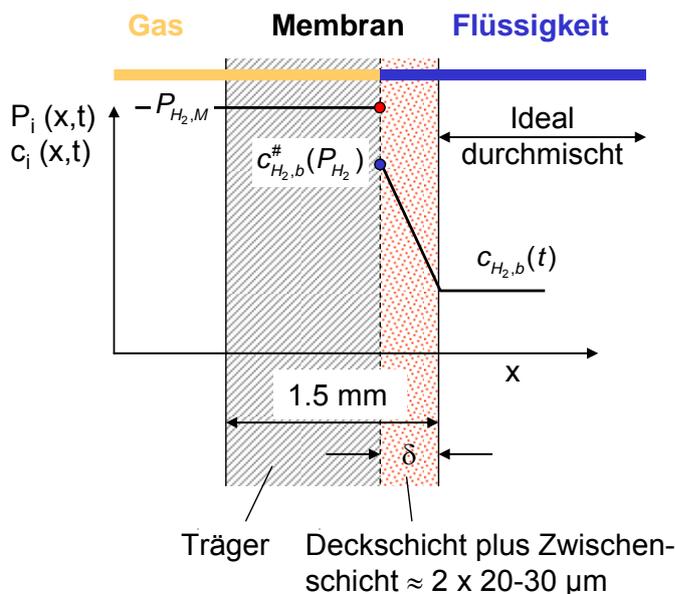
$$\frac{m_{i,ads}}{m} \times 100\% = K_i \cdot c_i$$

so errechnet sich eine Adsorptionskonstante von $0.2 \text{ \%}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, und daraus mit der Konzentration von CCl_4 am ersten von $t = 0$ verschiedenen Meßpunkt in Abb. 45 ($8.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) eine Adsorptionskapazität von 13.9 mg. Dies übertrifft sogar noch die insgesamt bei diesem Versuch vorgelegte Menge an CCl_4 ($0.75 \text{ L} \times 17.66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} = 13.3 \text{ mg}$). Auch wenn die Abschätzung mit großen Unsicherheiten verbunden ist, vor allem weil die Adsorptionsisotherme bei höheren Beladungen nicht mehr linear verlaufen wird und die Kohlenstoffmenge von Membran zu Membran schwanken kann, so wird dennoch deutlich, daß eine beträchtliche Menge an CKW durch Adsorption an den Träger gebunden werden kann. Somit erscheint diese Interpretation der Konzentrationsverläufe in Abb. 45 plausibel. Dennoch erfolgte die Umsetzung der CKW anscheinend nicht schneller. Die höhere Beladung der Trägeroberfläche mit den CKW wirkt sich demnach nicht in merklichem Umfang positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

8.3 Stoffübergang Gas/Flüssigkeit im katalytischen Diffusor

Für den Betrieb der katalytischen Membranen im CD-Modus ist die Geschwindigkeit des Stoffübergangs vom Gas in die wäßrige Phase innerhalb der porösen Membran von entscheidender Bedeutung. Die Stoffübergangsgeschwindigkeit hängt u.a. von der Position der Phasengrenzfläche in der Membran ab, weil dadurch die Dicke der durch Diffusion zu überwindenden stagnierenden Flüssigkeitsschicht in den Poren bestimmt wird. Weiterhin stellt sich die Frage nach der Sättigungskonzentration in der Flüssigkeit direkt an der Phasengrenzfläche.

Unter Zuhilfenahme des Zweifilmmodells für den Gas/Flüssig-Stoffübergang wurde diese Problematik anhand von Stoffübergangsmessungen ohne gleichzeitig ablaufende chemische Reaktion untersucht. Hierzu wurde der Verlauf der Wasserstoffkonzentration in der wäßrigen Phase im Reaktor mit Hilfe des Wasserstoffsensors als Funktion der Zeit gemessen, wobei der Wasserstoffeintrag über eine in die Flüssigkeit eingetauchte Membran erfolgte, auf deren Innenseite während der gesamten Zeit ein bestimmter Wasserstoffdruck aufrechterhalten wurde. Hierzu wurden Membranen verwendet, bei denen kein Gaseintrag in die Flüssigkeit in Form von Blasen beobachtet wurde. Ausgewertet wurde nur die Anfangssteigung der erhaltenen Konzentrationsverläufe, da bei höheren Konzentrationen der Stoffübergang in die Reaktor-Gasphase zunehmend an Bedeutung gewinnt. Bei Kenntnis der Sättigungskonzentration an der Phasengrenze kann durch eine Massenbilanz für Wasserstoff der volumetrische Stoffaustauschkoeffizient $\beta \cdot a$ direkt aus der Steigung des Konzentrationsverlaufes bestimmt werden. Die Größe der spezifischen Phasengrenzfläche a läßt sich aus der Membrangeometrie und der Porosität sowie dem Flüssigkeitsvolumen im Reaktor zumindest abschätzen, so daß bei bekanntem Diffusionskoeffizienten unter Zugrundelegung des Zweifilmmodells aus Stoffübergangsmessungen die Dicke der flüssigkeitsgefüllten Grenzschicht, und damit die Position der Phasengrenzfläche in der Membran bestimmt werden kann. Der Zusammenhang ist in Abb. 46 erläutert.



Stoffmengenbilanz für H_2 :

$$V_L \cdot \frac{dc_{H_2,b}}{dt} = A \cdot \beta \cdot (c_{H_2}^{\#} - c_{H_2,b})$$

$$\frac{dc_{H_2,b}}{dt} = a \cdot \beta \cdot (c_{H_2}^{\#} - c_{H_2,b})$$

$$\text{wobei: } a \approx \frac{d_T \pi L_T \cdot \varepsilon}{V_R} \approx 1 \text{ m}^{-1}$$

Bestimmung von δ (Filmmodell):

$$\beta_i = \frac{D_i}{\delta} \rightarrow \delta = \frac{D_i}{\beta_i}$$

Abb. 46. Zur Bestimmung der Flüssigkeitsschichtdicke aus dem Verlauf $c(H_2) = f(t)$ bei Sättigung der Flüssigkeit durch eine asymmetrische Membran ohne Reaktion.

Die Ergebnisse einer Reihe solcher Messungen mit verschiedenen asymmetrischen Membranen gleichen Typs ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Porendurchmesser 100 nm) sind in Abb. 47 zusammengefaßt. Es zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den einzelnen Membranen. Die erhaltenen volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten für eine einzelne 10 cm lange Membran in 1 Liter Flüssigkeitsvolumen liegen im Bereich von $5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Bei der Interpretation dieser Zahlenwerte ist die geringe Membranfläche pro Flüssigkeitsvolumen zu berücksichtigen (ca. $2\text{-}3 \text{ m}^{-1}$). Diese ist dem verwendeten, primär für kinetische Untersuchungen konzipierten Laborreaktor geschuldet. Bei realistischen Membranmodulen ist mit um den Faktor 50-100 höheren Werten zu rechnen ($\beta \cdot a \approx 0.005\text{-}0.02 \text{ s}^{-1}$).

Die aus den Messungen erhaltene Dicke der Grenzschicht beträgt in dem für Membranen mit 100 nm Porendurchmesser und Wasser als Flüssigkeit relevanten Bereich der Druckdifferenz zwischen Gas- und Flüssigkeitsseite von 4-6 bar etwa $40\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$ und stimmt somit gut mit der Dicke der Reaktionsschicht (Deckschicht plus Zwischenschicht) überein.

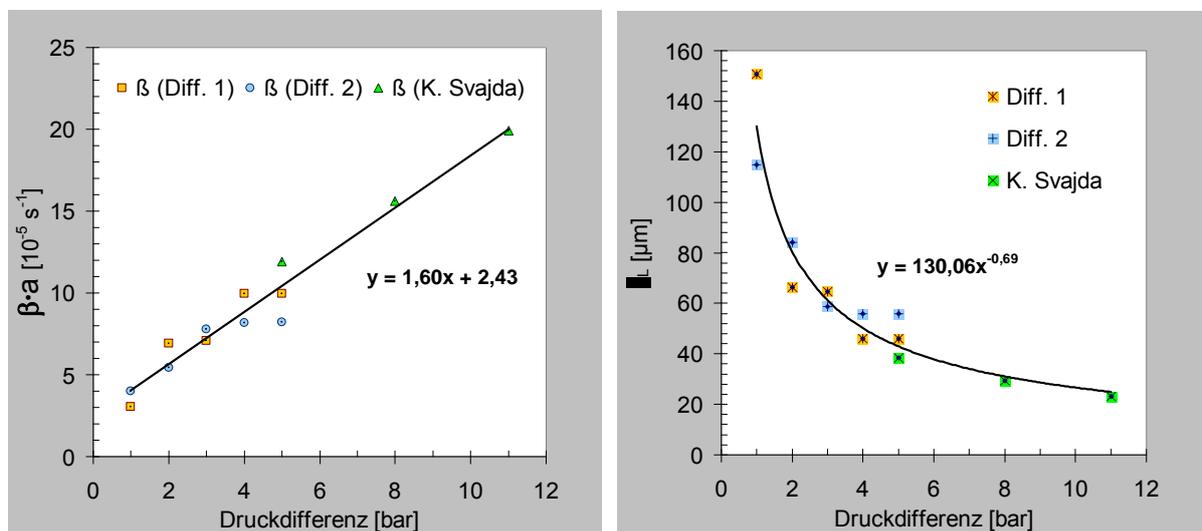


Abb. 47. Volumetrischer Stoffübergangskoeffizient $\beta \cdot a$ für Wasserstoff/Wasser im katalytischen Diffusor und daraus berechnete Flüssigkeitsschichtdicke δ_L in Abhängigkeit des Differenzdrucks über der Membran.

Der beschriebenen Auswertung liegt die Annahme zugrunde, daß die Wasserstoffkonzentration unmittelbar an der Phasengrenze in der Membran durch die Sättigungskonzentration bei dem auf der Gasseite herrschenden Wasserstoffdruck und nicht durch die Sättigungskonzentration bei dem niedrigeren Druck der Flüssigkeit bestimmt wird. Daß dies zutreffend ist, wurde ebenfalls durch Stoffübergangsmessungen nachgewiesen. Hierzu wurde im Inneren der Membran ein konstanter Gesamtdruck eingestellt und auf der Flüssigkeitsseite Atmosphärendruck, so daß der Differenzdruck über der Membran unverändert blieb und mit ihm die Dicke der flüssigkeitsgefüllten Schicht in den Poren. Unter diesen Bedingungen wurde der Wasserstoffpartialdruck in aufeinander folgenden Messungen zum Stoffübergang ausgehend von Werten unter Atmosphärendruck auf Werte über Atmosphärendruck angehoben und der sich jeweils einstellende Konzentrationsanstieg pro Zeiteinheit von Wasserstoff in der wäßrigen Phase gemessen. Wäre für den Stoffübergang nun die Sättigungskonzentration bei Flüssigkeitsdruck entscheidend, so dürfte die Anfangssteigung des Konzentra-

tionsprofils von Wasserstoff in der wäßrigen Phase für Wasserstoffpartialdrücke über Atmosphärendruck nicht weiter steigen. Tatsächlich wurde jedoch eine beschleunigte Sättigung beobachtet, was darauf hindeutet, daß es zu einer Übersättigung der flüssigen Phase in den Poren kommt.

8.4 Versuche im PTF-Betrieb im Kapillarmodul

Angesichts der höheren Aktivität, der einfacheren Präparation und aufgrund der Tatsache, daß damit keine Probleme mit der zum Teil mangelhaften Qualität der Membran-Deckschichten bei asymmetrischen Membranen verbunden sind, wurde für die zweite Phase der Untersuchungen letztlich das PTF-Konzept mit symmetrischen Membranträgern gewählt. Materialeitig fiel die Entscheidung auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Träger, da die alternativen ZrO_2 und TiO_2 sowie die Kohlenstoffbeschichtung keine eindeutigen Vorteile bezüglich der Aktivität erkennen ließen und diese Materialien weniger verbreitet bzw. teurer sind. Aus Zeitgründen blieben die Untersuchungen auf Palladium als alleinige Aktivkomponente beschränkt. Als Modulkonzept wurden Einzelkapillaren in einem Edelstahlgehäuse favorisiert, da dies heute die kostengünstigste Variante darstellt und sich die Ergebnisse relativ leicht auf größere Kapillarenbündel übertragen lassen sollten.

In dem mit 7 Kapillaren bestückten, in Abb. 11 gezeigten Edelstahlmodul wurde zunächst der Abbau der Chlormethane untersucht. Der Palladiumgehalt pro Kapillare schwankte zwischen 1.6 und 2.0 mg. Zusammen betrug die Palladiummenge 12.6 mg. Die Porengröße lag bei 3 μm . Die Versuche wurden wiederum ohne Vorsättigung der wäßrigen Phase und mit vollentsalztem Wasser durchgeführt. Allerdings wurde vor dem Einschalten der Wasserstoffzufuhr die Lösung für einen Dauer von ca. 20 Minuten im Kreislauf gepumpt, um eine mögliche adsorptionsbedingte Konzentrationsänderung zu Beginn der Reaktion auszuschalten.

Die Dehalogenierung von Chloroform wurde bei 19-21 °C, einem Wasserstoffdruck von 1.05-1.10 bar und bei Umpumpgeschwindigkeiten von 200-400 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ untersucht. Bezogen auf den mittleren Durchmesser der Kapillaren entspricht diese Umpumprate einer Fließgeschwindigkeit von 0.25-0.5 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (pseudo-homogene Betrachtung), die damit in einem ähnlichen Bereich lag wie bei den Experimenten mit Einkanalrohren. Abb. 48 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der Messung bei 400 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Für die Auswertung wurde dasselbe einfache Parallelreaktionsschema zugrundegelegt wie im Falle der Experimente in CD-Modus. Chloroform wurde bei dem in Abb. 48 gezeigten Experiment etwa mit der dreifachen Geschwindigkeit abgebaut wie an der im CD-Modus betriebenen asymmetrischen Membran aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Tabelle 4. Die auf die Palladiummenge bezogene Geschwindigkeitskonstante ist wegen des geringeren Palladiumgehalts und des größeren Flüssigkeitsvolumens um den Faktor 5 höher. Als chloriertes Nebenprodukt wurde Dichlormethan detektiert, wobei dessen Bildungsgeschwindigkeit knapp doppelt so hoch war als im CD-Modus; die Selektivität zu H_2CCl_2 betrug 2-3 %. Tabelle 6 zeigt die aus den beiden Experimenten mit verschiedener Umpumpgeschwindigkeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Diese unterscheiden sich nur unwesentlich. Man kann demzufolge davon ausgehen, daß sie nicht mehr durch Stofftransporteinflüsse verfälscht sind, sondern die intrinsische Kinetik charakterisieren.

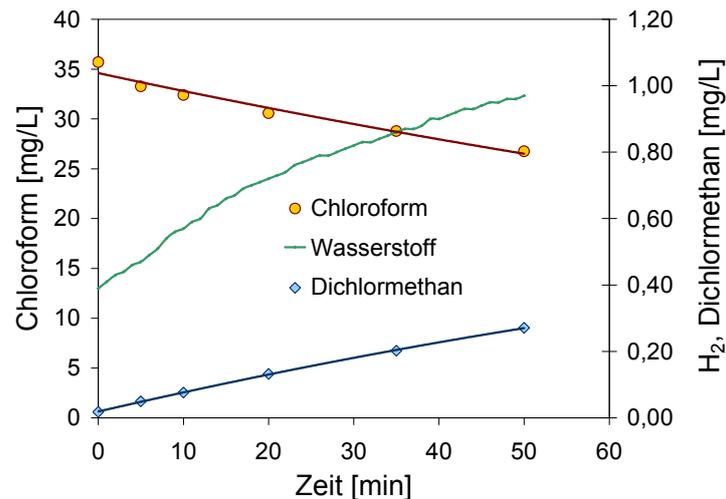


Abb. 48. Abbau von HCCl_3 im Kapillarmodul im PTF-Modus (20-21 °C, H_2 -Druck 1.06 bar, Durchsatz $400 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Tabelle 6. Kinetische Ergebnisse der Versuche zum Abbau von HCCl_3 im Kapillarmodul (7 Kapillaren mit insgesamt 12.6 mg Pd , Porendurchmesser $3 \mu\text{m}$).

p_s [bar]	T [°C]	Fluß [$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$]	$k_{1,\text{eff}}$ [min^{-1}]	$k_{2,\text{eff}}$ [min^{-1}]	$k_{1,\text{eff,Pd}}$ [$\text{min}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$]
1.09	20	200	0.0053	$13.8\cdot 10^{-5}$	0.421
1.06	19	400	0.0053	$12.3\cdot 10^{-5}$	0.421

Anders stellte sich die Situation bei der Dehalogenierung von CCl_4 dar, für die dieselben Kapillaren eingesetzt wurden. Auch diese Versuche wurden ohne Vorsättigung und mit vollentsalztem Wasser bei einer ähnlichen Temperatur von 18-19 °C durchgeführt. Wieder wurde die CKW-Lösung vor Einschalten der Wasserstoffzufuhr durch den Membranmodul gepumpt, um adsorptionsbedingte Konzentrationsänderungen zu Beginn der Reaktion zu vermeiden. Die Konzentrationsverläufe in der wässrigen Phase für das Experiment mit der geringeren Umpumpgeschwindigkeit sind in Abb. 49 gezeigt. Es fällt zunächst auf, daß die Wasserstoffkonzentration langsamer steigt und insgesamt niedriger ist als bei den Versuchen zur Reduktion von HCCl_3 , obwohl beide mit der gleichen Rührerdrehzahl, d.h. vergleichbarer Geschwindigkeit des Wasserstoffeintrags in die wässrige Phase durchgeführt wurden. Dies ist die Konsequenz des höheren Wasserstoffverbrauchs durch den erheblich schnelleren Abbau von CCl_4 . Weiterhin ist zu erkennen, daß die Konzentrationsabnahme von CCl_4 über einen weiten Bereich linear erfolgt, während die Konzentration von HCCl_3 exponentiell steigt. H_2CCl_2 wurde nur in Spuren beobachtet; die maximale Konzentration lag bei knapp $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Der lineare Konzentrationsverlauf von CCl_4 ist vermutlich auf den begrenzenden Einfluß der Wasserstoffzufuhr mit dem umgepumpten Wasser zurückzuführen. Zu Beginn der Reaktion betrug die Wasserstoffkonzentration im Wasser etwa $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Bei einer Um-

pumpgeschwindigkeit von $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ resultierte daraus eine Dosierate von Wasserstoff von ca. $0.02 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$. Nach etwa 60 Minuten war die Wasserstoffkonzentration auf ca. $0.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ angewachsen, so daß etwa $0.055 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ Wasserstoff in den Membranmodul dosiert wurden.

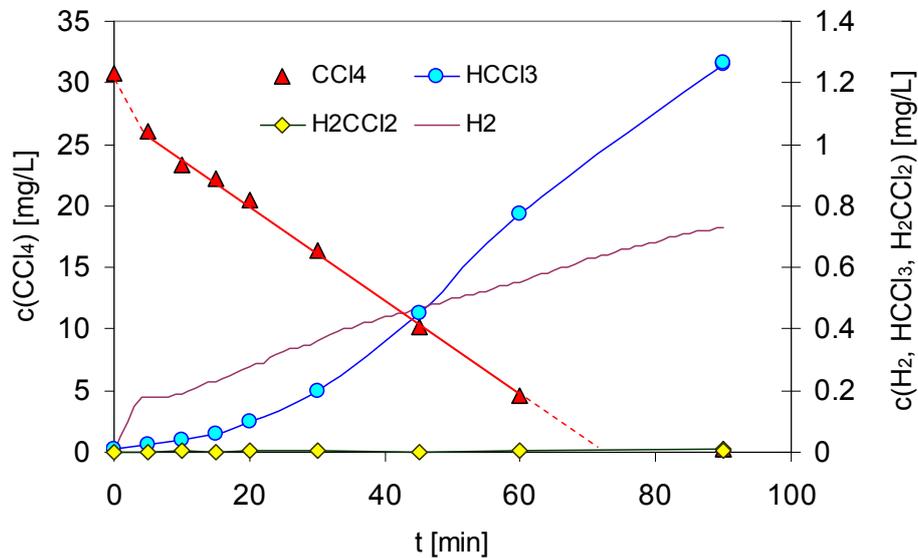


Abb. 49. Abbau von CCl_4 im Kapillarmodul im PTF-Modus ($18 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 -Druck 1.09 bar , Durchsatz $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Aus dem linearen Konzentrationsabfall von CCl_4 im mittleren Teil der Kurve und dem stöchiometrischen Wasserstoffverbrauch der Reaktion (4 Mol H_2 pro Mol CCl_4) ergibt sich eine Wasserstoff-Verbrauchsgeschwindigkeit von $0.012 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$. Zu Beginn der Reaktion beträgt nach dieser Abschätzung der Wasserstoffumsatz beim Durchgang durch die Membran etwa 60% . Hiermit ist ein signifikanter Rückgang der Wasserstoffkonzentration über die Membrandicke verbunden, der die effektive Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt. Die Wasserstoffkonzentration in der wäßrigen Phase im Reaktor war unter diesen Bedingungen nicht größer als die von CCl_4 und nahm zudem in der Membran auf weniger als die Hälfte ab. Nach 60 Minuten, bei einer inzwischen höheren Wasserstoffkonzentration von $0.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, beträgt der erwartete Wasserstoffumsatz beim Durchtritt durch die Membran nur noch etwa 22% , und Wasserstoff lag hier in deutlichem Überschuß gegenüber CCl_4 vor. Als Konsequenz der höheren Wasserstoffkonzentration ergibt sich trotz zurückgehender Konzentration von CCl_4 eine nur wenig verringerte Abbaurate.

Da aus dem linearen Konzentrationsverlauf von CCl_4 keine eindeutige Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung bestimmt werden kann, wurde für Vergleichszwecke gemäß

$$k_{\text{eff}}(c) \approx \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

ein Bereich von $0.015 - 0.085 \text{ min}^{-1}$ für die pseudohomogene Geschwindigkeitskonstante des CCl_4 -Abbaus ermittelt. Bezogen auf die Palladiummenge entspricht dies dem Wertebereich von $1.2 - 6.8 \text{ L}\cdot\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Die zu Beginn exponentiell ansteigende Konzentration von Chloroform ist vermutlich ebenfalls auf den Einfluß der sich ändernden Wasserstoffkonzentration zurückzuführen. Bei zeitlich und örtlich konstanter Wasserstoffkonzentration würde ein Verlauf entsprechend Abb. 45 (Mitte) erwartet. Die effektive pseudohomogene Geschwindigkeitskonstante (erster Ordnung) für die Bildung von HCCl_3 aus CCl_4 kann aus der Steigung des Konzentrationsprofils z.B. bei $t = 30$ min und der dort vorliegenden Konzentration von CCl_4 näherungsweise bestimmt werden. Es ergibt sich ein Zahlenwert von $k_{0,\text{eff}} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Setzt man diesen Wert ins Verhältnis zur Geschwindigkeitskonstante $k_{1,\text{eff}}$ so erhält man einen Schätzwert für die differentielle Selektivität zu HCCl_3 , der zwischen 1.6 % und 9.3 % variiert.

Wie für den Abbau von HCCl_3 wurde ein weiteres Experiment zum Abbau von CCl_4 mit verdoppeltem Durchsatz von $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ durch die Membran durchgeführt. Die Konzentrationsprofile sind in Abb. 50 dargestellt. Wieder zeigt der Vergleich der abgeschätzten Zufuhr- und Verbrauchsgeschwindigkeit von Wasserstoff zu Beginn der Reaktion und hier nach etwa 30 Minuten, daß zu Beginn ein signifikanter Teil des gelösten Wasserstoffes beim Durchtritt durch die Membran umgesetzt worden sein muß. Hierfür spricht auch der sehr langsame Anstieg der Wasserstoffkonzentration. Und wieder kann das Konzentrationsprofil von CCl_4 nicht durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden, auch wenn hier keine Linearität wie in Abb. 49 vorliegt, sondern ein gekrümmter Verlauf, der einer gebrochenen Reaktionsordnung zwischen 0 und 1 entspricht. Ein solcher Kurvenverlauf könnte auch durch ein hyperbolisches Geschwindigkeitsgesetz, z.B. bedingt durch den Einfluß der Adsorption (Langmuir-Isotherme), hervorgerufen werden. Die punktweise Abschätzung einer effektiven Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung nach der gleichen Vorgehensweise liefert hier einen Bereich von $0.043 - 0.12 \text{ min}^{-1}$ bzw. $3.4 - 9.5 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

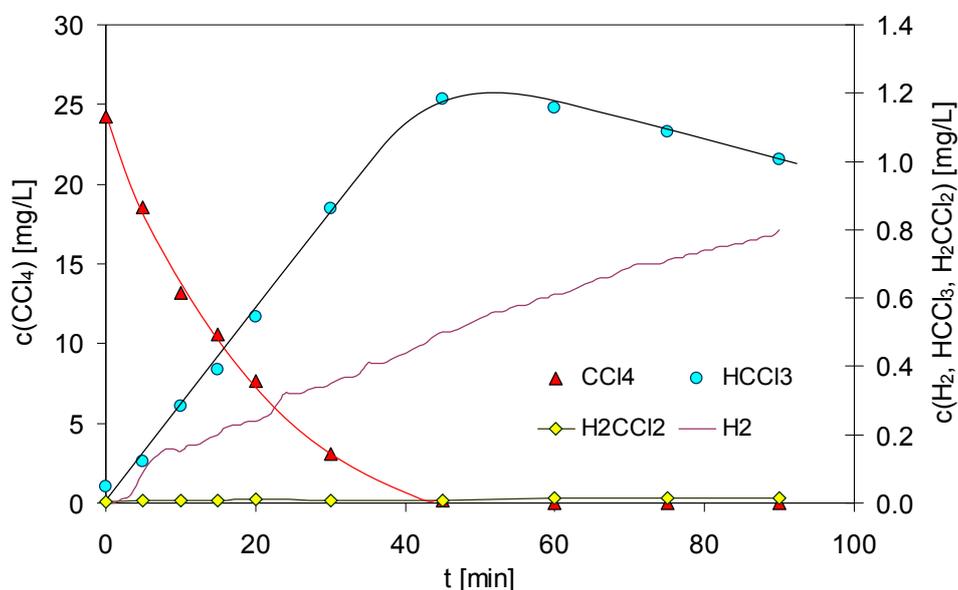


Abb. 50. Abbau von CCl_4 im Kapillarmodul im PTF-Modus ($19 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 -Druck 1.07 bar, Durchsatz $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).

Der Konzentrationsverlauf für Chloroform läßt in diesem Fall ein Maximum erkennen. Solange CCl_4 vorhanden ist, wird ein Anstieg der Konzentration von HCCl_3 beobachtet, da

seine Bildungsgeschwindigkeit aus CCl_4 offenbar größer ist als seine Verbrauchsgeschwindigkeit. Mit dem Verschwinden von CCl_4 kommt jedoch auch die Bildung von Chloroform zum Erliegen und es wird im Weiteren nur noch abgebaut. Die Geschwindigkeitskonstante der HCCl_3 -Bildung kann aus der Anfangssteigung des Konzentrationsprofils und der Anfangskonzentration von CCl_4 abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein Wert von $k_{0,\text{eff}} = 1.59 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, der ähnlich liegt wie bei dem zuvor beschriebenen Experiment. Die differentielle Selektivität zu HCCl_3 schwankt hier zwischen 1.3 und 3.7 %. Aus dem Abfall der Konzentration von Chloroform gegen Ende des Experiments ergibt sich schließlich ein Schätzwert für die Geschwindigkeitskonstante des Chloroformabbaus von $k_{1,\text{eff}} = 5.04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Der Vergleich mit Tabelle 6 zeigt, daß dieser Wert recht gut mit den Ergebnissen der Experimente mit HCCl_3 als Ausgangsstoff übereinstimmt.

Tabelle 7 faßt die kinetischen Ergebnisse der beiden Experimente zum Abbau von CCl_4 zusammen. Eine detaillierte kinetische Analyse unterblieb, da diese eine größere Zahl von Messungen erfordern würde.

Tabelle 7. Kinetische Ergebnisse der Versuche zum Abbau von CCl_4 im Kapillarmodul (7 Kapillaren mit insgesamt 12.6 mg Pd, Porendurchmesser 3 μm).

p_s [bar]	T [°C]	Fluß [mL·min ⁻¹]	k_{eff} [min ⁻¹]	$k_{0,\text{eff}}$ [min ⁻¹]	$k_{\text{eff,Pd}}$ [min ⁻¹ ·L·g _{Pd} ⁻¹]	Zufuhr t = 0; t = 30/60 min [mmol·min ⁻¹]	Verbrauch t = 0 [mmol·min ⁻¹]
1.09	18	200	0.015 - 0.085	$1.40 \cdot 10^{-3}$	1.2 - 6.8	H ₂ : 0.02; 0.055 CCl ₄ : 0.04; 0.006	H ₂ : 0.012 CCl ₄ : 0.003
1.07	19	400	0.043 - 0.12	$1.53 \cdot 10^{-3}$	3.4 - 9.5	H ₂ : 0.029; 0.16 CCl ₄ : 0.063; 0.0071	H ₂ : 0.030 CCl ₄ : 0.0075

Auch der Abbau der Chlorethene wurde im Kapillarmodul untersucht. Dabei kamen erneut dieselben 7 Kapillaren und ähnliche Versuchsbedingungen zum Einsatz (15-25 °C, vollentsalztes Wasser, H₂-Druck 1-4 bar). In diesem Fall wurden auch Experimente mit Vorsättigung der wäßrigen Phase durchgeführt. Tetrachlorethen (PCE), Trichlorethen (TCE) und eine 1:1-Mischung aus cis- und trans-1,2-Dichlorethen (DCE) wurden als Ausgangsstoffe eingesetzt.

Die Konzentrationsverläufe in der wäßrigen Phase beim Abbau von PCE zeigen TCE als chloriertes Zwischenprodukt. DCE oder Vinylchlorid (VC) konnten nicht nachgewiesen werden. In der Gasphase wurde Ethan als Hauptprodukt sowie auch Spuren ausgestrippter CKW detektiert. Abb. 51 gibt ein Beispiel für die Konzentrationsprofile in der wäßrigen Phase. Man erkennt, wie schon bei der reduktiven Dehalogenierung von CCl_4 , einen annähernd linearen Konzentrationsrückgang mit der Zeit. Zu Beginn wurde bei manchen Versuchen ein etwas langsamerer Verlauf der Reaktion beobachtet, der sich auf einen Mangel an Wasserstoff zurückführen läßt. Für das in Abb. 51 gezeigte Beispiel ergibt eine Abschätzung der während der ersten 20 Minuten im Mittel pro Zeiteinheit zugeführten Wasserstoffmenge einen Wert von 0.080 mmol·min⁻¹. Aus dem Konzentrationsverlauf von PCE erhält man einen Wasserstoffverbrauch von 0.020 mmol·min⁻¹. Beim Durchgang durch die Membran wurden somit etwa 25 % des zugeführten Wasserstoffs umgesetzt. Das Konzentrationsniveau für Wasserstoff lag bei 0.2-0.25 mmol·L⁻¹, die PCE-Konzentration unter 0.08 mmol·L⁻¹, so daß mit Ausnahme der ersten Minuten ein ausreichender Überschuß von Wasserstoff vorgelegen

haben sollte. Berechnet man aus der Abbaurrate und den ersten drei gemessenen Konzentrationen von PCE wieder Anhaltswerte für eine effektive Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung, so ergeben sich Zahlenwerte im Bereich von $k_{\text{eff}} = 0.06 - 0.14 \text{ min}^{-1}$. Zwei weitere Experimente unter ähnlichen Bedingungen (H_2 -Druck 1.07 bar, 19-20 °C, Durchsatz 436 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) brachten ähnliche Ergebnisse ($k_{\text{eff}} = 0.06 - 0.11 \text{ min}^{-1}$ bzw. $0.08 - 0.46 \text{ min}^{-1}$).

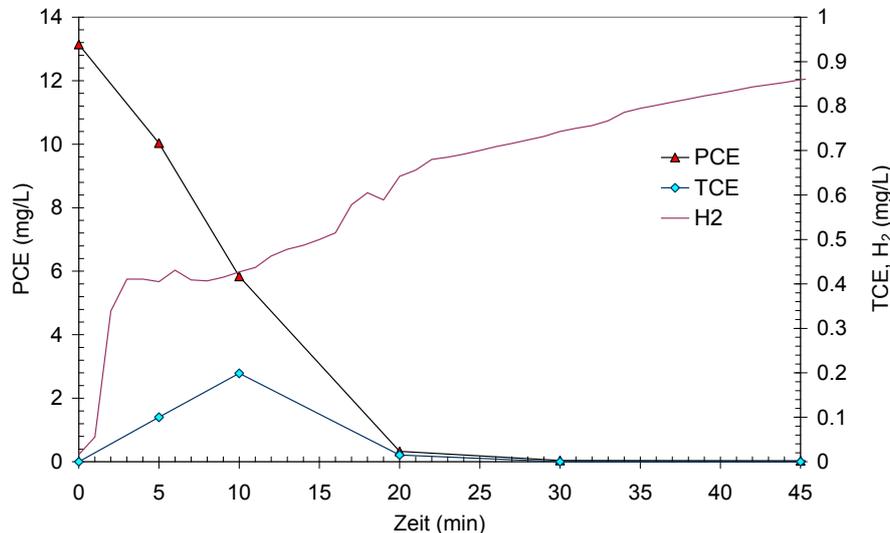


Abb. 51. Abbau von PCE im Kapillarmodul im PTF-Modus (19 °C, H_2 -Druck 1.07 bar, Durchsatz 373 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Die Konzentrationsverläufe für TCE zeigten in allen Fällen klar ausgeprägte Maxima, deren Höhe bei 1.2-1.5 % der Anfangskonzentration von PCE lag. Die geringe Menge an TCE und die Tatsache, daß bei Vollumsatz des PCE auch kein TCE mehr detektiert wurde, deuten auf eine schnelle Umsetzung von TCE hin.

Um das Ausmaß einer möglichen Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine geringe Wasserstoffkonzentration in der wäßrigen Phase zu Beginn zu untersuchen, wurde einer der Versuche mit TCE als Ausgangsstoff mit Vorsättigung durchgeführt. Hierbei wurde das mit CKW versetzte, vollentsalzte Wasser ohne Durchströmung des Membranmoduls zunächst im Reaktor bis zur Sättigung mit Wasserstoff beaufschlagt. Erst dann wurde die Umwälzpumpe eingeschaltet, wodurch die Reaktion gestartet wird. Die Ergebnisse dieses Versuches sowie eines Vergleichsversuches zur Dehalogenierung von TCE ohne Vorsättigung sind in Abb. 52 vorgestellt. Die geringere Anfangskonzentration von TCE im Experiment mit Vorsättigung ist dabei überwiegend auf ein Ausstrippen von TCE während der Vorsättigung mit Wasserstoff zurückzuführen. Dies wird aus dem gestrichelten Kurvenverlauf vor dem Startzeitpunkt der Reaktion deutlich. Aus dem Verlauf der Wasserstoffkonzentration geht der kurz nach $t = 0$ einsetzende Wasserstoffverbrauch der Reaktion klar hervor. Trotz weiter laufender Begasung im Sättiger fällt die Wasserstoffkonzentration innerhalb weniger Minuten fast bis auf die Hälfte ab, bevor sie sich im weiteren Verlauf des Experiments langsam wieder erholt.

Auch bei den Versuchen mit TCE konnten weder DCE noch VC als Produkte nachgewiesen werden. Die Konzentrationsprofile zeigen das gewohnte Erscheinungsbild; durch einen Ansatz erster Ordnung lassen sich die Daten nicht mit befriedigender Genauigkeit beschreiben. Mit einem hyperbolischen Ansatz von Typ

$$r = k \frac{Kc}{1 + Kc}$$

gelingt die Anpassung der TCE-Konzentrationsprofile jedoch problemlos (vgl. Abb. 52). Für einen durch gemeinsame Anpassung beider Kurven fixierten Schätzwert der Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_{TCE} von $1.75 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ erhält man für den Verlauf mit Vorsättigung eine pseudo-homogene Geschwindigkeitskonstante von $0.0030 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, für den Verlauf ohne Vorsättigung dagegen einen Wert von $0.0023 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Differenz lässt sich auf die höhere Wasserstoffkonzentration zu Beginn der Reaktion zurückführen.

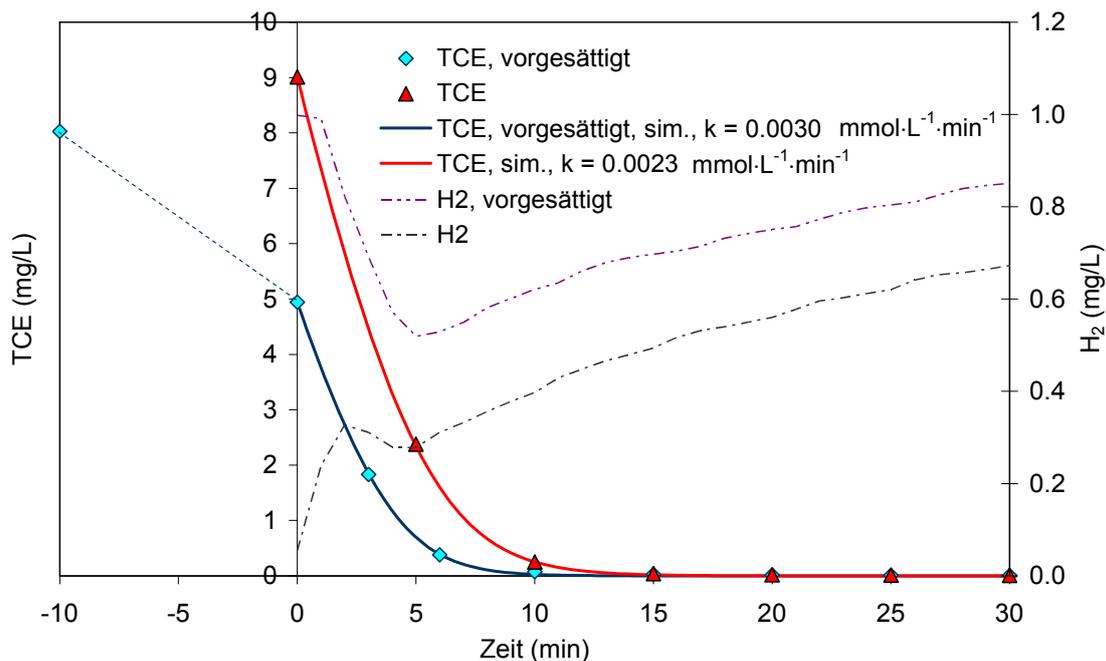


Abb. 52. Abbau von TCE im Kapillarmodul im PTF-Modus (mit und ohne Vorsättigung der wäßrigen Phase im Reaktor mit Wasserstoff, 18/19 °C, H_2 -Druck 1.06/1.05 bar, Durchsatz 436/410 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Der Effekt des Wasserstoffdruckes auf den Reaktionsverlauf wurde ebenfalls untersucht. Hierzu sind in Abb. 53 entsprechende Konzentrationsprofile für PCE und Wasserstoff aus zwei Versuchen zum Abbau von PCE in vollentsalztem Wasser, einmal ohne Vorsättigung bei einem H_2 -Druck von 1.07 bar (vgl. Abb. 51), und einmal mit Vorsättigung bei einem H_2 -Druck von 3.9 bar, gegenübergestellt. Die Meßdaten wurden mit dem hyperbolischen Geschwindigkeitsansatz ausgewertet, wobei die Adsorptionsgleichgewichtskonstante für TCE unverändert beibehalten werden konnte. Es zeigte sich eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante etwa um den Faktor 2. Da der Druck näherungsweise um den Faktor 4 erhöht worden war, und die Wasserstoffkonzentration in der Lösung gemäß dem Henry'schen Gesetz linear vom Druck abhängen sollte, deutet dies auf eine häufig beobachtete Wurzel-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffdruck (dissoziative Adsorption) gemäß

$$r \propto \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad \text{bzw.} \quad r \propto \sqrt{c_{\text{H}_2, \text{aq.}}}$$

hin, auch wenn sich nach Abb. 53 der Konzentrationsunterschied von Wasserstoff in der wässrigen Phase bei den beiden Experimenten um den Faktor 5 unterscheidet. Möglicherweise liegt dies an einer Drift des Sensors, der in relativ kurzen Zeitabständen neu kalibriert werden mußte.

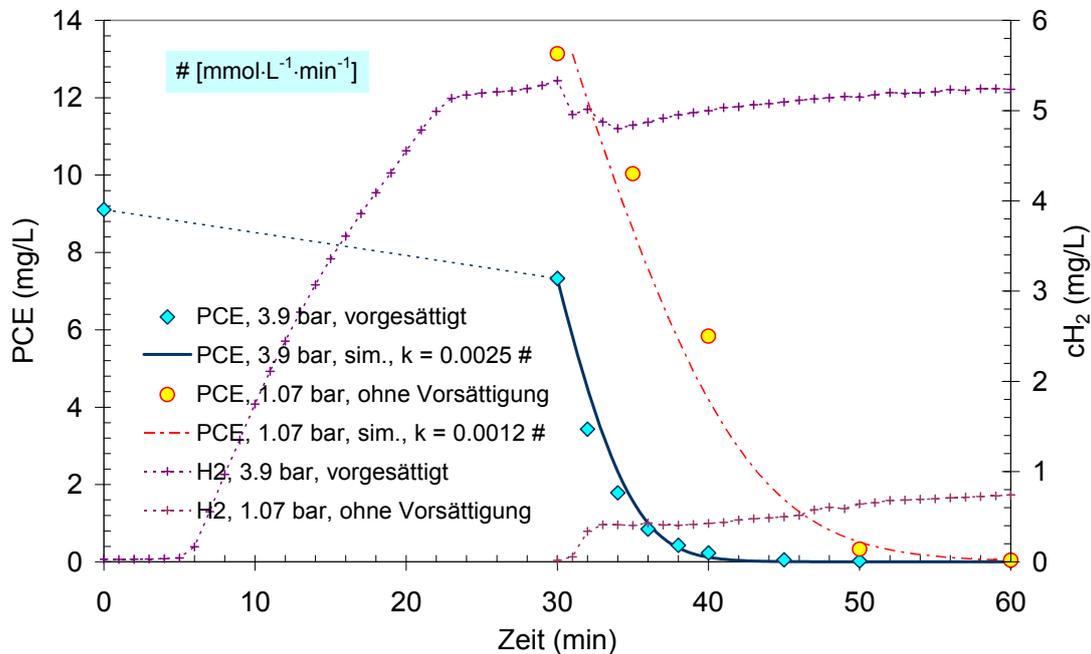


Abb. 53. Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die Dehalogenierung von PCE im Kapillarmodul im PTF-Modus (19 °C, H₂-Druck 1.07 bar: Durchsatz 373 ml·min⁻¹, H₂-Druck 3.9 bar: Durchsatz 410 ml·min⁻¹).

Obwohl die Experimente keine Hinweise auf die Bildung von Dichlormethan ergaben, wurde auch ein Versuch zum Abbau von DCE durchgeführt. Hierbei wurden beide Isomere im Verhältnis 1:1 vorgelegt. Der Wasserstoffdruck betrug 2.9 bar, wieder wurde die Lösung im Reaktor vor dem Start der Reaktion gesättigt. Die anderweitigen Versuchsbedingungen waren identisch (19 °C, Durchsatz 410 mL·min⁻¹). Wie aus Abb. 54 hervorgeht, werden beide Isomere gleich schnell umgesetzt. Chlorierte Produkte in der flüssigen Phase wurden nicht gefunden. Die Konzentrationsprofile können gut mit dem hyperbolischen Ansatz beschrieben werden; auch für DCE konnte der Zahlenwert der Konstante $K = 1.75 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ beibehalten werden. Die Regression ergab für den Konzentrationsverlauf von trans-1,2-DCE eine Geschwindigkeitskonstante von $0.0037 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Da neben trans-1,2-DCE auch dieselbe Menge cis-1,2-DCE umgesetzt wurde, beträgt die Geschwindigkeitskonstante für den Abbau von DCE somit $0.0074 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Es ergibt sich somit folgende Reihung bezüglich der Umsetzungsgeschwindigkeit der Chlorethene:



Die höhere Umsetzungsgeschwindigkeit der PCE-Folgeprodukte erklärt auch, warum beim Abbau von PCE nur wenig TCE und allenfalls Spuren von DCE beobachtet werden.

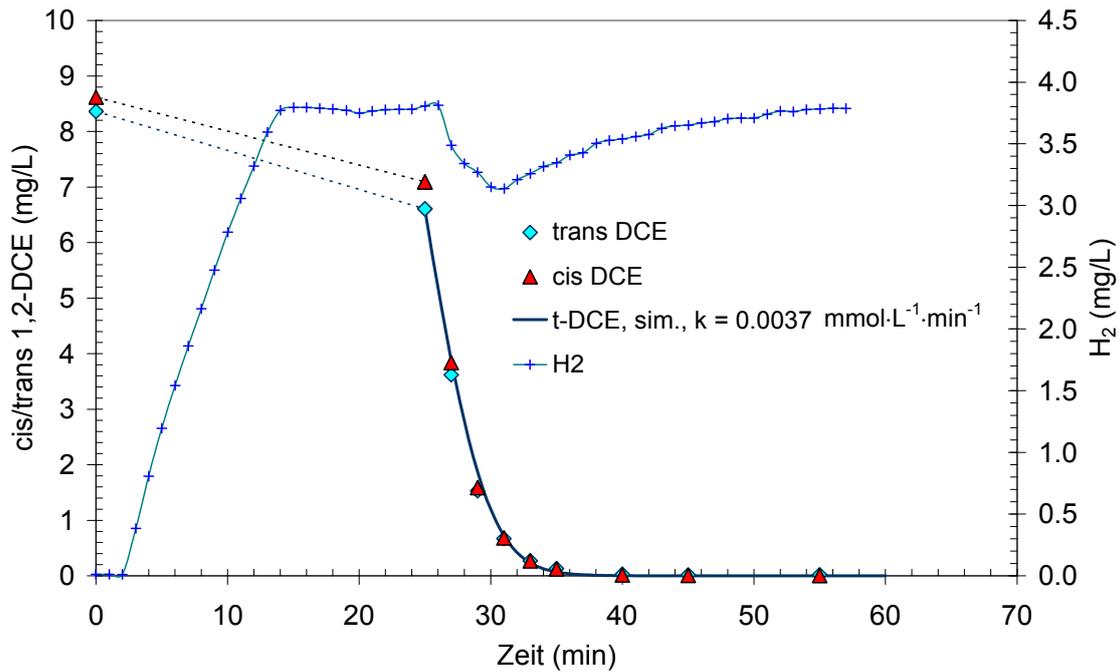
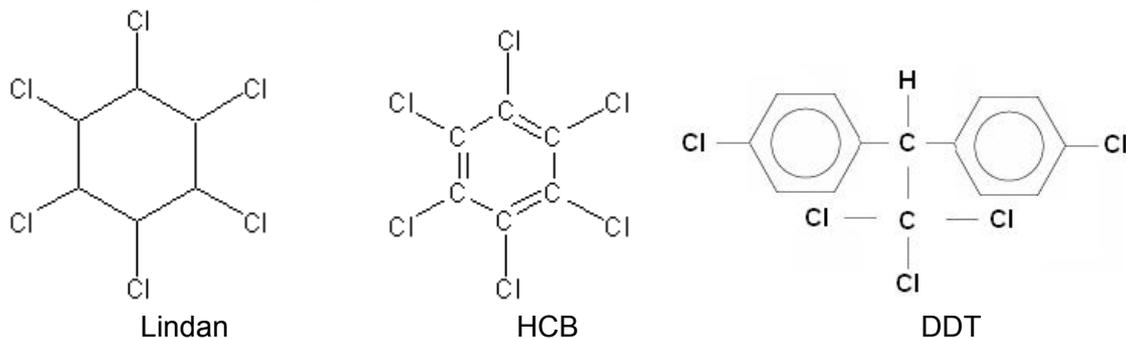
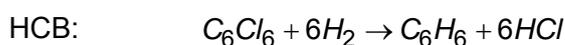
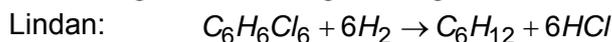


Abb. 54. Dehalogenierung von 1,2-DCE im Kapillarmodul im PTF-Modus (19 °C, H₂-Druck 2.9 bar, Durchsatz 410 ml·min⁻¹).

Neben der Dehalogenierung der leicht flüchtigen Chlormethane und Chlorethene wurde auch die Umsetzung einiger ausgewählter schwerflüchtiger CKW untersucht. Im Antrag vorgesehen waren hierzu Experimente mit den Aromaten Hexachlorbenzol (HCB), Dichlor-diphenyltrichlorethan (DDT) sowie mit Lindan (Hexachlorcyclohexan). Da für den Bezug von DDT eine behördliche Genehmigung notwendig geworden wäre, wurde von Untersuchungen mit dieser Substanz abgesehen.



Die vollständige reduktive Dehalogenierung von Lindan und HCB an Palladium erfolgt nach einer analogen Reaktionsgleichung:



Messungen wurden durchgeführt mit einer Mischung von Lindan und Hexachlorbenzol. Da aus Zeitgründen nur wenige Experimente durchgeführt werden konnten, wurde keine Analysenmethode für diese beiden Stoffe ausgearbeitet. Statt dessen wurden die erhaltenen Proben von einer externen, staatlich anerkannten Untersuchungsstelle (Chemisch-

technologisches Labor Okrifel, Rheinstraße 10a, 65789 Hattersheim) auf Lindan und HCB analysiert. Die Ergebnisse eines Experiments bei 19 °C, einem H₂-Druck von 3 bar, einem Durchsatz von 436 mL·min⁻¹ und einer Ausgangskonzentration von jeweils ca. 2 mg·L⁻¹ sind in Abb. 55 gezeigt. Man erkennt einen anfänglich sehr schnellen Abbau beider Stoffe, wobei die Umsetzungsgeschwindigkeit für Lindan die von HCB noch übertrifft. Allerdings wird die Reaktion bei geringer Konzentration deutlich langsamer und es dauert vergleichsweise lange, bis auch die letzten Spuren von Lindan und HCB beseitigt sind.

Die Beschreibung der Konzentrationsprofile gelang mit einem modifizierten hyperbolischen Ansatz, der von einer quadratischen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration ausgeht (s. Abb. 55). Woraus diese Art der Abhängigkeit resultiert, wäre in aufwendigeren kinetischen Messungen noch zu untersuchen.

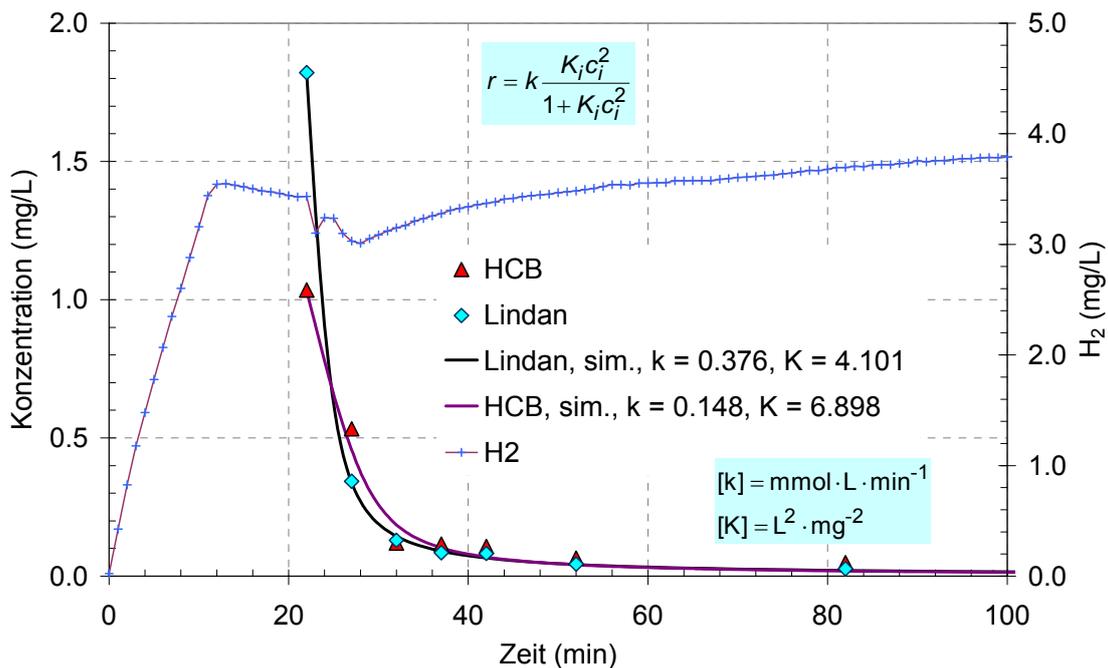


Abb. 55. Reduktive Dehalogenierung von HCB und Lindan im Kapillarmodul im PTF-Modus (19 °C, H₂-Druck 3 bar, Durchsatz 436 ml·min⁻¹).

8.5 Kontinuierliche Reaktionsführung und Langzeitverhalten

Nachdem in einer Vielzahl von semibatch-Experimenten mit den zuvor beschriebenen Kapillaren die Dehalogenierung der Chlormethane und Chlorethene sowie von Lindan und HCB nachgewiesen wurde, sollten auch Experimente im kontinuierlichen Dauerbetrieb durchgeführt werden, da dies für einen technischen Einsatz die bevorzugte Verfahrensweise ist. Dabei kam erst vollentsalztes Wasser zum Einsatz, später Trinkwasser aus dem Leitungsnetz im Institut, dem definierte Mengen an CKW zugesetzt wurden. Der Temperatur- und Druckbereich entsprach den Bedingungen aus den semibatch-Versuchen. Um bei den angestrebten Versuchszeiten von Tagen bis Wochen nicht zu große Flüssigkeitsmengen handhaben zu müssen, wurden CKW-Lösungen mit relativ hoher Konzentration bis zu 200 mg·L⁻¹ und entsprechend geringe Flüsse im Bereich von 0.5-2.5 mL·min⁻¹ eingesetzt. Die Dosierung erfolgte mit Hilfe einer HPLC-Pumpe in den Sättiger, die Abnahme eines definierten Flüssigkeitsstromes durch ein Feinjustierventil, das in der Rückführleitung vom Membranmodul in

den Sättiger installiert wurde (s. Abb. 36). Die Versuche wurden so durchgeführt, daß zunächst an der HPLC-Pumpe der gewünschte Dosiervolumenstrom eingestellt wurde. Danach wurde das Ventil manuell so justiert, daß der gleiche Volumenstrom abgenommen wurde. Mit Hilfe zweier Waagen, eine am Vorlagebehälter und eine am Auffangbehälter, wurde kontrolliert, ob die Volumenstrombilanz erfüllt war. Vor Beginn eines Versuches wurde im Sättiger CKW-freies Wasser vorgelegt. Während des Versuches wurden dann in bestimmten Zeitabständen über das Bodenventil Proben aus dem Sättiger entnommen und die Konzentration der enthaltenen CKW bestimmt. Das Gesamtsystem bestehend aus dem intensiv gerührten (ideal durchmischten) Sättiger und dem im Kreislauf betriebenen Membranmodul verhielt sich wegen der hohen Umpumpgeschwindigkeit und des geringen Zulauf-Volumenstroms (Volumenstromverhältnis ca. 150:1 bis 800:1) in Hinsicht auf die wäßrige Phase wie ein ideal durchmischter Rührkesselreaktor.

Abb. 56 zeigt den Konzentrationsverlauf von PCE im Sättiger („Reaktor“) während der 21-stündigen Betriebsdauer eines Experiments mit Zugabe von ca. $0.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ VE-Wasser mit $14.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Es ist zu erkennen, daß die Konzentration im Sättiger auf einem sehr geringen Niveau von ca. $0.1\text{-}0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ gehalten werden konnte. Mit eingezeichnet ist der ohne Abbau von PCE zu erwartende Verlauf der Konzentration. Der Umsatzgrad von PCE beträgt über 99 %. Aufgrund der sehr geringen Konzentration in der wäßrigen Phase als Folge der hohen Verweilzeit von 27.5 h ist die Reaktionsgeschwindigkeit gering. Die PCE-Abbaurrate liegt bei ca. $0.45 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$. Auf die geometrische Membranfläche bezogen ergibt dies einen Wert von $34.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ und bezogen auf das Volumen des katalytisch aktiven Membranmoduls (Außenabmessungen) einen Wert von etwa $2000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$.

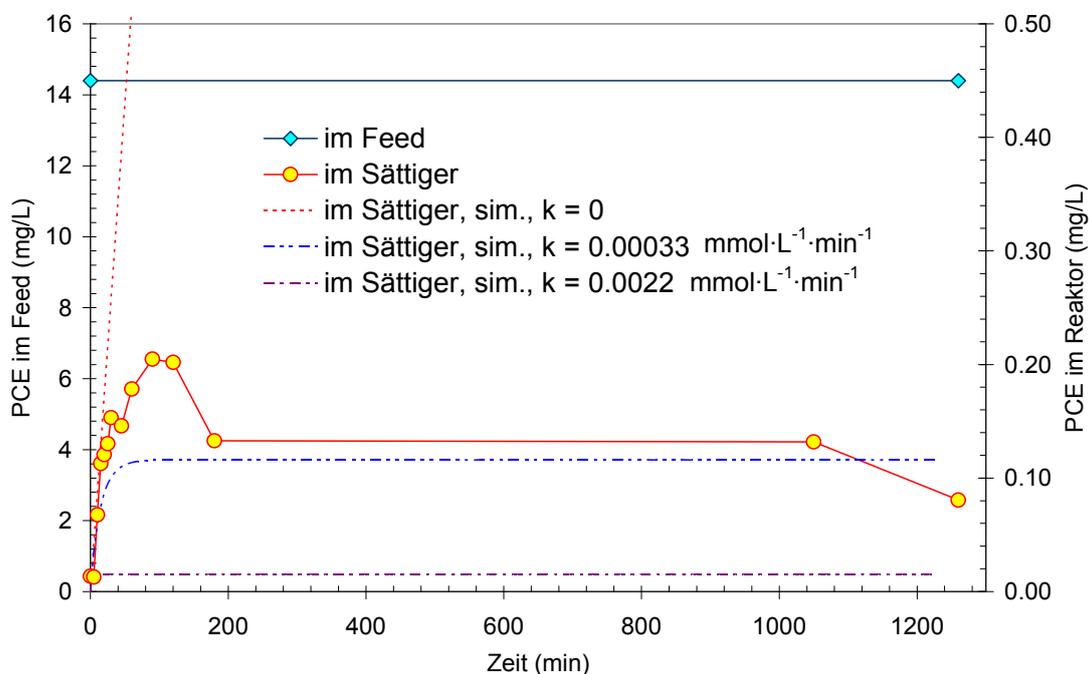


Abb. 56. Dauerversuch über 21 Stunden zur Umsetzung von PCE im kontinuierlich betriebenen Kapillarmodul im PTF-Modus ($19\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 -Druck 2.9 bar, Durchsatz durch den Modul $445 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, Feedstrom ca. $0.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $14.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCE in VE-Wasser, Flüssigkeitsinventar ca. 1 L).

Unter Zugrundelegung des weiter oben beschriebenen hyperbolischen Geschwindigkeitsgesetzes und der Bilanzgleichung eines stationären, ideal durchmischten Systems

$$q(c_0 - c) = -V_L k \frac{Kc}{1 + Kc}$$

so errechnet sich (mit $K = 1.75 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ für PCE, siehe oben) eine pseudohomogene Geschwindigkeitskonstante von $k = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, die etwa um den Faktor 6.5 niedriger liegt als die aus den semibatch-Versuchen im Konzentrationsbereich von $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bestimmte Konstante ($0.0025 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ bei 3.9 bar H_2 , $r \propto \sqrt{\rho_{\text{H}_2}}$).

Die Integration der für nichtstationäre Bedingungen gültigen allgemeinen Form dieser Bilanzgleichung

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V_L} (q_0 c_0 - qc) - k \frac{Kc}{1 + Kc}$$

mit der Anfangsbedingung: $c_0 = 0$, $V_L = 1 \text{ L}$ und der vereinfachenden Annahme: $q = q_0$ gestattet es, den Konzentrationsverlauf während des Experiments zu berechnen. Das Ergebnis ist ebenfalls in Abb. 56 eingetragen. Man erkennt, daß die Annahme eines stationären Zustandes bereits nach ca. 1 Stunde gerechtfertigt ist.

Bei der Bewertung des im Vergleich zu den Ergebnissen der semibatch-Experimente geringen Zahlenwertes für die Geschwindigkeitskonstante ist der bei Konzentrationen deutlich unter $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ stark ansteigende Analysenfehler zu berücksichtigen, der auf den Umgang mit teilweise viel höheren CKW-Konzentrationen im Labor zurückzuführen ist. Hierdurch können Verschleppungseffekte nicht gänzlich vermieden werden, die sich in Form von Null verschiedener Blindwerte äußern. Die präzise Bestimmung von Konzentrationen im Bereich von $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und darunter würde u.a. eine strikte räumliche Trennung der Versuchsanlage und der hoch CKW-haltigen Proben von der GC-MS-Analytik erfordern. Dies würde separate Analysensysteme für hohe und für niedrige CKW-Konzentrationen bedingen.

Setzt man den entsprechenden Wert von $0.0022 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ für den Abbau von PCE bei 2.9 bar H_2 in die allgemeine Form der Bilanzgleichung ein und integriert, so ergibt sich für $t > 30 \text{ min}$ eine PCE-Konzentration von etwa $0.013 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Möglicherweise liegen die gemessenen PCE-Konzentrationen um $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bedingt durch die beschriebene Verschleppungsproblematik also etwas zu hoch.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch erwähnt, daß neben PCE keine anderen chlorierten Produkte detektiert wurden. Dies ist angesichts der langen Verweilzeit bzw. des hohen Umsatzgrades und des großen Wasserstoffüberschusses verständlich.

Ein weiterer Dauerversuch zum Abbau von PCE über einen längeren Zeitraum von insgesamt 150 h wurde mit höherer Konzentration im Zulauf zwischen 100 und $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und höherem Durchsatz von 2 - $2.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt, um eine höhere Abbaurrate zu realisieren. Die Versuchsdurchführung und die anderweitigen Bedingungen waren analog zu dem zuvor beschriebenen kontinuierlichen Experiment (18 - $20 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 -Druck = 2.9 bar, Durchsatz durch den Membranmodul $445 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Die Ergebnisse sind in Abb. 57 zusammengefaßt.

Trotz der erheblichen höheren zudosierten Menge an PCE wurden während der ersten knapp 110 Stunden stets mehr als 99 % des zugegebenen PCE umgesetzt. Die Abbaurrate während der ersten 14 h Betrieb mit vollentsalztem Wasser mit $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCE lag bei knapp $30 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ ($2.40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bzw. $140 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$). Dies ist fast das 60-fache der Abbaurrate bei dem Experiment in Abb. 56. Ursache ist die etwa 10-fach höhere Restkonzentration von PCE in der wäßrigen Phase, die aus der verringerten mittleren Verweilzeit von 6.7 h resultiert.

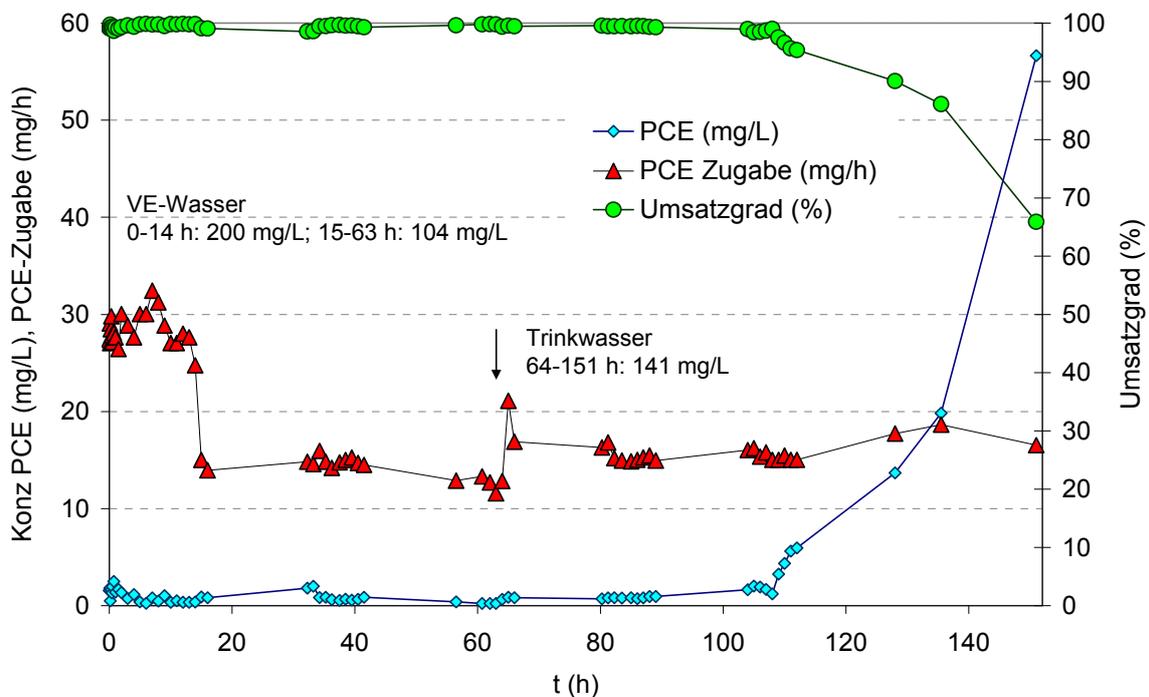


Abb. 57. Langzeitversuch zur Umsetzung von PCE im kontinuierlich betriebenen Kapillarmodul im PTF-Modus ($18\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 -Druck 2.9 bar, Durchsatz durch den Modul $445 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, Feedstrom ca. $2\text{-}2.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $104\text{-}200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCE in VE-Wasser bzw. $141 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCE in Leitungswasser, Flüssigkeitsinventar ca. 1 L).

Bei genauerer Betrachtung schwankt die PCE-Konzentration im Reaktor jedoch. Vor allem sind in den Zeiträumen über Nacht, gekennzeichnet durch fehlende Meßpunkte, tendenzielle Änderungen, die sowohl ansteigend als auch abfallend sein können, zu erkennen (s. Abb. 58). Diese Änderungen stehen in Zusammenhang mit Unterschieden im Zu- und Ablauf-Volumenstrom. Kam es vor, daß der Flüssigkeitsstrom ins System etwas größer war als der abgenommene, so stieg das Flüssigkeitsvolumen langsam an und die Konzentration ging wegen der damit verbundenen höheren Verweilzeit zurück. Umgekehrt kam es bei einem Nettoabfluß von Flüssigkeit zu einem Konzentrationsanstieg im System. Dieses Verhalten konnte auch durch Simulationsrechnungen mit dem nichtstationären Modell bestätigt werden. Rechnungen mit der aus dem semibatch-Versuch abgeleiteten Geschwindigkeitskonstante $k = 0.0022 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ergaben, daß die Konzentration von PCE unter den zu Beginn gewählten experimentellen Bedingungen (Feed: $2.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nicht wie gemessen um einen Wert von etwa $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pendeln sollte, sondern auf deutlich höhere Werte ansteigen müßte. Erst mit einem fast doppelt so großen Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten, $0.004 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, gelang eine zufriedenstellende Beschreibung des ge-

gemessenen Konzentrationsniveaus. Dabei reagiert das System an diesem Betriebspunkt sehr sensitiv, d.h. schon mäßige Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten führen zu einer deutlichen Konzentrationsänderung, wie aus den in Abb. 59 dargestellten, für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten berechneten Konzentrationsverläufen hervorgeht.

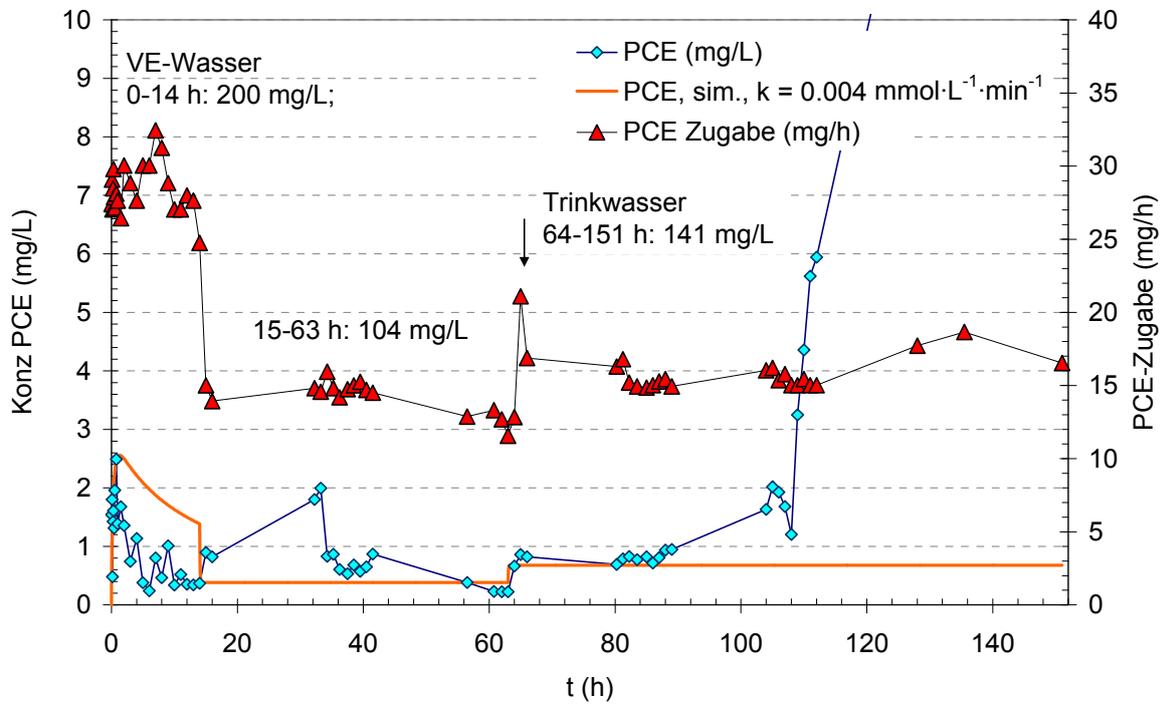


Abb. 58. Vergrößerte Darstellung des PCE-Konzentrationsverlaufs aus Abb. 57 und Gegenüberstellung mit Simulationsergebnissen für einen Wert der Geschwindigkeitskonstante k von $0.0045 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Die Ergebnisse in Abb. 58 zeigen auch, daß beim Wechsel von vollentsalztem Wasser zu Leitungswasser zunächst kein nennenswerter Anstieg der PCE-Konzentration, d.h. kein Rückgang der Abbaurrate zu verzeichnen war. Nach etwa 2 Tagen Dauerbetrieb jedoch ließ die Abbaurrate nach und die PCE-Konzentration stieg immer deutlicher an, was signalisiert, daß sich die Aktivität der Membranen in diesem Zeitraum immer mehr verringert haben mußte. Der Versuch wurde nach insgesamt 151 Stunden abgebrochen, da die Zahnradpumpe nicht mehr störungsfrei arbeitete. In der Abbildung mit eingezeichnet ist auch ein simulierter Konzentrationsverlauf, der die wesentlichen zu erwartenden Abhängigkeiten zeigt. Zu Beginn liegt ein sehr sensitiver Zustand vor. Hier ist die PCE-Zugabe pro Zeiteinheit schon etwas zu hoch für die angenommene Geschwindigkeitskonstante von $0.004 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Der Konzentrationsanstieg wird jedoch abgefangen, weil sich durch einen ebenfalls angenommenen Nettozufluß von $0.15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ die mittlere Verweilzeit kontinuierlich etwas erhöht. Dadurch entsteht ein Peak. Nach 14 Stunden erfolgte der Wechsel auf eine geringere PCE-Konzentration im Feed. Dadurch wäre ein Rückgang der PCE-Konzentration zu erwarten, der in den Meßdaten allerdings nicht zu sehen ist. Ab hier wurde die Simulation mit gleichem Zu- und Abfluß, d.h. konstantem Volumen im System weitergeführt. Bei einem Nettoabfluß würde die Konzentration infolge der zurückgehenden Verweilzeit ansteigen. Die Meßpunkte unmittelbar nach dem Zeitpunkt 14 h lassen einen solchen Anstieg erkennen.

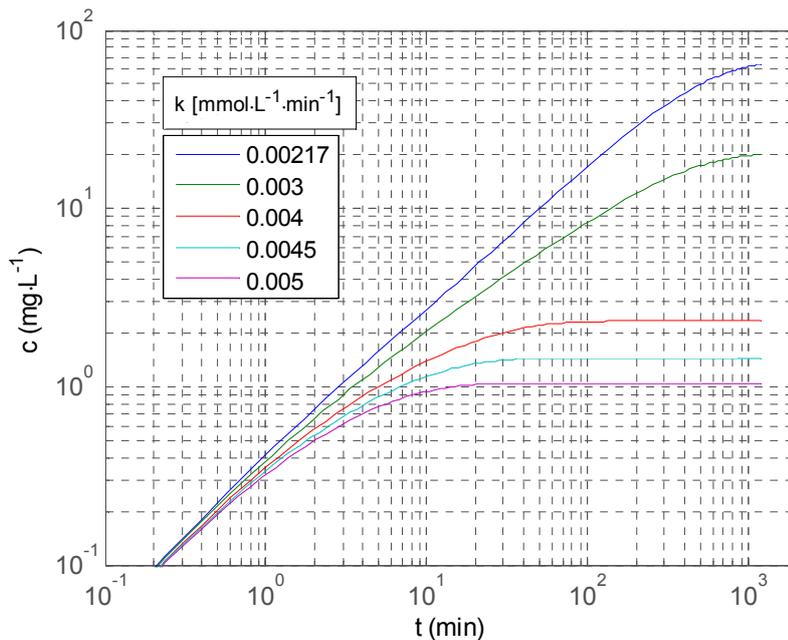


Abb. 59. Abhängigkeit des berechneten Konzentrationsverlaufs für PCE im Reaktor von der Geschwindigkeitskonstante k . Betriebspunkt zu Beginn des Experiments aus Abb. 57.

Bei konstantem Volumen, wie in der Simulation angenommen, wird das sich einstellende Konzentrationsniveau von der Konzentration im Feed und der Geschwindigkeitskonstante des PCE-Abbaus bestimmt, d.h. ab dem Wechsel auf Leitungswasser mit einer höheren Konzentration von $141 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCE erhöht sich auch die PCE-Konzentration im Sättiger geringfügig. Sofern durch graduelle Deaktivierung die Geschwindigkeitskonstante nun langsam abnimmt, bewegt sich das System auf einen Punkt hin, an dem die Konzentration unkontrolliert zu steigen beginnt, weil nicht mehr die gesamte zudosierte PCE-Menge umgesetzt werden kann. Dieser Punkt ist anscheinend bei etwa 108 Stunden erreicht. Wenn dann noch ein Nettoabfluß hinzukommt, wird der Konzentrationsanstieg noch verstärkt. Dies war der Fall während der letzten 40 Stunden des Experiments.

Zu beobachten war gegen Ende des Dauerversuches auch ein Anstieg des strömungsbedingten Druckabfalls über der Membran auf 2.1 bar gegenüber dem Normalwert von 0.5-0.6 bar bei einem Volumenstrom um $420 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Weiterhin zeigten die Analysen gegen Ende des Dauerversuches meßbare Konzentrationen von TCE im Bereich von $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sowie zudem Spuren von cis 1,2-DCE, was in Einklang steht mit der unvollständigen Umsetzung des PCE. Der erhöhte Druckabfall ist wahrscheinlich auf partikuläre Ablagerungen in der Membran zurückzuführen. Denkbar wären feine Rostpartikel aus dem schon einige Jahrzehnte alten Rohrleitungsnetz oder Ausfällungen, die sich erst unter den Bedingungen der Reaktion gebildet haben; möglich wäre auch Abrieb der Zahnräder oder von Dichtungen. Es sei hier erwähnt, daß vor der Membran ein Sintermetallfilter mit einem Partikel-Rückhaltevermögen von $3 \mu\text{m}$ installiert war (Filterquerschnitt ca. 1 cm^2). Da dies jedoch nicht klar unter der Porenweite der Membran liegt, kann eine Verstopfung durch kleinere Partikeln nicht wirklich ausgeschlossen werden.

Zur Aufklärung der Ursachen für den Aktivitätsrückgang wurde nach dem Abstellen des Dauerversuches zunächst ein semibatch-Experiment mit etwa $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCE in Leitungswasser durchgeführt, um die Aktivität der Membran zu prüfen. Der dabei erhaltene Konzentrationsverlauf ist in Abb. 60 gezeigt. Die Anfangssteigung zeigt eine deutlich verringerte Aktivität. Noch klarer allerdings ist die Beobachtung, daß die Reaktion nach etwa 20 Minuten fast völlig zum Erliegen kommt. Der Vergleich mit dem schon in Abb. 51 vorgestellten Verlauf eines Versuches bei wesentlich geringerem H_2 -Druck und ohne Vorsättigung, bei dem nach etwa 20 Minuten Vollumsatz erreicht war, belegt die reduzierte Umsetzungsgeschwindigkeit.

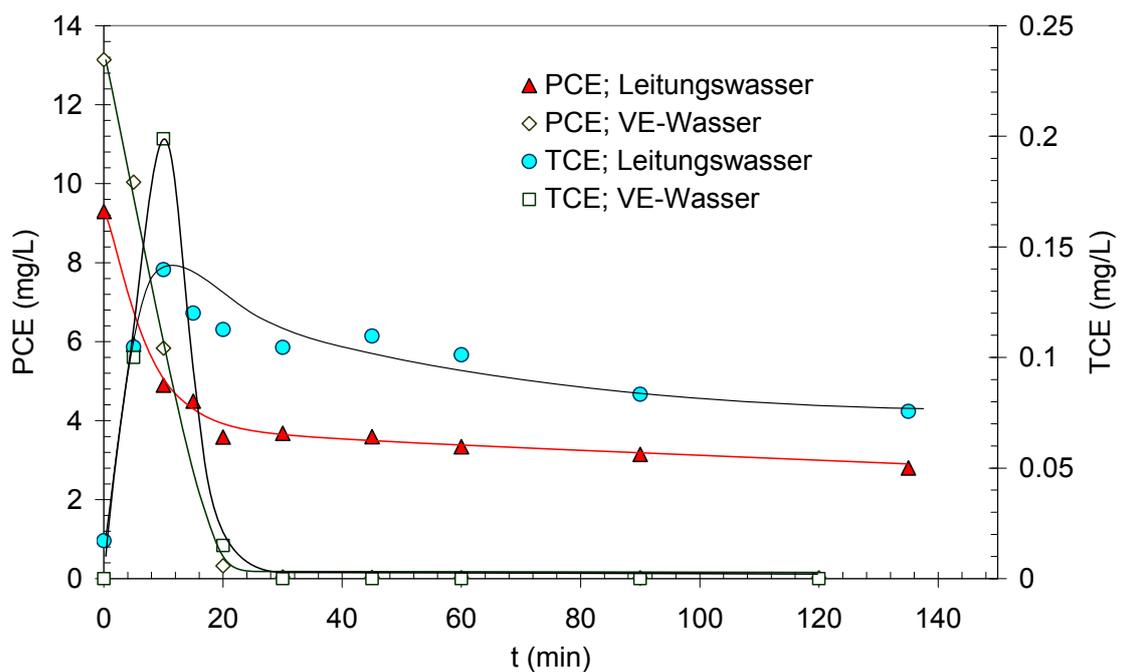


Abb. 60. Gegenüberstellung des PCE-Abbaus in Leitungswasser nach dem Dauerversuch ($18\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,9 \text{ bar H}_2$, $445 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) mit dem Abbau in VE-Wasser vor dem Dauerversuch ($19 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,07 \text{ bar H}_2$, $373 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Neben der verlangsamten Reaktion und dem unvollständigen Abbau, der auch nachweisbare Mengen von cis-1,2-DCE ergab, wurde ein weiter erhöhter Druckabfall von 2,6 bar über der Membran beobachtet. Daraus war zu schließen, daß es vermutlich durch partikuläre Ablagerungen erst zu einer Abdeckung katalytisch aktiver Palladiumpartikeln innerhalb der Membran kam, die zu einer geringeren Umsetzungsgeschwindigkeit führt. Durch wachsende Ablagerungen in den Poren wurde schließlich ein immer größerer Druckanstieg verursacht.

Die Membranen wurden daraufhin ausgebaut. Visuell war keine Verblockung zu erkennen. Allerdings waren vereinzelte schwarze Partikeln auf der Oberfläche und im Modul zu sehen. Um die in den Poren vermuteten Ablagerungen zu entfernen, wurden die Membranen in einer auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmten wäßrigen H_2O_2 -Lösung (10 Gew.-%) für eine Stunde unter Rückfluß behandelt. Danach wurden sie mit reichlich VE-Wasser gespült, getrocknet und wieder in den ebenfalls gereinigten Modul eingebaut, um den Erfolg der Regeneration zu überprüfen. Hierzu wurde zuerst mit VE-Wasser, dann mit Leitungswasser je ein semibatch-

Experiment zum Abbau von ca. $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCE bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 3.9 bar H_2 -Druck mit Vorsättigung durchgeführt. Die Ergebnisse sind zusammen mit dem vor dem Dauerversuch gemessenen Konzentrationsverlauf von PCE unter gleichen Bedingungen in Abb. 61 verglichen.

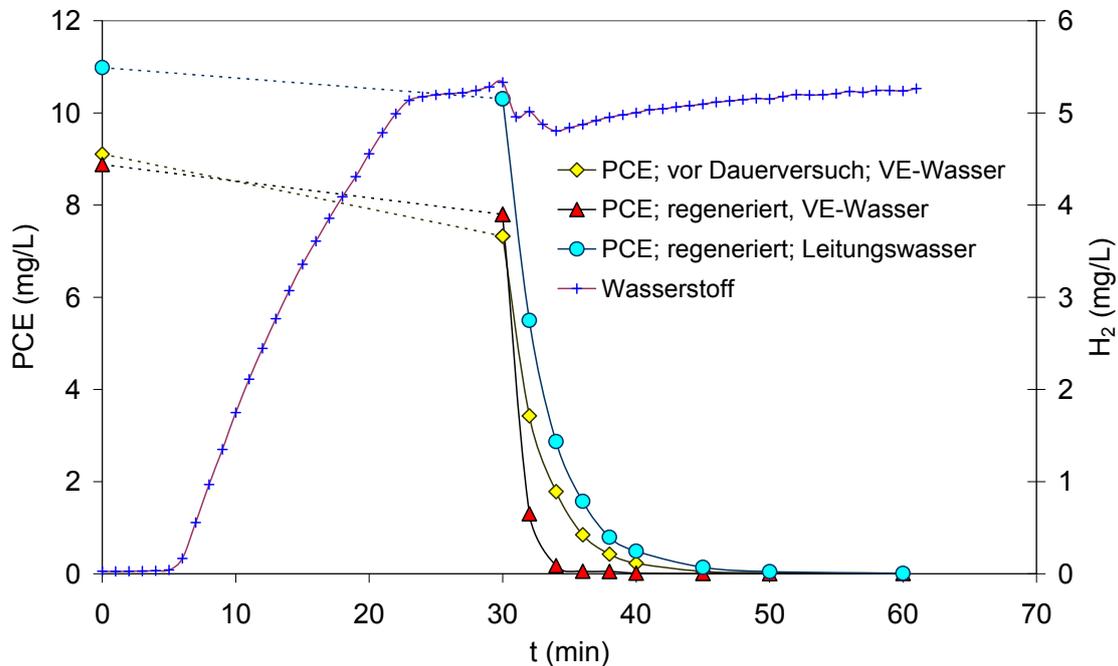


Abb. 61. Gegenüberstellung des PCE-Abbaus in VE-Wasser und in Leitungswasser nach der Regeneration und Vergleich mit dem Verlauf in VE-Wasser vor den Dauerversuchen. Bedingungen: $19\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$, 3.9 bar H_2 -Druck, $410\text{-}470 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Durchsatz (der höhere Wert gilt für die beiden Experimente nach der Regeneration).

Es ist klar zu erkennen, daß die Regeneration erfolgreich war. Im direkten Vergleich waren die Membranen nach der H_2O_2 -Behandlung im Einsatz mit VE-Wasser sogar wesentlich aktiver als vor den Dauerversuchen. Erklären ließe sich dies z.B. mit einer gewissen Deaktivierung schon vor den Dauerversuchen und dem Einsatz von Leitungswasser. Möglich wäre auch ein positiver Effekt der H_2O_2 -Behandlung auf die Aktivität, etwa durch Veränderung des Oxidationszustandes der Palladiumoberfläche.

Darüber hinaus deuten die Ergebnisse auf eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Leitungswasser hin. Diese könnte eine Folge des höheren pH-Wertes sein, der sich, bedingt durch die Pufferwirkung gelöster Carbonate, bei der Umsetzung in Leitungswasser nicht wesentlich verändert, während er bei der Reaktion in VE-Wasser je nach umgesetzter CKW-Menge auf Werte von $3\text{-}4$ abfallen kann. Denkbar wäre allerdings auch, daß der Unterschied der Umsetzungsgeschwindigkeit auf die erwähnte partielle Oxidation der Palladiumoberfläche durch die H_2O_2 -Behandlung zurückzuführen ist. Diese könnte nach dem Experiment in VE-Wasser durch die reduzierenden Bedingungen bereits wieder verloren sein, so daß ein Rückgang der Aktivität erfolgen würde, der nicht direkt auf die Anwesenheit von Leitungswasserinhaltsstoffen zurückzuführen sein muß. Zusätzliche Experimente müßten hierüber Aufschluß geben. Diese konnten im Rahmen des Vorhabens jedoch aus Zeitgründen nicht mehr realisiert werden.

8.6 Verfahrensvorschlag und technoökonomische Betrachtungen

Das vorgeschlagene Verfahrenschema für ein reaktives *pump and treat*-Verfahren zur Reinigung kontaminierter Grundwassers bzw. zur Behandlung CKW-haltiger Abwässer ist in Abb. 62 gezeigt. Das belastete Wasser wird, ggf. nach Entkeimung, um einen mikrobiellen Aufwuchs in der Anlage zu verhindern, der Reaktionsstufe zugeführt. In dieser werden die enthaltenen CKW mit Wasserstoff in einem katalytisch aktiven Membranmodul zu gesättigten Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Es schließt sich eine Belüftungsstufe an, in der die Kohlenwasserstoffe ausgetrieben und ggf. über eine angeschlossene Abluftbehandlung (VOC-Oxidation) unschädlich gemacht werden. Das Wasser passiert eine letzte Stufe zur pH-Wert-Einstellung, bevor es als gereinigtes Wasser in die Umwelt entlassen wird.

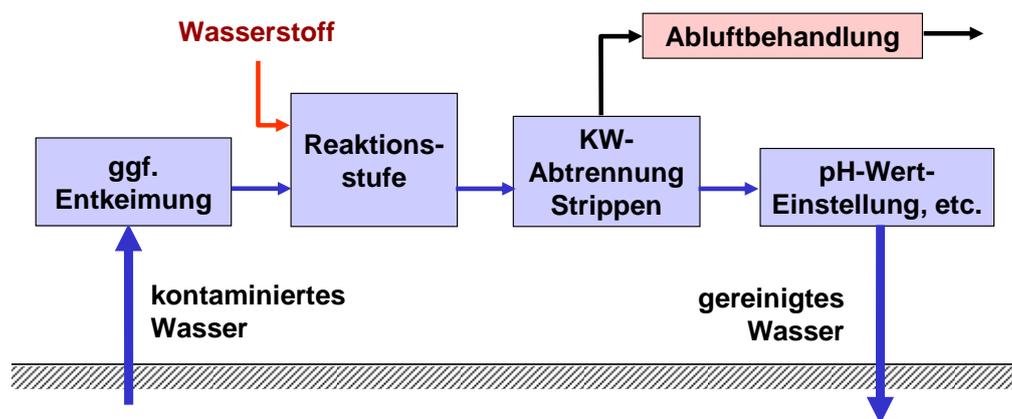


Abb. 62. Prinzip eines reaktiven P&T-Verfahrens zur Behandlung CKW-haltiger Wässer.

Die katalytische Reaktionsstufe wird dabei so ausgelegt, daß die Gesamtmenge der enthaltenen CKW umgesetzt wird. Hierzu wird zunächst ein der Schadstoffkonzentration und dem Wasserstoffbedarf der Reaktion entsprechender Wasserstoffdruck im Sättiger vor dem PTF-Membranmodul angewandt, um eine ausreichende Menge Wasserstoff einzutragen. Beispielsweise können für PCE mit einem stöchiometrischen Bedarf von 4 Mol H_2 pro Mol PCE etwa $0.2 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ PCE ($30.8 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) pro Atmosphäre Wasserstoffpartialdruck umgesetzt werden (Löslichkeit bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. $0.8 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$). Geht man z.B. von Systemdrücken bis 10 bar und von reinem Wasserstoff aus, so ergibt dies einen Konzentrationsbereich bis etwa $300 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ PCE. Der Sättiger muß so dimensioniert werden, daß die für den geforderten Durchsatz und die Schadstoffkonzentration benötigte Menge Wasserstoff pro Zeiteinheit auch eingetragen werden kann (die entscheidenden Parameter hierfür sind $\beta \cdot a$ und V_S). Das mit Wasserstoff gesättigte Rohwasser wird daraufhin durch den katalytischen Membranmodul, das Herzstück der Anlage, gepumpt. Da der einfache Durchgang durch die Membran in der Regel nicht ausreichen wird, um die enthaltenen CKW vollständig umzusetzen, ist eine Kreislaufführung vorgesehen (Abb. 63), wodurch sich das System mit zunehmendem Kreislaufverhältnis (Kreislauf-Volumenstrom dividiert durch Feed-Volumenstrom) immer mehr einem ideal durchmischten Reaktor annähert. Dieser Reaktortyp ist aufgrund der Rückvermischung ungünstig, wenn hohe Umsatzgrade und gleichzeitig eine hohe spezifische Reaktorleistung (Raum-Zeit-Ausbeute) erreicht werden sollen. Daher bietet sich, zumindest bei höheren CKW-Gehalten, eine Kaskadierung des Gesamtvolumens in zwei bis drei Stufen an.

Je nach den kinetischen Erfordernissen der Schadstoffe muß ein bestimmter Überschuß an Wasserstoff bereitgestellt werden, um eine effiziente Dehalogenierung zu bewirken. Der bei vollständigem CKW-Abbau nicht umgesetzte Restwasserstoff gelangt dann mit den Kohlenwasserstoffen in die Abluftreinigung. Sofern die Wasserstoffkosten gewichtig sind, ist ein geeigneter Kompromiß aus Abbaugeschwindigkeit und Wasserstoffeinsatz zu ermitteln.

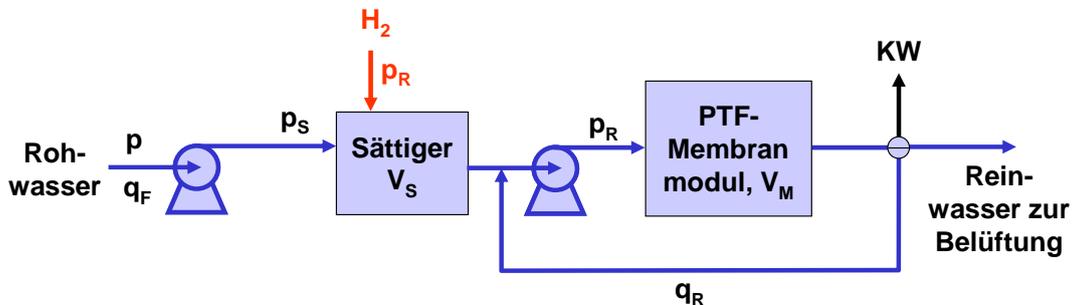


Abb. 63. Zur Ausgestaltung der Reaktionsstufe mit Kreislaufführung.

Eine Kostenanalyse wurde bisher nicht durchgeführt, da noch zu wenig Ergebnisse zum Langzeitverhalten der Membranen, insbesondere mit realem Grundwasser oder Leitungswasser mit gezielt zugesetzten, im Grundwasser vorhandenen potentiellen Problemstoffen vorliegen.

Erfahrungsgemäß werden die Investitionskosten von den Kosten für den Membranmodul, und hier im Speziellen von den Kosten für die keramischen Membranen dominiert. Auf die Palladiumabscheidung entfällt wegen des geringen Palladiumgehalts selbst bei der relativ teuren MOCVD-Methode nur ein geringer Kostenanteil. Bei den Verbrauchskosten sind in erster Linie Wasserstoff und Pumpenergie zu nennen, wobei die benötigten Wasserstoffmengen, z.B. für die Behandlung von mit $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCE kontaminiertem Wasser bei einem angenommenen stöchiometrischen Überschuß von 2:1 nur einen Wasserstoffbedarf von 1.6 Mol, d.h. 35 Normliter H_2 , pro Kubikmeter Wasser relativ gering erscheinen.

Somit ist davon auszugehen, daß bei den variablen Kosten diejenigen für elektrische Energie, und bei den Investitionskosten die Abschreibung der Membranen dominieren werden. Hierbei sind die Standzeit der Membran und die Kosten für die möglicherweise nötige Regeneration die entscheidenden Größen. Diese müßten in zukünftigen Untersuchungen bestimmt werden.

9 Zusammenfassung

Das AiF-Vorhaben 13603 N beschäftigte sich mit der Präparation und dem Einsatz katalytisch beschichteter poröser Membranen mit Palladium als Aktivkomponente für die reduktive Dehalogenierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) in Wasser. Ziel war die Bereitstellung von Erkenntnissen, die zur Entwicklung eines verbesserten „Pump and Treat“-Verfahrens zur CKW-Entfernung aus belasteten Grundwässern bzw. speziellen Industrieabwässern führen sollen. Die katalytischen Membranen wurden dabei nach zwei verschiedenen neuen Konzepten („Katalytischer Diffusor“, „Porendurchfluß-Membrankatalysator“) als strukturierte Katalysatoren eingesetzt, von denen man sich eine Steigerung der Umsetzungsgeschwindigkeit und eine kompaktere Verfahrensgestaltung erhofft, die letztlich zu Anwendungsvorteilen (geringere Kosten, leichtere Handhabung) führen.

Zur gezielten Abscheidung der Aktivkomponente Palladium in feinverteilter Form in poröse keramische Membranen konnte die in den Vorarbeiten entwickelte Methode der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung im Hinblick auf die erzielbare Dispersion des Palladiums verbessert und für verschiedene, technisch übliche Membrangeometrien (Rohre, Kapillaren, Kapillarenbündel, Scheiben) angepaßt werden. Das Verfahren gestattet die gleichmäßige Beschichtung symmetrischer Membranen über der gesamten Dicke ebenso wie die auf eine dünne Deckschicht begrenzte Beschichtung asymmetrischer Membranen, sofern diese Schicht auf der zugänglichen Seite liegt. Für die Innenbeschichtung von rohrförmigen asymmetrischen Membranen (Einzelrohre, Kapillaren, Mehrkanalelemente) wurde darüber hinaus eine neue Technik entwickelt, die ebenfalls eine Begrenzung der katalytisch aktiven Zone auf eine (in diesem Fall innen liegende) dünne oberflächennahe Schicht gestattet. Auch diese Methode liefert fest auf der Trägeroberfläche verankerte nanoskalige Palladiumkristallite mit hoher katalytischer Aktivität. Die präparierten katalytischen Membranen wurden in Bezug auf die Palladiummenge und -verteilung und die Partikelgröße umfassend charakterisiert.

Die vorhandene Versuchsanlage wurde für die Untersuchung der Dehalogenierung von CKW erweitert (Analytik, Instrumentierung, kontinuierliche Betriebsweise) und ein separater Modul zur Aufnahme katalytisch beschichteter Kapillaren installiert. In dieser Anlage wurden zahlreiche Experimente zum Abbau der im Mittelpunkt der Untersuchungen stehenden leicht flüchtigen Verbindungen vom Typ der Chlormethane und Chlorethene (LCKW) durchgeführt. Dabei wurde der Einfluß entscheidender Reaktionsparameter studiert und die kinetischen Eigenschaften der Membranen ermittelt und mit ausgewählten Literaturdaten verglichen. Es konnte gezeigt werden, daß insbesondere das Konzept der durchströmten katalytischen Membran zu hohen Abbauraten führt. Da es zudem geringere Anforderungen an die Qualität der Membranen (keine Deckschicht nötig) sowie an das Präparationsverfahren stellt als das Konzept des katalytischen Diffusors, fiel die Entscheidung für dieses Konzept. Weiterhin wurden α -Al₂O₃, TiO₂ und ZrO₂ sowie kohlenstoffbeschichtetes α -Al₂O₃ als Trägermaterialien für den Palladium-Katalysator zur CKW-Reduktion evaluiert. Für die als Testreaktion gewählte Dehalogenierung von Chloroform ergaben sich dabei nur leichte Vorteile für ZrO₂, so daß schließlich wegen der besseren Verfügbarkeit von α -Al₂O₃ in verschiedenen Membrangeometrien das System Pd/ α -Al₂O₃ ausgewählt wurde.

Neben den LCKW wurden auch Experimente zum Abbau schwerflüchtiger CKW (Pestizide) durchgeführt, und zwar von Lindan und der aromatischen Verbindung Hexachlorbenzol (HCB), wobei gezeigt werden konnte, daß die katalytischen Membranen auch diese Stoffe umsetzen.

Zur Erprobung der katalytischen Membranen im Modulmaßstab wurden schließlich zahlreiche Versuche im diskontinuierlichen Betrieb sowie auch einige im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Dabei kam neben vollentsalztem Wasser auch Leitungswasser, dem CKW zugesetzt wurden, zum Einsatz. Die Versuchsdauer im kontinuierlichen Experiment betrug bis zu 150 Stunden. Mit einem Feed, der $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tetrachlorethen (PCE) enthielt, wurden dabei im vollständig durchmischten System Abbauraten für PCE von $2.4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei einer PCE-Restkonzentration von etwa $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ realisiert (Umsatzgrad 99.5 %). Der Palladiumgehalt der eingesetzten Membran betrug lediglich 12.6 mg auf einer Membranfläche von 132 cm^2 (ca. $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$). Im Betrieb mit Wasser aus dem Leitungsnetz wurde eine Deaktivierung beobachtet, die auf Partikelablagerungen in der Membran zurückzuführen war. Die Regenerierbarkeit der Membranen auf einfachem Weg durch Behandlung mit einer angewärmten verdünnten Wasserstoffperoxidlösung konnte erfolgreich demonstriert werden. In Bezug auf die Ursachen der Deaktivierung, eventuelle Gegenmaßnahmen und die letztlich resultierende Standzeit der Membranen unter realistischen Einsatzbedingungen sind jedoch noch viele Fragen offen.

Zur theoretischen Analyse wurden Stofftransportuntersuchungen durchgeführt sowie eine vereinfachte Modellierung der Reaktionskinetik. Zudem wurde ein Vorschlag für ein Verfahrenskonzept erarbeitet und erste Betrachtungen zu den zu erwartenden Behandlungskosten angestellt. Da noch zu wenig experimentelle Daten zum Verhalten der katalytischen Membranen unter realitätsnahen Bedingungen vorliegen, steht die techno-ökonomische Verfahrensbewertung im Vergleich mit technischen Alternativen jedoch noch am Anfang.

Literatur

1. S. Kovenklioglu, Z. Cao, and D. Shah, R. J. Farrauto and E. N. Balko, Direct Catalytic Hydrodechlorination of Toxic Organics in Wastewater, *AIChE J.* **38** (1992) 1003-1012.
2. C. G. Schreier and M. Reinhard, Catalytic Hydrodehalogenation of Chlorinated Ethylenes Using Palladium and Hydrogen for the Treatment of Contaminated Water, *Chemosphere* **31** (1995) 3475-3487.
3. C. Schlimm, Reduktive Dehalogenierung chlorierter Kohlenwasserstoffe mit Metallen in wäßrigen Medien, Dissertation, Johann-Wolfgang-Goethe Universität, Frankfurt am Main, 1995.
4. O. Leitzke, UV/Ozon-Kombinationsverfahren zur Wasserbehandlung, WLB-Wasser, *Luft und Boden* **7-8** (1990) 24-25.
5. I. Bantz, J. Beier, G. Berberich, K. Ferner, W. Görtz, R. Hüsgen, U. Keller, J. Köhne, E. Korn, Ch. Kulik, G. Schellartz, K. Schillies, I. Valentin, Bericht zur Altlastensituation in Düsseldorf, Stand: Juni 1998, Umweltamt der Landeshauptstadt Düsseldorf, <http://www.duesseldorf.de/umweltamt/altlast/index2.shtml>
6. W. W. McNab and T. N. Narasimhan, Degradation of Chlorinated Hydrocarbons and Groundwater Geochemistry: A Field Study, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 769-775.
7. Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 2001, Teil I, Nr. 24, ausgegeben zu Bonn am 28. Mai 2001, S. 959-980.
8. R. Köhler, Elektrochemische und katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen im Grundwasser, Dissertation, UFZ Leipzig-Halle GmbH, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, UFZ-Bericht 5/2000, Leipzig.
9. F.-D. Kopinke, K. Mackenzie, R. Köhler, A. Georgi, H. Weiß, U. Roland, Konzepte zur Grundwasserreinigung, *Chem. Ing. Tech.* **75** (2003) 329.
10. W. H. Rulkens, J. T. C. Grotenhuis, E. R. Soczo, Sanierung von kontaminiertem Boden: Stand der Technik und wünschenswerte Weiterentwicklungen, Altlastensanierung, Kluwer, Dordrecht, 1993, S. 1021-1033.
11. B. Zettler, In-situ Sanierung eines mit Chloraromaten verunreinigten Grundwasserleiters. Mikrobiologische und toxikologische Untersuchungen und Bilanzierung der Schadstoffströme, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1996.
12. T. M. Vogel, C. S. Criddle, P. L. McCarty, Transformations of Halogenated Aliphatic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* **21** (1987) 722-736.
13. P. L. McCarty, Biotic and Abiotic Transformations of Chlorinated Solvents in Ground Water, Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, Dallas/TX, 1996, EPA/540/R-96/509, 5-9.
14. J. M. Odom, Chemical-Biological Process for Dehalogenation of Halogenated Organic Compounds, US Patent 5,587,317 (1996).
15. L. Adrian, U. Szewzyk, J. Wecke, H. Görisch, Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes, *Nature* **408** (2000) 580-583.
16. 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

17. K.-H. van Pee, Dehalogenierung polyhalogener Dioxine, *Angew. Chem.* **115** (2003) 3846-3848.
18. N. W. Sorbo, D. P. Y. Chang, Observations of chlorinated hydrocarbon droplet gasification, *Combust. Sci. Technol.* **85** (1992) 419-435.
19. W. Kohler, Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren, in: Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 16, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995.
20. G. Teutsch, P. Grathwohl, H. Schad und P. Werner, In-situ-Reaktionswände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen, *Grundwasser* **1** (1996) 12-20.
21. A. Kowalzik, K. Pilchowski, Investigations of the Adsorptive Separation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons (VCHC) from Water with Humic Substance by Novel Polymeric Adsorbents and Activated Carbons. Part I: Isotherms and Kinetics of Adsorption, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **27** (1999) 79-86.
22. A. Kowalzik, K. Pilchowski, Investigations of the Adsorptive Separation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons (VCHC) from Water with Humic Substance by Novel Polymeric Adsorbents and Activated Carbons. Part II: Dynamics of Adsorption, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **27** (1999) 437-445.
23. F. Kern, Grundwasserreinigung bei der Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, in: Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 17, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995.
24. H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, W. Verstraete, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere* **53** (2003) 655-665.
25. J. Greunig, Abwasserreinigung mit katalytischer UV-Oxidation, *Chem.-Tech. (Heidelberg)* **23** (1994) 62-64.
26. I. Bachmann, Zum Abbauverhalten chlorierter organischer Verbindungen in wässriger Lösung bei der UV/Oxidationsbehandlung, Dissertation, RWTH Aachen, 1996.
27. O. Leitzke, Eliminierung von Schadstoffen im Wasser (CSB, AOX, CKW und PAK) durch die Kombination von Ozon und UV-Licht, *Brauwelt* **49** (1992) 2516-2523.
28. R. W. Gillham and S. F. O'Hannesin, Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water* **32** (1994) 958-967.
29. T. L. Johnson, M. M. Scherer, P. G. Tratnyek, Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996), 2634-2640.
30. W. W. McNab and R. Ruiz, Palladium-Catalyzed Reductive Dehalogenation of Dissolved Chlorinated Aliphatics Using Electrocatalytically-Generated Hydrogen, *Chemosphere* **37** (1998) 925-936.
31. W. W. McNab and R. Ruiz, M. Reinhard, In-situ Destruction of Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater Using Catalytic Reductive Dehalogenation in a Reactive Well: Testing and Operational Experiences, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 149-153.
32. N. Munakata and M. Reinhard, Palladium Catalysis for the Treatment of Contaminated Waters: A Review, in: Physicochemical Groundwater Remediation, J.A. Smith and S. E. Burns (Eds.), Kluwer Academic Publishers, New York, 2001, S. 45-71.
33. G. V. Lowry and M. Reinhard, Hydrodehalogenation of 1- to 3-Carbon Halogenated Organic Compounds in Water Using a Palladium Catalyst and Hydrogen Gas, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 1905-1910.

34. D. P. Siantar, C. G. Schreier, C.-S. Chou and M. Reinhard, Treatment of 1,2-Dibromo-3-Chloropropane and Nitrate-contaminated Water with Zero-valent Iron or Hydrogen/Palladium Catalysts, *Wat. Res.* **30** (1996) 2315-2322.
35. C. Schüth, M. Reinhard, Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen saturated water, *Appl. Catal. B: Environ.* **18** (1998) 215-221.
36. C. G. Schreier and M. Reinhard, Catalytic Hydrodehalogenation of Chlorinated Ethylenes Using Palladium and Hydrogen for the Treatment of Contaminated Water, *Chemosphere* **31** (1995) 3475-3487.
37. F. Murena, F. Gioia, Diffusional kinetics in the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene in multiphase aqueous mixtures, *Appl. Catal. A: General* **271** (2004) 145-151.
38. F. Murena, F. Gioia, Catalytic hydrotreatment of water contaminated by chlorinated hydrocarbons, *Catal. Today* **75** (2002) 57-61.
39. V. Felis, C. De Bellefon, P. Fouilloux, D. Schweich, Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions, *Appl. Catal. B: Environ.* **20** (1999) 91-100.
40. P. D. Vaidya, V. V. Mahajani, Studies in hydrotreatment as a unit process to destroy 4-chlorophenol in aqueous stream over Ru-Pd/TiO₂ catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* **51** (2004) 21-31.
41. M. O. Nutt, J. B. Hughes and M. S. Wong, Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 2005, 1346-1353.
42. R. Muftikian, Q. Fernando and B. Korte, A Method for the Rapid Dechlorination of Low Molecular Weight Chlorinated Hydrocarbons in Water, *Wat. Res.* **29** (1995) 2434-2439.
43. L. Liang, N. Korte, J. D. Goodlaxson, J. Clausen, Q. Fernando, and R. Muftikian, *GWMR Winter* (1997) 122-127.
44. J. J. Wei, X. H. Xu, D. H. Wang, Catalytic dechlorination of o-chlorophenol by nanoscale Pd/Fe, *J. Environ. Sci. (China)* **16** (2004) 621-623.
45. F.-D. Kopinke, R. Köhler, K. Mackenzie, Dechlorination of chlorohydrocarbons in groundwater by electrochemical and catalytic reactions, UFZ-Report 23/2000 (Abstracts of the SAFIRA workshop on Nov. 17-18, 1999, Bitterfeld) S. 63-73.
46. E. Guasp, R. Wei, Dehalogenation of trihalomethanes in drinking water on Pd-Fe⁰ bimetallic surface, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **78** (2003) 654-658.
47. F.-D. Kopinke, K. Mackenzie, R. Köhler, A. Georgi, Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts, *Appl. Catal. A: General* **271** (2004) 119-128.
48. C. J. Lin, S. L. Lo, Y. H. Liou, Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron, *J. Hazard. Mater. B* **116** (2004) 219-228.
49. H. M. Roy, C. M. Wai, T. Yuan, J.-K. Kim, W. D. Marshall, Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions, *Appl. Catal. A: General* **271** (2004) 137-143.

-
50. P. L. Cabot, M. Centelles and L. Segarra, J. Casado, Palladium-Assisted Electrodehalogenation of 1,1,2-Trichloro-1,2,2,-trifluoroethane on Lead Cathodes Combined with Hydrogen Diffusion Anodes, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 3749-3757.
 51. H. Cheng, K. Scott, and P. A. Christensen, Electrochemical Hydrodehalogenation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions. I. Material Aspects, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) D17-D24.
H. Cheng, K. Scott, and P. A. Christensen, Electrochemical Hydrodehalogenation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions. II. Effect of the Operating Parameters, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) D25-D29.
 52. H. Cheng, K. Scott, and P. A. Christensen, Hydrodehalogenation of 2,4-dibromophenol by electrochemical reduction, *J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 893-899.
 53. A. I. Tsyganok, I. Yamanaka, K. Otsuka, Electrocatalytic Dehalogenation of Chloroaromatics on Palladium-loaded Carbon Felt Cathode in Aqueous Medium, *Chem. Lett.* **4** (1998), 303-304.
 54. A. I. Tsyganok, K. Otsuka, Electrocatalytic reductive dehalogenation of 2,4-D in aqueous solution on carbon materials containing supported palladium, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 2589-2596.
 55. J. Wang, P. Blowers, and J. Farrell, Understanding Reduction of Carbon Tetrachloride at Nickel Surfaces, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 1576-1581.
 56. C. Schüth, S. Kummer, S. Kraft, Zeolite based catalysts for the hydrodehalogenation of chlorinated compounds in groundwater, UFZ-Report 23/2000 (Abstracts of the SAFIRA workshop on Nov. 17-18, 1999, Bitterfeld), S. 59-62.
 57. 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, *Catal. Today* **82** (2003) 105-118.
 58. C. Schüth, N.-A. Kummer, C. Weidenthaler, H. Schad, Field application of tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater, *Appl. Catal. B: Environ.* **52** (2004) 197-203.
 59. R. Dittmeyer, K. Svajda, and M. Reif, A review of catalytic membrane layers for gas/liquid reactions, *Topics in Catal.* **29** (2004) 3-27.
 60. R. Dittmeyer, M. Reif, Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, WO 2004/07941, 2004.
 61. W. J. McKillip, G. Collin, H. Höke, in W. Gerhartz and B. Elvers (Eds.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 12, Furan and Derivatives, Section 3 Furfuryl Alcohol, VCH, Weinheim, 1985, p. 125.
 62. G. Bergeret, P. Gallezot, Particle Size and Dispersion Measurements, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2, VCH, Weinheim, 1997, p. 439.
 63. M. Reif, Herstellung, Charakterisierung und Einsatz katalytisch aktiver Membranen für Dreiphasenreaktionen. Katalytischer Diffusor und durchströmter mikrostrukturierter Membrankatalysator im Vergleich, Dissertation, Universität Erlangen, 2004, p. 185.