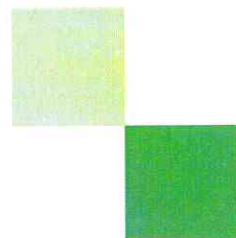




UFZ-Umweltforschungszentrum  
Leipzig-Halle GmbH  
in der Helmholtz-Gemeinschaft



*Dissertation 11/2006*

**Interaktion von Sorption und Reaktion bei der Dehalo-  
genierung von halogenorganischen Verbindungen in Wasser**

Jürgen Battke

ISSN 1860-0387

**Interaktion von Sorption und Reaktion bei der Dehalogenierung  
von halogenorganischen Verbindungen in Wasser**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Jürgen Battke

geb. am 1. April 1971 in Meersburg a.B.

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter:

Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke

Prof. Dr. Andreas Seidel-Morgenstern

Promotionskolloquium am 30. März 2006



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2001 bis Oktober 2005 am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Umwelttechnologie, unter der Leitung von **Frau Dr. K. Mackenzie** und **Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke** angefertigt.

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Zusammenfassung                                                                                        | 1  |
| 1 Einleitung                                                                                           | 6  |
| 2 Theoretischer Teil                                                                                   | 8  |
| 2.1 Verfahren zur Grundwasserreinigung                                                                 | 8  |
| 2.2 Hydrodehalogenierung von HKW an Palladiumkatalysatoren                                             | 11 |
| 2.2.1 Spezifische katalytische Aktivität von Palladiumkatalysatoren                                    | 14 |
| 2.2.2 Einfluss von Transporteffekten auf die Brutto-Geschwindigkeit heterogen katalysierter Reaktionen | 16 |
| 2.2.3 Palladiumkatalysatoren im Feldversuch                                                            | 19 |
| 2.2.4 Interaktion von Sorption und Reaktion                                                            | 21 |
| 2.2.5 Mit Silikonöl imprägniertes $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial                | 27 |
| 2.3 Dehydrochlorierungsreaktionen zur Grundwasserreinigung                                             | 30 |
| 2.3.1 Kombinationsverfahren zur Behandlung CKW-haltiger Wässer                                         | 30 |
| 2.3.2 Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Wasser                                         | 33 |
| 2.3.3 Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan an Aktivkohle                                     | 34 |
| 2.3.4 Dehydrochlorierung von Lindan                                                                    | 37 |
| 3 Experimenteller Teil                                                                                 | 39 |
| 3.1 Materialien                                                                                        | 39 |
| 3.1.1 Katalysatoren und Aktivkohle                                                                     | 39 |
| 3.1.2 Imprägnierung des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators mit Silikonöl                        | 39 |
| 3.1.3 Halogenierte Kohlenwasserstoffe                                                                  | 40 |
| 3.1.4 Sonstige Chemikalien                                                                             | 40 |
| 3.2 Analysenmethoden                                                                                   | 41 |
| 3.2.1 Gaschromatographie                                                                               | 41 |
| 3.2.2 Ionenchromatographie                                                                             | 41 |
| 3.2.3 Argentometrische Chloridbestimmung                                                               | 42 |
| 3.2.4 BET-Oberflächenbestimmung                                                                        | 42 |

|         |                                                                                   |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.5   | Thermogravimetrie                                                                 | 42 |
| 3.3     | Bestimmung von Sorptionsgleichgewichten                                           | 43 |
| 3.4     | Desorptionsexperimente                                                            | 43 |
| 3.4.1   | Desorption von Benzol aus Silikonöl                                               | 43 |
| 3.4.2   | CKW-Desorption von Aktivkohle                                                     | 44 |
| 3.5     | Hydrodehalogenierungsreaktionen an Palladiumkatalysatoren                         | 45 |
| 3.5.1   | Hydrodehalogenierung im Batchversuch                                              | 45 |
| 3.5.2   | Quenchung der Hydrodechlorierung durch Bromid                                     | 46 |
| 3.5.3   | Lösungsmitteltausch Hexan gegen Wasser                                            | 47 |
| 3.5.4   | Hydrodehalogenierung im Säulenversuch                                             | 47 |
| 3.6     | Dehydrochlorierungsreaktionen an Aktivkohlen                                      | 50 |
| 3.6.1   | Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Batchversuch                             | 50 |
| 3.6.2   | Reaktivität von an Aktivkohle adsorbiertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan                | 51 |
| 3.6.3   | Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Säulenversuch                            | 52 |
| 3.6.4   | Sorptions-Reaktions-Zyklen unter Grundwasserbedingungen                           | 54 |
| 4       | Ergebnisse und Diskussion                                                         | 55 |
| 4.1     | Hydrodehalogenierungsreaktionen an Palladiumkatalysatoren                         | 55 |
| 4.1.1   | Einflussfaktoren auf die Aktivität von Palladiumkatalysatoren                     | 57 |
| 4.1.1.1 | Einfluss der Molekülstruktur auf die Reaktivität                                  | 58 |
| 4.1.1.2 | Konkurrierende Sorption am Palladium                                              | 59 |
| 4.1.1.3 | pH-Wert der Reaktionslösung                                                       | 61 |
| 4.1.1.4 | Polarität des Reaktionsmediums                                                    | 63 |
| 4.1.2   | Abschätzung von Transporteffekten                                                 | 64 |
| 4.1.2.1 | Filmeffekte                                                                       | 64 |
| 4.1.2.2 | Porendiffusion                                                                    | 67 |
| 4.1.3   | Hydrophobierung des Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysators mit Silikonöl | 72 |
| 4.1.3.1 | Charakterisierung des Silikonfilms                                                | 74 |
| 4.1.4   | Interaktion von Sorption und Reaktion                                             | 77 |
| 4.1.4.1 | Sorption von HKW an den Katalysatorträgern                                        | 80 |
| 4.1.4.2 | Hydrodehalogenierung am Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysator            | 82 |
| 4.1.4.3 | Hydrodehalogenierung am PDMS-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysator       | 84 |

|         |                                                                     |     |
|---------|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.4.4 | Hydrodehalogenierung am Pd/Aktivkohle-Katalysator                   | 90  |
| 4.1.5   | Hydrodechlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Säulenversuch     | 92  |
| 4.1.5.1 | Ausschluss von Kurzschlussströmung                                  | 93  |
| 4.1.5.2 | Reaktivität von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Batchversuch             | 94  |
| 4.1.5.3 | Untersuchungen zum Reaktionsregime im Säulenversuch                 | 95  |
| 4.1.5.4 | Bestimmung und Auswertung der Reaktionskinetik                      | 97  |
| 4.1.5.5 | Instationäre und stationäre Betriebszustände                        | 100 |
| 4.1.5.6 | Katalysatoraktivitäten unter stationären Bedingungen                | 102 |
| 4.2     | Dehydrochlorierungsreaktionen an Aktivkohlen                        | 107 |
| 4.2.1   | Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan                      | 107 |
| 4.2.1.1 | Homogene Hydrolyse in wässrigen Lösungen                            | 107 |
| 4.2.1.2 | Dehydrochlorierung in Aktivkohlesuspensionen                        | 110 |
| 4.2.1.3 | Dehydrochlorierung nach Beladung der Aktivkohle in Grundwasser      | 115 |
| 4.2.1.4 | Reaktivität von adsorbiertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan                | 118 |
| 4.2.2   | Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Festbettreaktor   | 122 |
| 4.2.2.1 | Kontinuierlich betriebene Dehydrochlorierung                        | 122 |
| 4.2.2.2 | Einfluss von Grundwasser auf die kontinuierliche Dehydrochlorierung | 125 |
| 4.2.2.3 | Diskontinuierliche Regeneration der Aktivkohle                      | 128 |
| 4.2.2.4 | Verfahrenstechnische Eignung der diskontinuierlichen Betriebsweise  | 129 |
| 4.2.2.5 | Simulation von möglichen Feldbedingungen                            | 132 |
| 4.2.2.6 | Sorptions-Reaktions-Zyklen unter Grundwasserbedingungen             | 135 |
| 4.2.3   | Dehydrochlorierung von Lindan                                       | 139 |
| 5       | Literaturverzeichnis                                                | 141 |
| Anhang  |                                                                     |     |
| A1      | Tabellen zum experimentellen Teil                                   | 158 |
| A2      | Abbildungen zur Dehydrochlorierung von Lindan                       | 164 |
| A3      | Elektrochemische Dechlorierung von CKW                              | 167 |
| A4      | Abbildungsverzeichnis                                               | 184 |
| A5      | Tabellenverzeichnis                                                 | 190 |
| A6      | Abkürzungsverzeichnis                                               | 192 |
| A7      | Symbolverzeichnis                                                   | 194 |

## Zusammenfassung

Aufgabe der Forschung im Bereich der Grundwasserreinigung ist es, Verfahren bereitzustellen, die unter Grundwasserbedingungen die effiziente und kostengünstige Reinigung gewährleisten. Ein Weg dorthin besteht in der Aufkonzentrierung von Schadstoffen durch Adsorption an Sorptionsmitteln wie Aktivkohle und anschließender chemischer Umwandlung der Schadstoffe im adsorbierten Zustand. Zur chemischen Umwandlung von halogenorganischen Schadstoffen eignen sich Dehalogenierungsreaktionen. Bis heute ist es kaum möglich, aus theoretischen Betrachtungen das Ausmaß der Interaktion von Sorption und Reaktion bei Dehalogenierungsreaktionen vorherzusagen. Vorrangig stellen sich die Fragen (1) nach der Verfügbarkeit des adsorbierten Stoffanteils für die beabsichtigte Reaktion, (2) der Wirkung des Sorptionsmittels auf das Reaktionsgeschehen und (3) dem Einfluss von Transportprozessen auf die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Reaktion. Anhand von zwei ausgewählten Reaktionstypen sind praktische Untersuchungen durchgeführt worden, ob durch Sorption die Effizienz von Dehalogenierungsreaktionen gesteigert werden kann.

Der erste untersuchte Reaktionstyp ist die Hydrodehalogenierung von halogenorganischen Verbindungen (HKW) an Pd-Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien.

Vergleichende Batchexperimente mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Aktivkohle (Pd/AK) als Katalysatorträger für die Aktivkomponente Pd zeigten, dass der an der Aktivkohle adsorbierte Anteil der HKW für die Katalyse am Palladium zur Verfügung steht. Die spezifischen Pd-Aktivitäten ( $A_{\text{Pd}}$ ) der beiden Katalysatoren sind für die untersuchten HKW vergleichbar, obwohl die Sorptionskoeffizienten der HKW an der Aktivkohle um bis zu drei Größenordnungen variieren. Weder die sehr schnelle Reaktion von 4-Bromtoluol ( $A_{\text{Pd}} \approx 600 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) noch die langsame Reaktion von n-Bromhexan ( $A_{\text{Pd}} = 3 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) waren am Pd/AK-Katalysator langsamer als am Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, obwohl der überwiegende Teil der HKW an der Aktivkohle sorbiert vorlag (Sorptionskoeffizienten von 30.000 bzw. 50.000  $\text{L kg}^{-1}$ ). Das bedeutet, dass nicht nur die frei gelösten HKW einer schnellen katalytischen Hydrodehalogenierung zugänglich sind, sondern auch der adsorbierte Schadstoffanteil.

In Säulenversuchen wurde die Leistungsfähigkeit des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und des Pd/AK-Katalysators verglichen. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass die Retardierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) am Katalysatorträger Aktivkohle zur Steigerung der Reinigungseffizienz von Festbettreaktoren ausgenutzt werden kann. Im Vergleich zu Batchversuchen mit geschüttelten Katalysatorsuspensionen stieg die spezifische Pd-Aktivität des Pd/AK-Katalysators für TeCA im Säulenversuch an, während die Aktivität des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -



Katalysators im Säulenversuch im Vergleich zum Batchversuch um den Faktor 5 abnahm. Die Reinigungseffizienz der Pd/AK-Säule steigt, je stärker die Aufkonzentrierung des TeCA an der Aktivkohle bzw. je geringer die TeCA-Zulaufkonzentration ist. Im Vergleich zu Batchexperimenten war bei einer Konzentration am Zulauf von  $1 \text{ mg L}^{-1}$  die Aktivität des Pd/AK-Katalysators für TeCA im Festbettreaktor um den Faktor 22 höher. Die spezifische Pd-Aktivität des vergleichsweise nahezu sorptionsinerten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators wurde im Säulenversuch durch die Veränderung der Konzentration am Zulauf nicht beeinflusst.

In der vorliegenden Arbeit wird dargestellt, dass für Pd-katalysierte Hydrodehalogenierungsreaktionen das unpolare Reaktionsmedium n-Hexan weniger geeignet ist als das protische Lösungsmittel Wasser. Dennoch konnte durch die Imprägnierung des hydrophilen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit einem hydrophoben Silikonöl die spezifische Pd-Aktivität für n-Bromhexan im Batchversuch um den Faktor  $> 20$  gesteigert werden. Allerdings war die gemessene Reaktionsbeschleunigung nicht chemisch sondern physikalisch durch Transportprozesse limitiert (Porenwirkungsgrad  $< 3 \%$ ). Aus dem absoluten Maß der Aufkonzentrierung (Sorptionskoeffizient) kann nicht auf die entsprechende Reaktionsbeschleunigung geschlossen werden, da das Silikonöl sowohl das Reaktions- als auch das Transportregime verändert.

Es konnte bestätigt werden, dass die Eduktkonzentration am Reaktionsort die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und nicht die thermodynamische Aktivität der Substanzen im Reaktionsmedium. Sorptionsprozesse im Silikonanteil des imprägnierten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators beeinflussten die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten maßgeblich. Je stärker die Substanzen 1-Brom-3-Propanol, Chloroform, TeCA oder n-Bromhexan im Silikonöl durch Sorption aufkonzentriert wurden, desto höher stieg im Batchexperiment die spezifische Pd-Aktivität im Vergleich zum Originalkatalysator an. Dieser Effekt zeigt den Nutzen von Sorptionsprozessen zur Unterstützung der Dehalogenierung an Pd-Katalysatoren insbesondere von hydrophoben und langsam reagierenden HKW.

Anhand von verfahrenstechnischen Berechnungen wurde die Porendiffusion der HKW im Intrapartikelvolumen der eingesetzten Katalysatoren als maßgeblicher die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bestimmender Transportprozess identifiziert. Berechnungen des Weisz-Modulus für die standardmäßig eingesetzte Korngrößenfraktion der Katalysatoren ( $d_p = 63 \dots 125 \mu\text{m}$ ) ergaben, dass bei höheren spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators als  $9 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  mit signifikanten Poreneffekten gerechnet werden muss. Gleiches gilt für den Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ab einer spezifischen Pd-Aktivität von  $4 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  sowie ab  $0,6 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für den mit Silikonöl imprägnierten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator. Bei den aufgeführten Aktivitätswerten sind Filmeffekte, d.h. Limitierungen der effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Diffusion der Reaktanden durch den stagnanten Grenzfilm um das Korn, vernachlässigbar.

Ein zweiter Reaktionstyp, bei dem die Sorption die Reaktion unterstützen kann, ist die alkalische Hydrolyse (Dehydrochlorierung) von TeCA in Gegenwart von Aktivkohle. Diese Reaktion ist eine Teildechlorierung und führt damit a priori nicht zu einer Reinigung des Grundwassers. Dennoch ist die Hydrolyse als Teilschritt eines vom UFZ patentierten Kombinationsverfahrens zur Behandlung von kontaminierten Grundwässern von großer praktischer Bedeutung. In diesem Verfahren wird TeCA dem Grundwasserstrom durch Sorption an Aktivkohle entnommen und das aufkonzentrierte TeCA alkalisch hydrolysiert. Das Reaktionsprodukt Trichlorethen (TCE) kann im Gegensatz zum TeCA durch Stripping effizient aus dem Grundwasser entfernt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Verfahrensentwicklung die alkalische Hydrolyse von TeCA in synthetischen Lösungen und realem Grundwasser von einem Standort in Greppin (Region Bitterfeld, Sachsen-Anhalt) in Gegenwart von Aktivkohle untersucht.

Überraschend zeigten Desorptionsexperimente das bisher unbekannte Phänomen, dass in Aktivkohlesuspensionen die Hydrolysereaktion sehr viel schneller verlaufen kann als die Desorption des TeCA vom Aktivkohlekorn in die Wasserphase. Das TeCA im hydrophoben Korngerüst der Aktivkohle muss für die Reaktion mit den hydrophilen Hydroxidionen leicht zugänglich sein. Auch die vollständige Füllung der sorptionsrelevanten Mikroporen mit einer HKW-Phase verringerte nicht die Reaktivität des adsorbierten TeCA. Eine befriedigende mechanistische Erklärung für diese experimentellen Befunde steht bisher aus.

In Batchexperimenten war die Hydrolyse von TeCA in Aktivkohlesuspensionen bei  $\text{pH} < 11$  schneller als in homogenen Lösungen mit gleichem pH-Wert. Die Gegenwart von Aktivkohle bewirkt eine Abweichung der Reaktionskinetik von einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Der Reaktionsverlauf unterteilte sich in eine anfänglich schnelle und ging ab einem Umsatzgrad von ca. 70 % in eine langsamere Phase über, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit nicht messbar durch den Beladungsgrad der Aktivkohle mit dem Reaktionsprodukt TCE beeinflusst wird.

Als Grund für die anfängliche Reaktionsbeschleunigung wird eine bisher in der Literatur nicht beschriebene katalytische Wirkung der Aktivkohle in der Hydrolysereaktion angenommen. Vergleichsmessungen der Aktivierungsenergie der TeCA-Hydrolyse bei  $\text{pH} = 7$  zeigten, dass in homogener Lösung die Aktivierungsenergie höher war als in einer Aktivkohlesuspension. Unter der Bedingung, dass man die Aktivierungsenergie der Reaktion in einer homogenen Lösung mit der formalen Aktivierungsenergie in einer Aktivkohlesuspension vergleichen kann, eröffnet Aktivkohle wahrscheinlich einen zusätzlichen Reaktionsmechanismus, der keine Hydroxidionen benötigt.

Grundwasserinhaltsstoffe scheinen die Oberfläche der Aktivkohle in einer Weise zu modifizieren, dass die Reaktivität des TeCA nachhaltig verringert wird. In Batchexperimenten führte Grundwasserkontakt zum



Verlust der anfänglichen schnellen Reaktionsphase und spiegelt sich in einer erhöhten formalen Aktivierungsenergie der TeCA-Hydrolyse wider.

Zur Simulation von Festbettreaktoren wurden Säulenversuche mit kontinuierlicher und diskontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt. Die kontinuierliche Regeneration der Aktivkohle mit der simultanen Zusp eisung von TeCA-Lösung und Carbonatpuffer bzw. Natronlauge ist sehr effizient. Im stationären Zustand konnte mit Carbonatpuffer ( $\text{pH} = 8,3$ ) das zugeführte TeCA innerhalb der Aktivkohleschüttung bei einer hydraulischen Verweilzeit von ca. 3 min zu 99 % umgesetzt werden. Vergleicht man den Umsatz in einem leeren Strömungsrohr mit dem Umsatz in einer gleich großen Aktivkohlesäule ist bei gleicher Flussrate und  $\text{pH} = 8,3$  die Reinigungseffizienz in der Aktivkohlesäule um *vier* Größenordnungen höher.

Die Regeneration von Aktivkohle, die in Grundwasser bis zur maximalen Sorptionskapazität mit TeCA beladen wurde, erfolgte im diskontinuierlich betriebenen Säulenversuch mit 0,01 N NaOH annähernd vollständig und je nach Eluentenfluss im Zeitrahmen von 15 bis 40 h. Über den Verlauf von drei Sorptions-Reaktions-Zyklen verblieb unter simulierten Feldbedingungen die Regenerationseffizienz von "gealterter" Aktivkohle in einem Bereich, der die technische Realisierung des Verfahrens sinnvoll erscheinen lässt. An der in Grundwasser bis zum TeCA-Durchbruch beladenen Aktivkohle lässt sich mit 0,01 N NaOH während einer Reaktionsphase über 150 h der Beladungsgrad mit TeCA um 10 Ma-% reduzieren. Da die Hydroxidionen nicht vollständig verbraucht wurden, reichten geringe NaOH-Flussraten aus ( $\dot{V}/V_R < 5 \text{ h}^{-1}$ ).

Durch Vergleich von Batchexperimenten und diskontinuierlich betriebenen Säulenversuchen wurde die Auswirkung der Transportprozesse durch den stagnanten Grenzfilm um das Aktivkohlekorn auf die messbare Hydrolysegeschwindigkeit untersucht (Filmeffekt). Nach Beladung der Aktivkohle in Grundwasser waren bei pH-Werten im Säulenzulauf bzw. im Batchansatz von  $\text{pH} = 9$  und  $\text{pH} = 12$  die maximal erreichten Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Versuchsanordnungen nahezu gleich. Der Filmeffekt war im durchströmten Festbett nicht messbar größer als im stark geschüttelten Batchexperiment. Selbst bei einer geringen Abstandsgeschwindigkeit des Eluenten im Säulenbett von  $1,2 \text{ cm min}^{-1}$  reichte die maximale Reaktionsgeschwindigkeit im Säulenversuch fast an die im Batchansatz heran. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit im Festbettreaktor wurde unter den angewandten Versuchsbedingungen durch den Filmeffekt nicht messbar begrenzt. Mit steigendem pH-Wert der Reaktionslösung steigt jedoch die Limitierung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit durch intrapartikuläre Transportprozesse stark an.

In ähnlicher Weise wurden Untersuchungen mit dem persistenten Pestizid Lindan durchgeführt. Nach dem heutigen Stand der Technik werden Lindankontaminationen durch Adsorption an Aktivkohle beseitigt, die dann meist kostenintensiv verbrannt werden muss. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Hydrolyse



von Lindan an Aktivkohle auch zur Behandlung Lindan-haltiger Wässer eingesetzt werden kann.

Es ist bekannt, dass Lindan im wässrigen alkalischen Milieu zu den Isomeren des Trichlorbenzols reagiert, welche um Faktoren bis 290 flüchtiger sind als Lindan. Die entstehenden Chlorbenzole könnten im Reinigungsprozess nachfolgend durch Strippung aus dem Wasser entfernt werden. Batchexperimente zur Hydrolysekinetik von Lindan zeigten, dass trotz der starken Adsorption des Lindans an der Aktivkohle der adsorbierte Stoffanteil der Hydrolysereaktion zugänglich ist. In Aktivkohlesuspensionen ist bei pH-Werten kleiner als 11 die Reaktion des Lindans schneller als in einer homogenen Lösung mit gleichem pH-Wert. Im umweltrelevanten neutralen pH-Bereich erhöhte die Sorption des Lindans an Aktivkohle die effektive Geschwindigkeitskonstante um *drei* Größenordnungen.

In Gegenwart von Aktivkohle entstehen während der Hydrolyse von Lindan neben den Isomeren des Trichlorbenzols (TrCB) als zusätzliche Endprodukte die Isomere des Dichlorbenzols (DCB). Durch Sorption an Aktivkohle wird ein bisher unbekannter Reaktionsweg der Dechlorierung von Lindan ermöglicht. Der Bildung von DCB muss ein Redox-Mechanismus zu Grunde liegen. Die DCB-Freisetzung wurde durch eine vorgeschaltete Säurewäsche der Aktivkohle kaum beeinträchtigt, weshalb Metalle als reaktive Komponenten ausscheiden.

Die Rolle der Aktivkohle als Reaktionspartner wurde in Batchexperimenten in Gegenwart von D<sub>2</sub>O untersucht. Weder in alkalischen homogenen Lösungen noch in Aktivkohlesuspensionen konnten unter den Reaktionsprodukten deuterierte Substanzen gefunden werden. Folglich muss die Redoxreaktion zum DCB unter direkter Beteiligung der Aktivkohle erfolgen. Aktivkohle fungierte bei den untersuchten Hydrolysereaktionen also nicht nur als Sorptionsmittel und Katalysator, sondern auch als Reaktionspartner.

Je nach pH-Wert der Aktivkohlesuspension verändert sich die Produktverteilung zwischen TrCB und DCB. Bei Verringerung des pH-Wertes steigt der Anteil des DCB und der Anteil des TrCB fällt. Unter neutralen Grundwasserbedingungen ist das Verhältnis von TrCB zu DCB nahezu ausgeglichen. Die Verteilung der TrCB-Isomere ist bei der homogenen wie heterogenen Hydrolyse praktisch gleich und vom pH-Wert unabhängig, wobei das 1,2,4-TrCB anteilmäßig stark überwiegt. Folglich beeinflusst Aktivkohle den Reaktionsmechanismus zum TrCB nicht. Anders verhält es sich mit der Verteilung der DCB-Isomere in Aktivkohlesuspensionen. Hier nehmen die Anteile des 1,2- und 1,3-DCB mit steigendem pH-Wert zu, während der Anteil des 1,4-DCB mit steigendem pH-Wert abfällt. Dieser Befund wird durch zwei pH-sensible und konkurrierende Reaktionsmechanismen zum DCB erklärt: Bei der heterogenen Hydrolyse mit Hydroxidionen als Reaktionspartner dominieren die 1,2- und 1,3-Isomere des DCB, bei der Neutralreaktion ist das bevorzugte Produkt 1,4-DCB.

## 1 Einleitung

In Deutschland werden aus Grundwasser ca. 65 % des Trinkwassers gewonnen (Statistisches Bundesamt Deutschland, 2005). Grundwasser ist gegenüber dem Eintrag von Schadstoffen ein sehr sensibles Umweltmedium. In Deutschland und den USA sind chlororganische Verbindungen die bedeutendsten Grundwasserschadstoffe aus punktuellen Einträgen (Teutsch & Grathwohl, 1997). Von einer Schadensquelle ausgehend bilden halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW) im Aquifer meist lange und persistente Schadstofffahnen. Wird durch eine Schadstofffahne ein Schutzgut gefährdet, müssen Sanierungsmaßnahmen eingeleitet werden. Oberstes Schutzgut ist die Gesundheit des Menschen, aber auch der Gefährdung von Ökosystemen muss entgegengewirkt werden. Die Verfahren zur Sanierung von kontaminierten Grundwässern sind in ihren kurz- und langfristigen Wirkungen mitunter sehr verschieden. Es sollten grundsätzlich Reinigungsverfahren bevorzugt werden, die die Gefährdung des Schutzgutes langfristig beseitigen. Oft ist aus hydrogeologischen, technischen, logistischen und finanziellen Gründen eine Quellensanierung nicht möglich. In diesem Fall ist die Begrenzung der Schadstofffahne die praktisch relevante Alternative. Bei der Reinigung von kontaminierten Grundwässern ist eine Reihe von Besonderheiten zu beachten (Centi et al., 2002):

1. Die Konzentration der zu entfernenden Schadstoffe kann stark variieren. Im direkten Abstrom einer Schadensquelle kann das Grundwasser bis zur Löslichkeit der Schadstoffe belastet sein. Im weiteren Abstrombereich findet man typischerweise Kontaminationen im Konzentrationsbereich von wenigen  $\mu\text{g L}^{-1}$  bis zu  $\text{mg L}^{-1}$ .
2. Das zu behandelnde Grundwasser kann große Volumenströme umfassen.
3. Das gewählte Behandlungsverfahren muss unempfindlich gegen im Grundwasser gelöste Stoffe wie Katalysatorgifte, Salze oder Biozide sein.
4. Grundwasserströme haben in Deutschland und vergleichbaren Klimazonen niedrige Temperaturen (ca.  $8^\circ\text{C}$ ). Die große Wärmekapazität des Wassers macht die Steuerung von Behandlungsverfahren durch Temperaturerhöhung in der Regel unwirtschaftlich.

Insbesondere die geringen Schadstoffkonzentrationen im Konzentrationsbereich von  $\mu\text{g L}^{-1}$  bis  $\text{mg L}^{-1}$  und die niedrige Temperatur des Grundwassers bewirken oft, dass in der Wasserphase die chemische Zerstörung der toxischen Substanzen für eine technische Nutzung zu langsam ist. Dennoch können Verfahren, bei denen die Schadstoffe in der Wasserphase zerstört werden, besonders attraktiv sein. Chemische Reinigungsverfahren nach dem Stand der Technik sind den Grundwasserbedingungen oft nicht

optimal angepasst. Bisher fehlen Verfahren, die speziell für die sichere und effiziente Behandlung von großen HKW-haltigen Wasserströmen mit geringen Schadstoffkonzentrationen und niedriger Temperatur entwickelt wurden. Um die Reinigungseffizienz von chemischen Verfahren zu erhöhen, kommen die Beschleunigung der chemischen Reaktion (z.B. durch neue Katalysatorsysteme) sowie die Verlängerung der verfügbaren Reaktionszeit (z.B. durch Retardierung) in Betracht.

Bei den meisten chemischen Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Konzentration der Edukte. Bei heterogenen Reaktionen entscheidet in der Regel die Oberflächenkonzentration über die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine einfache und teilweise sehr effektive Methode zur Aufkonzentrierung von Schadstoffen ist die Sorption. Durch Sorption können umzusetzende Schadstoffe wie HKW an der Oberfläche oder im Volumen eines Sorbens drastisch aufkonzentriert werden. Daraus ergibt sich die Fragestellung, ob die Aufkonzentrierung von HKW durch Sorption zielgerichtet zur Effizienzsteigerung von umwelttechnisch relevanten chemischen Reaktionen genutzt werden kann.

In durchflossenen Adsorberanlagen können Schadstoffe durch Sorption stark retardiert werden. Ihre Aufenthaltsdauer in der Reaktionszone verlängert sich erheblich. In der Umwelttechnik ist Aktivkohle ein weit verbreitetes, günstiges und effizientes Sorptionsmittel. Durch Sorption an Aktivkohle kann die Aufenthaltszeit von halogenorganischen Verbindungen in einer Adsorberanlage um mehrere Größenordnungen verlängert werden. Ein Aktivkohleadsorber kann durch Zudosierung von Agenzien in den Zulauf als Festbettreaktor genutzt werden. Im negativen Fall behindert die Sorption die Reaktion, wenn der sorbierte Stoffanteil der Reaktion entzogen ist. Im positiven Fall kann die Sorption die Reaktion unterstützen, nämlich dann, wenn der sorbierte Stoffanteil mit den zudosierten Agenzien reagieren kann.

Bis heute ist es schwer möglich, aus theoretischen Überlegungen das Ausmaß der Interaktion von Sorption und Reaktion bei Dehalogenierungsreaktionen vorherzusagen. Es stellen sich die Fragen nach

1. der Verfügbarkeit von sorbierten Stoffanteilen für chemische Reaktionen,
2. dem Einfluss des Sorptionsmittels auf das Reaktionsgeschehen selbst und
3. den Wirkungen von Transportprozessen auf die Brutto-Geschwindigkeit insbesondere von heterogen katalysierten Reaktionen.

Ziel der vorliegenden Arbeit sind experimentelle Untersuchungen zur Beantwortung der Frage, ob durch Sorption die Effizienz von Dehalogenierungsreaktionen gesteigert werden kann. Als Modellreaktionen dienen die Hydrodehalogenierung verschiedener HKW an Palladiumkatalysatoren und die alkalische Dehydrochlorierung ausgewählter Grundwasserschadstoffe wie des Lösungsmittels 1,1,2,2-Tetrachlorethan und des Pestizids Lindan an Aktivkohle.



## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Verfahren zur Grundwasserreinigung

Einen prägnanten Überblick über Verfahrenskonzepte zur Behandlung von kontaminierten Grundwässern und Grundwasseraquiferen geben Kopinke et al. (2002b, 2003c) oder Khan et al. (2004). Als Nachschlagewerk über Umwelttechnik wird Meyers (1998) empfohlen.

Das technisch einfachste Verfahren zur Reinigung von Grundwässern ist die natürliche Rückhaltung der Schadstoffe am Aquifermaterial. Bei biologischen Reinigungsverfahren werden die Schadstoffe mit Hilfe von enzymkatalysierten Reaktionen umgesetzt. Oft ist es sinnvoll, das Selbstreinigungspotenzial von Böden und Aquiferen durch die autochthone Mikroflora auszunutzen. Eine Übersicht über biologische *in situ* Maßnahmen geben Romantschuk et al. (2000). Von Langwaldt & Puhaka (2000) wurden die Technologien und Probleme von biologischen On-site-Verfahren zusammengefasst. Aspekte des biologischen Abbaus von halogenierten organischen Verbindungen beleuchten Ferguson & Pietari (2000) wie auch Häggblom et al. (2000).

Schadstoffbahnen können durch die Errichtung von durchströmten reaktiven Wänden in ihrer Ausbreitung begrenzt werden (Teutsch et al., 1996). Die Bau- und Betriebsweise von reaktiven Wänden werden von McGovern et al. (2002) beschrieben. Burmeier et al. (2003) fassen die Entwicklungen und Potenziale dieser Sanierungstechnik zusammen.

Die konventionellen Pump & Treat-Verfahren (P&T) erfordern im Vergleich mit *in situ* Maßnahmen die umfangreicheren technischen Aufwendungen. Dafür erlaubt der Bau von Brunnenriegel vielfältige Steuerungsmöglichkeiten der Grundwasserdynamik. Auch sind P&T-Konzepte äußerst flexibel bezüglich der Wahl des oder der Behandlungsverfahren, der einstellbaren Betriebsbedingungen und möglicher Schritte zur Wasservorbehandlung (Kombinationsanlagen). Durch diese Flexibilität können P&T-Verfahren trotz der vergleichsweise hohen Betriebskosten je nach Grundwasserdurchsatzrate, Maßnahmendauer und Mobilität der Behandlungsanlage wirtschaftlich sein (Bürger et al., 2003). Aktuell arbeitet die Mehrzahl aller Grundwasserreinigungsanlagen in Europa und Nordamerika nach dem P&T-Prinzip. Laut Kopinke et al. (2002b) bilden P&T-Technologien nach wie vor "das Rückgrat der Grundwassersanierung in der Praxis".

Biologische Verfahren eignen sich oft nicht zur Entfernung von toxischen und persistenten Chemikalien



wie HKW. Alternativ können viele HKW physikalisch durch Strippung oder Adsorption aus dem Grundwasser entfernt werden. Ein geeignetes, untoxisches wie auch günstiges und in großen Mengen verfügbares Adsorptionsmittel für viele HKW ist Aktivkohle. Von Kraft & Grathwohl (2003) wurde die Eignung von Aktivkohlefiltern zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Bitterfelder Grundwasser eingehend untersucht. So eignen sich Aktivkohlefilter besonders zur Dekontamination von Wässern mit *geringen* Schadstoffkonzentrationen, wie es bereits von Urano et al. (1991) beschrieben wurde. Dies gilt vor allem für hydrophobe HKW wie das Pestizid Lindan, das sich laut Sotelo et al. (2002a) an Aktivkohle um Faktoren bis  $10^6$  aufkonzentrieren läßt. Über das Ausmaß der Adsorption entscheidet in der Regel die Hydrophobie des Sorptivs. Je hydrophober eine Substanz, desto stärker ist die Aufkonzentrierung an der Aktivkohle. Grundwässer transportieren teilweise ein breites Spektrum an hydrophoben Verbindungen. Es ist möglich, dass neben der gewünschten Sorption von HKW auch halogenfreie Verbindungen wie Huminstoffe an der Aktivkohle adsorbieren (Kowalik & Pilchowski, 1999). Dadurch kann die Sorptionskapazität der Aktivkohle für die toxizitätsrelevanten HKW empfindlich sinken. Nachdem die Sorptionskapazität ausgeschöpft ist, kann die verbrauchte Aktivkohle im ungünstigen Fall nicht regeneriert werden, sondern muss kostenintensiv verbrannt werden.

Umweltschadstoffe können durch chemische Reaktionen in unschädliche Verbindungen umgewandelt werden. Ein Vorteil von chemischen Wasserbehandlungsverfahren ist, dass sie häufig weniger Ressourcen als Adsorptionsverfahren verbrauchen. Die Zerstörung der Schadstoffe mit chemischen Reaktionen ist besonders für Wässer mit *hohen* Schadstoffkonzentrationen geeignet. Aus niedrigen Schadstoffkonzentrationen folgen jedoch geringe Reaktionsgeschwindigkeiten und eventuell ein überstöchiometrischer Verbrauch von Agenzien, so dass dadurch die Nutzbarkeit von chemischen Reaktionen wegen niedriger Schadstoffkonzentrationen eingeschränkt sein kann.

Die chemische Behandlung von HKW-belasteten Wässern lässt sich in oxidative und reduktive Verfahren unterteilen. In einem Reviewartikel stellten Vogel et al. (1987) zahlreiche oxidative und reduktive Reaktionen von halogenierten aliphatischen Verbindungen vor. Bei der oxidativen Schadstoffzerstörung werden unter Einsatz starker Oxidationsmittel halogenierte organische Verbindungen im günstigen Fall zu Wasser, Kohlendioxid und Halogenwasserstoffsäure umgewandelt. Leider sind oxidative Reinigungsverfahren oft ineffizient, da Oxidationsreaktionen generell unselektiv verlaufen und der parasitäre Verbrauch von Oxidationsmitteln (z.B.  $H_2O_2$ ) unverhältnismäßig hoch sein kann. Erfolgt die Oxidation von HKW nur unvollständig, können teilhalogenierte, wesentlich toxischere (Zwischen-) Produkte wie Chloraussigsäuren entstehen (Yuan & Kean, 2003a). Nach dem aktuellen Stand der Technik ist die Verbrennung von HKW in Wässern gängige Praxis. Um die Verbrennungstemperatur möglichst niedrig zu

halten, kommen häufig Katalysatoren wie Pt zum Einsatz. Hier besteht jedoch die Gefahr der Bildung von hochgiftigen polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (De Jong et al., 2004). Zudem ist die Verbrennung von wässrigen Abfällen als extrem energie- und kostenintensiv einzuschätzen.

Eine Alternative zu den bisher genannten Reinigungsverfahren stellt die reduktive Dehalogenierung von HKW dar, bei der selektiv das Halogenatom durch Wasserstoff ersetzt wird. Im Allgemeinen verringert die Dehalogenierung die Toxizität eines Schadstoffes und unterstützt damit die Möglichkeit der biologischen Verwertung organischer Reststoffe in einer Klärwerksstufe. Die reduktive Dehalogenierung in wässriger Lösung wird beispielsweise durch stöchiometrisch reagierende Reduktionsmittel, wie nullwertige Metalle (z.B.  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Zn}^0$ ) oder komplexe Metallhydride (z.B.  $\text{NaBH}_4$ ), erreicht. Eine gute Literaturübersicht zu  $\text{Zn}^0$  als Reduktionsmittel bieten Arnold et al. (1999). Bei Wasserreinigungsverfahren hat sich vor allem das umweltverträgliche metallische Eisen als Reduktionsmittel bewährt (z.B. Gillham & O'Hannesin, 1994; Wang & Zhang, 1997; Kopinke et al., 2003c). Für den Einsatz von metallischem Eisen als Reduktionsmittel zur Grundwassereinigung kann man inzwischen auf langjährige Erfahrungen zurückgreifen. So beobachteten Farrell et al. (2000) die reduktive Dechlorierung von Trichlorethen mit Eisen unter verschiedenen Milieubedingungen über eine Zeitdauer von zwei Jahren. Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass bei einer Reihe von HKW, wie Halogenaromaten, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und weiteren partiell chlorierten Kohlenwasserstoffen die Reduktion mit Eisen gänzlich versagt oder extrem langsam verläuft (Wan et al., 1999; Kopinke et al., 2004b). Ein neuerer Trend ist die Herstellung und Anwendung von kolloidalen Eisenpartikeln oder von eisengeträgerten Bimetallkatalysatoren, die z.B. in den Aquifer eingespült werden können (Elliott & Zhang, 2001; Zhang, 2003; Nutt et al., 2005). Jedoch müssen, zumindest in Deutschland, die oftmals toxischen nanoskaligen Bimetallkatalysatoren nach Verbrauch wieder vom Grundwasser abgetrennt werden (Kopinke et al., 2004b).

Die reduktive Dehalogenierung mit metallischem Eisen ist eine Redoxreaktion, bei der das Eisen oxidiert wird bzw. korrodiert. Die Korrosionsrate von Eisen kann durch Beaufschlagung eines elektrischen Potentials gesteuert werden. Wird eine Elektrode aus Eisen oder einem anderen elektrisch leitfähigen Material als Katode betrieben, können viele HKW elektrochemisch dehalogeniert werden. Elektrischer Strom ist ein erheblich billigeres Reduktionsmittel als Chemikalien und beinahe unbegrenzt verfügbar. Halogenverbindungen wie Tetrachlormethan oder Chloroform können an einer Katode durch die "direkte" Übertragung von Elektronen dechloriert werden (Li & Farrell, 2000). Andere Verbindungen wie Trichlorethen werden an einer Katode durch die Reaktion mit atomarem Wasserstoff, welcher der Reduktion von Wasser entstammt, "indirekt" dechloriert (Li & Farrell, 2001). Aber auch die elektrochemische Reduktion versagt bei vielen halogenorganischen Verbindungen wie den Halogenaromaten (Köhler, 2000). Im



Anhang A3 können eigene Untersuchungen zu möglichen Wechselwirkungen zwischen Sorption und elektrochemischer Dechlorierung von CKW eingesehen werden.

Wesentlich effektiver ist die katalytische Hydrodehalogenierung mit Wasserstoff unter Einsatz von Metallkatalysatoren. Katalytische Verfahren können mit hoher Selektivität bei gleichzeitiger Energie- und Ressourcenschonung Umweltgifte in unschädliche Substanzen umwandeln. In einem Reviewartikel von Lunin & Lokteva (1996) werden die unterschiedlichen Methoden der katalytischen Hydrodehalogenierung von organischen Verbindungen dargestellt. Einen ausführlichen Überblick über katalytische Verfahren zur Behandlung von kontaminierten Wässern geben Matatov-Meytal & Sheintuch (1998) und Pirkanniemi & Sillanpää (2002). In der Praxis wird meist Pd angewandt, wegen seiner hohen katalytischen Aktivität, Selektivität und Stabilität gegenüber den Milieubedingungen realer Wässer (z.B. pH-Wert, Komplexbildner) (Munakata et al., 1998; Aramendia et al., 1999a&b; Lowry & Reinhard, 2000). Ein wichtiger Vorteil von Pd-Katalysatoren ist die Möglichkeit zur Hydrodehalogenierung einer sehr großen Bandbreite von Verbindungen (siehe Kap. 2.2).

Je nach Zusammensetzung des Grundwassers ist die Verlagerung der Schadstoffbehandlung von der Wasser- in die Gasphase sinnvoll (Kopinke et al., 2003b). Um das Grundwasser effektiv zu reinigen, müssen die halogenorganischen Verbindungen quantitativ gestrippt werden. Die Stripppbarkeit einer Substanz ist maßgeblich von ihrer Flüchtigkeit abhängig. Die Flüchtigkeit von HKW streut sich über mehrere Größenordnungen. Meist sind weniger halogenierte Substanzen flüchtiger als ihre stärker halogensubstituierten Pendanten. So besteht die Gefahr, dass die im Grundwasser mengenmäßig bedeutsamen HKW für die erforderliche Strippung nicht ausreichend flüchtig sind. In diesem Fall kann es sinnvoll sein, in einem vorgeschalteten Verfahrensschritt die Flüchtigkeit der HKW durch Teildehalogenierung zu erhöhen (siehe Kap. 2.3).

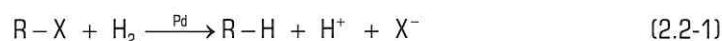
## 2.2 Hydrodehalogenierung von HKW an Palladiumkatalysatoren

Pd gilt neben anderen möglichen Katalysatorkomponenten wie Pt, Rh oder auch Nickel als katalyseaktivstes Metall für Hydrierungen und Hydrodehalogenierungen. Die Hydrodehalogenierung von HKW mit Pd-Katalysatoren hat großes Potenzial zur Detoxifizierung von kontaminierten Wässern. Unter Detoxifizierung soll hierbei die gezielte selektive Umwandlung halogenorganischer Verbindungen in ungiftige, biologisch leicht abbaubare organische Moleküle verstanden werden. Die *selektive* reduktive Dehalogenierung stellt eine effiziente Alternative zu den *unselektiven* und meist teureren Oxidationsverfahren dar.

An Pd-Katalysatoren erfolgt für viele halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe innerhalb der Stoffklassen der ungesättigten, gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe die reduktive Dehalogenierung schnell und vollständig. Die Pd-katalysierte Hydrodehalogenierung von HKW kann sowohl in der Gasphase (z.B. Coq et al., 1986; Kopinke et al., 2003b) als auch in der Flüssigphase (z.B. Hoke et al., 1992; Schreier & Reinhard, 1995; Schüth & Reinhard, 1998) erfolgen.

Als Reduktionsmittel wird in das Reaktionsmedium normalerweise Wasserstoff zudosiert, der aber auch elektrochemisch (McNab & Ruiz, 1998) oder *in situ* durch die Korrosion des  $\text{Fe}^0$  von eisengeträgerten Bimetallkatalysatoren erzeugt werden kann (Grittini et al., 1995; Zhang et al., 1998). Die Löslichkeit  $S_{\text{H}_2}$  von  $\text{H}_2$  in Wasser kann in Anbetracht des stöchiometrischen Verbrauchs bei hohen HKW-Konzentrationen problematisch gering sein ( $T = 15^\circ\text{C}$ :  $S_{\text{H}_2} = 0,84 \text{ mM}$ ; Lide, 1994). Um die Menge an gelöstem Reduktionsmittel zu erhöhen, können alternativ zu  $\text{H}_2$  wassermischbare Wasserstoffquellen wie Ameisensäure oder Hydrazin eingesetzt werden (Wiener et al., 1991; Kopinke et al., 2004a). Urbano & Marinas (2001) stellten die Literatur zur Hydrodehalogenierung von halogenorganischen Verbindungen an Pd-Katalysatoren bis zum Jahre 2001 in einem Review zusammen. Ein dramatischer Preissturz für Pd auf dem internationalen Edelmetallmarkt (Januar 2005: ca.  $6 \text{ € g}^{-1}$ ) hat die Chancen für die technische Nutzung dieses Metalls weiter verbessert.

Pd wird bei katalytischen Dehalogenierungsreaktionen entweder geträgert, wie z.B. auf Eisen, Aluminiumoxid oder Aktivkohle, oder - seltener - als Kolloid verwendet. Die Hydrodehalogenierung folgt der Reaktionsgleichung 2.2-1.



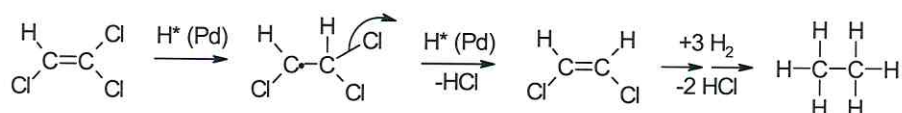
Das Molekül sorbiert am Pd und Wasserstoff wird am Pd aktiviert. Das sind die Voraussetzungen dafür, dass das Halogenatom vom organischen Molekül abgelöst und durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird. Dabei kann das organische Molekül sowohl eine gesättigte, eine olefinische oder eine aromatische Struktur besitzen (Urbano & Marinas, 2001). Zur Behandlung von halogenorganisch belasteten Wässern werden als Katalysatorträger Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Zeolithe sowie Aktivkohle und vor allem  $\text{Fe}^0$  eingesetzt (Matatov-Meytal & Sheintuch, 1998).

Der Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydrodehalogenierung wurde bisher im Detail nicht eindeutig geklärt. Voraussetzung für die Reaktion ist die Chemisorption von HKW-Molekülen und Wasserstoff am Pd. Naheliegender ist dabei sowohl ein Mechanismus, bei dem ein aktiviertes Wasserstoffmolekül angreift und Halogenwasserstoff freigesetzt wird, aber auch ein radikalischer Verlauf der Hydrodehalo-



genierung ist denkbar. Das Wasserstoffmolekül wird nach einem möglichen radikalischen Mechanismus am Pd gespalten und greift als atomarer Wasserstoff am HKW-Molekül an (Köhler, 2000).

Eine mögliche mechanistische Vorstellung der Hydrodechlorierung von Trichlorethen (TCE) zum Endprodukt Ethan ist in Abb. 2.2-1 dargestellt. Die Dechlorierungsreaktion geht vermutlich mit einer Auflösung der Doppelbindung einher. Durch den Angriff eines Wasserstoffatoms wird ein HCl vom TCE abgelöst und im Reaktionsmedium abgesättigt. Im weiteren Reaktionsverlauf wird die Doppelbindung wieder geschlossen und durch weitere Anlagerung von Wasserstoff und damit Hydrierung zum Alkan erneut HCl freigesetzt. Aliphatische HKW werden wahrscheinlich durch Substitutionsreaktionen entweder ionisch oder radikalisch dehalogeniert.



**Abb. 2.2-1:** Darstellung eines möglichen Reaktionsmechanismus bei der Pd-katalysierten Hydrodehalogenierung am Beispiel von Trichlorethen

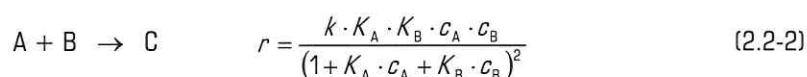
Ein zweites mögliches Reaktionsschema wurde von Ordonez et al. (2000) veröffentlicht. Die Autoren vermuten, dass HKW mit Doppelbindungen die Bildung von Wasserstoffradikalen verhindern. Die ungesättigten Moleküle sorbieren sehr leicht an der metallischen Oberfläche des Pd und erschweren den Kontakt zwischen Pd und H<sub>2</sub>. Der von den Autoren beschriebene Reaktionsmechanismus erscheint allerdings wenig realistisch. Demnach würden durch Hydrierung aus halogenierten Olefinen zunächst die weniger reaktiven halogenierten Aliphaten entstehen. Aus Dichlorethen würde beispielsweise als Zwischenprodukt Dichlorethan entstehen, das extrem langsam reagieren würde. Die Praxis zeigt aber, dass alle drei Isomeren des Dichlorethens in der Wasserphase sehr schnell und vollständig reagieren (Mackenzie et al., 2005c). Detaillierte Untersuchungen zu den Mechanismen von reduktiven Dehalogenierungsreaktionen an katalytisch aktiven Metallen beschreiben Kovalchuk & d'Itri (2004).

Generell ist eine direkte, vollständige Dehalogenierung ohne Bildung von Zwischenprodukten wünschenswert. Die HKW-Moleküle sollen idealerweise am Pd sorbieren und dort vollständig dehalogeniert werden. Ungünstig ist die Bildung von langsamer reagierenden, teildehalogenierten Zwischenprodukten. Kopinke et al. (2003b) konnten zeigen, dass der Reaktionsweg entscheidend vom Umgebungsmilieu und der Temperatur abhängt. In der Wasserphase und bei hohen Gastemperaturen wird die Ablösung des Reaktionsprodukts Halogenwasserstoff erleichtert – der Reaktionsweg Dehalogenierung steht offen. Beim Abbau von halogenierten Alkenen sind Hydrierung und Hydrodehalogenierung konkurrierende

Reaktionen. So wird nach Kopinke et al. (2003b) Chlorethen bei Raumtemperatur an einem Pd-Katalysator in der wässrigen Phase zu Ethan und HCl umgewandelt. Im Gegensatz zur Reaktion in der Wasserphase wird Chlorethen bei milden Temperaturen (60°C) in der Gasphase zu Chlorethan hydriert, welches jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen nicht dechloriert wird. Nur bei erhöhter Temperatur des Gasstromes erfolgt ein weiterer Abbau zu Ethan und HCl.

### 2.2.1 Spezifische katalytische Aktivität von Palladiumkatalysatoren

Um die Reaktivität unterschiedlicher Halogenverbindungen bei der Hydrodehalogenierung vergleichen zu können, ist die Beschreibung ihrer (relativen oder absoluten) Reaktionsgeschwindigkeiten mit möglichst wenigen Parametern wünschenswert. Im einfachsten Fall einer Kinetik erster Ordnung kann dafür *eine* Geschwindigkeitskonstante ausreichen. Leider ist die Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen meist komplizierter. Wichtig ist zunächst die Frage, welcher der möglichen Teilschritte des Gesamtprozesses - von der Adsorption der Edukte bis zur Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche - für die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend ist. Der allgemeine Fall wird durch Geschwindigkeitsgesetze vom Hougen-Watson-Typ beschrieben und ist in der einschlägigen Literatur ausführlich behandelt. Für den Spezialfall, dass die chemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist und die Reaktanden einer Langmuir-Adsorptionsisotherme folgen, ergeben sich Geschwindigkeitsgesetze vom Langmuir-Hinshelwood-Typ (Baerns et al., 1987), z.B. für die Reaktion



mit  $k$  als effektiver Geschwindigkeitskonstante und  $K_A$ ,  $K_B$  als Adsorptionskoeffizienten der Edukte am Katalysator (d.h. am Pd und nicht am Träger). Unter der Annahme des Spezialfalls, dass eines der Edukte B (z.B. Wasserstoff) im großen Überschuss vorliegt ( $c_B \gg c_A$ ), der Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche mit A klein ist ( $K_A \cdot c_A \ll 1$ ) sowie A und B nicht um die gleichen reaktiven Zentren konkurrieren, vereinfacht sich das Geschwindigkeitsgesetz zu  $r = k \cdot c_A$  (vgl. Lowry & Reinhard, 2001). Darin hat  $k$  die Funktion einer gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, die die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses hinreichend beschreibt. Es ist also wichtig, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen die Reaktionskinetik über einen möglichst weiten Umsatzbereich einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt. In der vorliegenden Arbeit ist dies für die meisten Versuche gelungen. Die Abbildungen 4.1-9 bis 4.1-11 und 4.1-13 zeigen Beispiele, wie in Batch-experimenten am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Pd/Aktivkohle-Katalysator (Pd/AK) die Kinetiken der

Dehalogenierungsreaktionen bezüglich der HKW-Konzentrationen (pseudo-)erster Ordnung auswertbar sind. Die Arbeiten von Schüth & Reinhard (1998) oder Lowry & Reinhard (1999) bestätigen, dass für Batchversuche am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator für viele CKW eine Reaktionskinetik erster Ordnung angenommen werden kann. Lowry & Reinhard (2000) vermuteten für die Reaktionskinetik im Festbettreaktor ebenfalls ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Eine Reaktionskinetik erster Ordnung bedeutet, dass die Pd-Oberfläche noch weit entfernt von einer Sättigung mit Edukt- oder Produktmolekülen ist. Dies ist bei den hier angewandten niedrigen HKW-Konzentrationen durchaus plausibel. Bei beginnender Oberflächensättigung des Palladiums würde die gemessene Reaktionsordnung von Eins abweichen und in Richtung Null tendieren.

Durch Kopinke et al. (2003b) wurde die spezifische Pd-Aktivität  $A_{\text{Pd}}$  (in L g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) als Vergleichsparameter für die "Leistung" des Palladiums unterschiedlicher Katalysatoren eingeführt (Gl. 2.2-3). Dabei geht nicht die Oberfläche, sondern die Masse des Pd in die Betrachtung ein. Die spezifische Pd-Aktivität beschreibt anschaulich, welches Volumen kontaminierten Wassers innerhalb einer bestimmten Zeit beim Einsatz einer definierten Masse Pd gereinigt werden kann.

$$A_{\text{Pd}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Pd}} \cdot \tau_{1/2}} = \frac{1}{c_{\text{Pd}} \cdot \tau_{1/2}} \quad (2.2-3)$$

Dabei sind  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  das Volumen an HKW-haltiger wässriger Lösung,  $m_{\text{Pd}}$  die Masse Pd auf dem eingesetzten Katalysator,  $c_{\text{Pd}}$  die nominelle Pd-Konzentration im Reaktionsmedium und  $\tau_{1/2}$  die Halbwertszeit der betrachteten Substanz. Legt man eine Reaktionskinetik erster Ordnung zu Grunde, bedeutet eine spezifische Pd-Aktivität von 100 L g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> eine Abreinigung von ca. 98,5 % für einen Liter Wasser mit 10 mg Pd innerhalb von 6 Minuten.

Ist die Reaktion so langsam, dass die Halbwertszeit im Versuchszeitraum nicht erreicht wird, kann die Halbwertszeit einer Substanz bei einer Dehalogenierungsreaktion mit Reaktionskinetik erster Ordnung auch nach Gl. 2.2-4 berechnet werden.

$$\tau_{1/2} = \Delta t \cdot \frac{\ln 2}{\ln(c_{t_1}/c_{t_2})} \quad (2.2-4)$$

1 und 2 sind ausgewählte Messpunkte auf einer experimentell ermittelten Reaktionskurve  $c = f(t)$ , wobei  $c_{t_1}$  und  $c_{t_2}$  die Konzentrationen der Substanz zu den Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  sind. Die Zeitdifferenz wird durch ( $\Delta t = t_2 - t_1$ ) berücksichtigt.



Gl. 2.2-5 kommt dann zur Anwendung, wenn daraus die spezifische Pd-Aktivität abgeleitet wird. Die Gleichung hat wiederum nur Gültigkeit für Reaktionen, die einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgen (Kopinke et al., 2004a).

$$A_{\text{Pd}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Pd}} \cdot [t_2 - t_1]} \cdot \frac{\ln(c_{t_1} / c_{t_2})}{\ln 2} \quad (2.2-5)$$

Neben der Auswertung über zwei ausgewählte Messpunkte kann auch die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $k$  zur Berechnung der spezifischen Pd-Aktivität verwendet werden. Dabei entspricht  $k$  dem Anstieg der Regressionsgeraden bei der Auftragung von  $-\ln(c_t / c_0) = f(t)$ .

Bei der Diskussion von Katalysatoraktivitäten muss berücksichtigt werden, dass die Variation des Trägermaterials je nach den Wechselwirkungen zwischen der Aktivkomponente und dem Trägermaterial die spezifische Pd-Aktivität, die Selektivität und die Stabilität des Katalysators heben oder senken kann (Matatov-Meytal & Sheintuch, 1998). Zwischen Trägermaterial und metallischem Pd können sich elektronische Wechselwirkungen entfalten.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kann gegenüber Pd als Elektronendonator wirken und das Pd negativ aufladen (Sun et al., 2002). Eine negative Ladung des Pd führt wahrscheinlich zu einer geringeren Sorptionsaffinität des Pd gegenüber halogenierten Verbindungen. Andererseits führen die stabilisierenden elektronischen Wechselwirkungen zwischen Träger und Pd zu kleinen, nadelförmigen Pd-Clustern (TEM-Aufnahmen in Yuan & Keane, 2004). Die schwächeren Wechselwirkungen zwischen Pd und Aktivkohle bewirken eine vernachlässigbare Aufladung des Pd, lassen aber die Pd-Cluster größer und linsenförmig erscheinen. Zudem führen die geringeren Wechselwirkungen zwischen Pd und Aktivkohle zu einer stärkeren Pd-Erosion in Säuren, was bei einem Vergleich der beiden Katalysatoren besonders bei langen Standzeiten in Festbettreaktoren beachtet werden muss. Yuan & Keane (2004) geben den Durchmesser der Pd-Cluster auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit 2...3 nm und auf Aktivkohle mit 12...13 nm an, wenn beide Katalysatoren mit dem gleichen Imprägnierungsverfahren hergestellt werden. Weitere Angaben zur Größe von Pd-Clustern auf oder in verschiedenen Trägermaterialien können in Fritsch et al. (2003) gefunden werden.

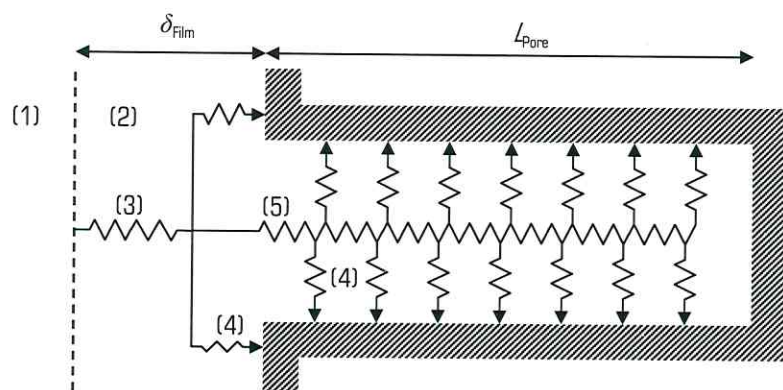
## 2.2.2 Einfluss von Transporteffekten auf die Brutto-Geschwindigkeit heterogen katalysierter Reaktionen

Die heterogene Katalyse besteht aus mehreren Teilschritten. Die an einer porösen Katalysatoroberfläche stattfindenden Teilschritte sind

1. der Antransport der Reaktanden durch den laminaren Grenzfilm um das Korn (Filmtransport),
2. die Porendiffusion der Reaktanden im Partikel und
3. die chemische Reaktion an den aktiven Zentren der inneren Katalysatoroberfläche.

Eine allgemeine Behandlung des Einflusses von Transporteffekten auf die effektive Geschwindigkeit von heterogen katalysierten Reaktionen findet sich in Levenspiel (1972, S. 460-536) oder in Baerns et al. (1987, S. 111-162). Abb. 2.2-2 skizziert die Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion an einem porösen Katalysatorkorn.

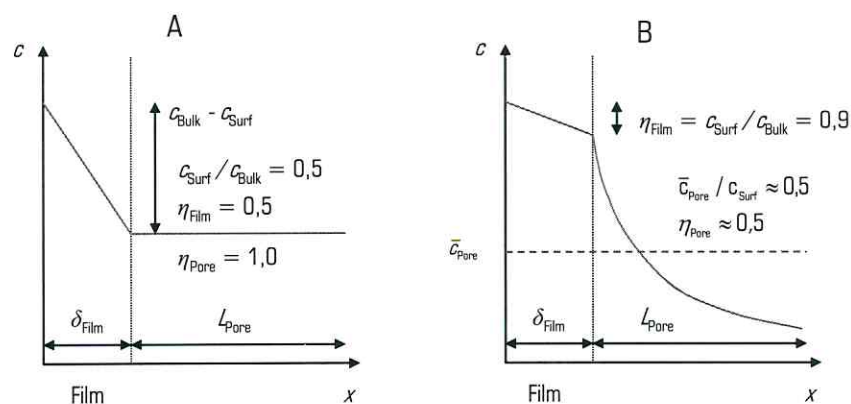
Für die exakte kinetische Beschreibung des chemischen Reaktionsschrittes werden häufig Geschwindigkeitsgesetze vom Hougen-Watson-Typ verwendet, die eine Vielzahl von Koeffizienten für die einzelnen Elementarschritte an der Katalysatoroberfläche, wie Adsorption und Desorption von Edukten und Produkten, enthalten. Für die Kombination von Reaktionskinetik und Transportkinetik ist es jedoch zweckmäßig, einfache Ansätze mit möglichst wenigen Konstanten zu nutzen. Oft reicht es aus, zur Beschreibung von Transporteffekten ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für eine irreversible chemische Reaktion zu verwenden. Dies ermöglicht eine relativ einfache mathematische Beschreibung des Kombinationseffektes von Transport und Reaktion, weil dann alle drei Teilprozesse lineare Prozesse bezüglich der Konzentration der Reaktanden sind. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass der Anteil an reaktiver äußerer Oberfläche gegenüber der inneren Oberfläche vernachlässigt werden kann. Dies ist für nicht zu kleine poröse Partikel sicher gerechtfertigt.



**Abb. 2.2-2:** Modellhafte Darstellung des Stofftransports bei einer heterogen katalysierten chemischen Reaktion an einem porösen Katalysatorkorn (nach Levenspiel, 1972) mit (1) Bulkphase, (2) laminarem Grenzfilm, (3) Stofftransport durch den Grenzfilm, (4) Sorption und Reaktion an der Katalysatoroberfläche und (5) Stofftransport im Porenvolumen

Der äußere Filmtransport beeinflusst die Intrapartikelprozesse, indem der Filmeffekt die Eduktkonzentration über der äußeren Kornoberfläche bestimmt. Ansonsten laufen die Intrapartikelprozesse in der gleichen Weise mit oder ohne Filmeffekt ab. Die Modelle für ihre Beschreibung, insbesondere der Zahlenwert des Porennutzungsgrades (formale durchschnittliche Stoffkonzentration im gesamten Kornvolumen bezogen auf die Konzentration über der äußeren Oberfläche:  $\eta_{\text{Pore}} = \bar{c}_{\text{Pore}} / c_{\text{Surf}}$ ), bleiben unverändert. Andererseits bestimmt die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion maßgeblich das Ausmaß des Filmeffekts: schnelle Intrapartikelprozesse erzeugen einen "Sog" in Form eines Konzentrationsgradienten für die Eduktmoleküle in das Katalysatorkorn hinein. Dies ist die Triebkraft für den Filmeffekt. Umgekehrt führen langsame Intrapartikelprozesse zu einem langsamen Stofftransport durch den laminaren Grenzfilm. Der Zahlenwert des Film- bzw. externen Wirkungsgrades  $\eta_{\text{Film}}$  (Stoffkonzentration über der äußeren Kornoberfläche bezogen auf die Stoffkonzentration in der Bulkphase:  $\eta_{\text{Film}} = c_{\text{Surf}} / c_{\text{rei}}$ ) hängt demzufolge maßgeblich von der Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion ab. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.2-3 illustriert.

Je niedriger der Porenwirkungsgrad  $\eta_{\text{Pore}}$  ist, umso steiler fällt das Konzentrationsprofil im Katalysatorkorn ab. Die nicht direkt messbare Konzentration  $c_{\text{Surf}}$  über der äußeren Kornoberfläche steigt trotz gleicher mittlerer Eduktkonzentration im Katalysatorkorn an. Damit sinkt die Triebkraft für den diffusiven Stofffluss durch den stagnanten Grenzfilm. Der Diffusionsstrom und der Stoffumsatz nehmen beide ab.



**Abb. 2.2-3:** Filmeffekt als Funktion des Konzentrationsverlaufes einer Substanz im Katalysatorkorn  
 A: Stärkerer Filmeffekt (niedrigerer Filmwirkungsgrad  $\eta_{\text{Film}}$ ) durch hohen Porennutzungsgrad  $\eta_{\text{Pore}}$   
 B: Schwächerer Filmeffekt (höherer Filmwirkungsgrad  $\eta_{\text{Film}}$ ) durch geringeren Porennutzungsgrad  $\eta_{\text{Pore}}$

Bei einem niedrigen Filmwirkungsgrad wirkt sich eine Verringerung des Porennutzungsgrades nur wenig auf den Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{\text{ges}}$  aus ( $\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{Pore}} \cdot \eta_{\text{Film}}$ ), weil sie durch eine parallele Zunahme des Film-



wirkungsgrades kompensiert wird. Anschaulich gesprochen: wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion sinkt, dann steigt die Konzentration über der äußeren Oberfläche ( $c_{\text{Surf}}$ ) an. Wichtig ist ferner die allgemeine Feststellung, dass für Reaktionen nach einer Kinetik erster Ordnung Transporteffekte die meßbare, d.h. die scheinbare Reaktionsordnung nicht beeinflussen, weil alle Teilprozesse erster Ordnung bezüglich der Eduktkonzentration verlaufen.

Der äußere Transport von Reaktanden durch den stagnanten Grenzfilm um das Korn und der Transport im Porenvolumen des Korns sind als nacheinander geschaltete Reaktionswiderstände zu verstehen. Es ist die effektive bzw. messbare Reaktionsgeschwindigkeit, die die Effizienz eines Reinigungsverfahrens bestimmt. Es kann nur die Stoffmenge reagieren, die durch den laminaren Grenzfilm gelangt. Das bedeutet, dass unter der Bedingung des limitierenden äußeren Stofftransports bzw. bei starkem Filmeffekt ( $\eta_{\text{Film}} \rightarrow 0$ ) die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nicht beliebig gesteigert werden kann.

Für ein Reaktionssystem mit limitierenden inneren Transportprozessen ( $\eta_{\text{Pore}} \rightarrow 0$ ) gilt, dass die Erhöhung der chemisch möglichen Reaktionsgeschwindigkeit formal unbegrenzt in eine höhere effektive Reaktionsgeschwindigkeit umgesetzt werden kann (Mackenzie et al., 2005c). Das heisst, bei einem hohen äußeren Wirkungsgrad bzw. vergleichsweise schneller Filmdiffusion ( $\eta_{\text{Film}} \rightarrow 1$ ) ist es sinnvoll, die chemisch bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit im Porenvolumen des Katalysators zu erhöhen. Ein geeignetes Mittel zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Porenvolumen könnte die Anhebung der HKW-Konzentration mit Hilfe von Sorption sein. Auf diese Weise könnte durch Kopplung von Sorption und Reaktion die Reinigungseffizienz einer Grundwasserbehandlungsanlage verbessert werden.

### 2.2.3 Palladiumkatalysatoren im Feldversuch

Pd-Katalysatoren wurden in Feldversuchen zur Grundwasserreinigung mit wechselndem Erfolg angewandt. Die Verlagerung der katalytischen Hydrodehalogenierung von der Wasser- in die Gasphase ist eine in Feldversuchen erfolgreich erprobte Technologie und wird in Kap. 2.3.1 und bei Kopinke et al. (2003b) ausführlich dargestellt.

Die Zerstörung von gelösten HKW in der Wasserphase wird stark durch die Zusammensetzung des Grundwassers bestimmt. In vielen Grundwässern sind Katalysatorgifte wie organische Sulfide,  $\text{H}_2\text{S}$  oder Sulfite gelöst, die zur Desaktivierung des Katalysators führen (Siantar et al., 1996; Mackenzie et al., 2000, Korte et al., 2000). Am Standort Bitterfeld war der Einsatz eines auf Zeolith geträgerten Pd-Katalysators erfolglos. Das Palladium wurde durch im Grundwasser gelöste Katalysatorgifte schnell und irreversibel vergiftet (Schüth & Kummer, 2003).

Ein weiteres Problem ist die biologische und abiotische Belagbildung auf dem Katalysator (Fouling und Scaling). Korte et al. (2000) setzten an zwei Standorten in den USA palladiertes Eisen (Pd/Fe) zur Behandlung von Trichlorethen-haltigen Grundwässern ein. Die erreichte Reinigungsleistung war über mehrere Tage ausreichend, bis sie wegen der Bildung eines Biofilms auf dem Katalysator nachließ. Wahrscheinlich wurde der durch Eisenkorrosion freigesetzte Wasserstoff durch sulfatreduzierende Mikroorganismen unter Bildung des Katalysatorgiftes  $\text{H}_2\text{S}$  verwertet. Der Betrieb des Pd/Fe-Katalysators konnte nur über eine längere Zeit aufrechterhalten werden, wenn das Sulfat aufwendig in einer Anionenaustauschersäule vor dem Katalysator aus dem Grundwasser entfernt wurde. Ein ähnlicher Vergiftungseffekt wurde von Kopinke et al. (2002a) nach der Zudosierung von gasförmigem Wasserstoff in den sulfathaltigen Grundwasseranstrom eines Pd-Katalysators am Standort Bitterfeld beschrieben.

In den von McNab et al. (2000) durchgeführten Feldversuchen an einem Standort nahe San Francisco wurde der erforderliche Wasserstoff von einer Elektrolysezelle mit Graphitelektroden bereitgestellt (zugehörige Laborversuche in McNab & Ruiz, 1998). Bei der Elektrolyse wurde unvermeidlich auch eine stöchiometrische Menge Sauerstoff freigesetzt. Nachteilig daran ist, dass die parasitäre Reduktion des Sauerstoffs am Pd den  $\text{H}_2$ -Verbrauch erhöht und die Katalysatoraktivität in Bezug auf die Dehalogenierung senkt (Lowry & Reinhard, 2001). Kern des Verfahrens war die Anreicherung des Grundwassers mit den Gasen und die Dechlorierung der gelösten CKW an einem Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Jedoch traten bereits nach 50 h Betriebsdauer nicht tolerierbare Desaktivierungserscheinungen auf. Anscheinend können im Grundwasser gelöste hohe Salzfrachten wie Bicarbonat die katalytische Aktivität des Palladiums beeinträchtigen (Lowry & Reinhard, 2000). Die Katalysatoraktivität konnte durch Spülung des Reaktors über 50 h mit deionisiertem Wasser wieder hergestellt werden. Ausserdem erwies sich eine Belüftung des Katalysators als nützlich. Bei Einhaltung der (sehr langen) Regenerationsphasen konnte eine ausreichende Reinigungsleistung der Anlage über ein Jahr aufrecht erhalten werden. Die im Feldversuch von McNab et al. (2000) erreichte Katalysatoraktivität für Trichlorethen mit einem Wert von  $A_{\text{Pd}} \approx 0,1 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ist jedoch als sehr gering einzuschätzen.

Die Feldanwendungen eines Pd-Katalysators mit Zeolithträger werden in Schüth et al. (2004) beschrieben. An den Standorten Backnang und Denkendorf (nahe Stuttgart) wurden CKW-haltige Grundwässer gefördert und die gelösten CKW katalytisch am Pd-Kontakt dechloriert. An beiden Standorten war das Grundwasser frei von unpolaren schwefelhaltigen Katalysatorgiften. Die gelösten ionischen Katalysatorgifte (insbesondere Hydrogensulfid) sollten durch Trägerung des Pd auf einem sehr hydrophoben Zeolithen vom Pd ferngehalten werden. Die ionischen Verbindungen können nur schwer in die hydrophoben Poren der Zeolithen eindringen, wodurch das in den Poren befindliche Pd geschützt wird. In



Laborversuchen hatten sich die besonders hydrophoben, synthetischen Zeolithe vom Typ Y200 als geeignet erwiesen (Schüth et al., 2000). An den Standorten Backnang und Denkendorf war der Abreinigungsgrad am Pd/Zeolith-Katalysator stabil und ausreichend, wenn der Reaktor zur Abtötung von Mikroorganismen regelmäßig mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  gespült wurde. Schad et al. (2003) berichten, dass mit diesem Verfahren am Standort Denkendorf cis-Dichlorethen und Trichlorethen mit spezifischen Pd-Aktivitäten von ca.  $0,05 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  umgesetzt werden konnten. Mackenzie et al. (2005c) zeigten, dass die Aktivitätswerte eines handelsüblichen Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators unter Laborbedingungen um bis zu vier Größenordnungen höher sein können (cis-Dichlorethen:  $A_{\text{Pd}} \approx 500 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Wahrscheinlich sind starke Transportwiderstände der Grund für die langsame Reaktion am Pd/Zeolith-Katalysator. Ein Hinweis darauf sind die praktisch identischen Reaktionsgeschwindigkeiten von prinzipiell unterschiedlich reaktiven Substanzen.

#### 2.2.4 Interaktion von Sorption und Reaktion

Eine Grundbedingung für Katalyse ist der Kontakt zwischen Reaktand(en) und der Aktivkomponente des Katalysators. Im Allgemeinen wird die katalytische Hydrodehalogenierung von halogenorganischen Verbindungen an Pd mit einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz beschrieben (siehe Kap. 2.2.1). Wasserstoff wird vom Pd absorbiert, aktiviert und reagiert anschließend mit dem am Pd adsorbierten HKW. In Batchexperimenten hat Pd großes Potenzial zur Detoxifizierung von HKW-belasteten Wässern gezeigt (z.B. Schreier & Reinhard, 1995). Die Beispiele der Feldanwendungen in Kap. 2.2.3 zeigen, dass Pd-Katalysatoren unter realen Grundwasserbedingungen eingesetzt werden können, wobei allerdings lediglich geringe spezifische Pd-Aktivitäten erreicht wurden. Bisher wurde keine prinzipielle Strategie gefunden, die Effizienz von Pd-Katalysatoren zur Reinigung von HKW-belasteten Wässern auf ein lohnendes Niveau zu erhöhen. In der vorliegenden Arbeit soll ein Konzept zur Steigerung der Effizienz von Pd-Katalysatoren vorgestellt werden.

Bei der Behandlung von halogenorganisch belasteten Wässern wurden bisher als Katalysatorträger neben  $\text{Fe}^0$  vor allem Oxide wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und im geringeren Maße Aktivkohle eingesetzt. Ein Vorteil von Aktivkohle als Katalysatorträger ist die Möglichkeit zur einfachen Rückgewinnung der Aktivkomponente Pd durch Verbrennung der Aktivkohle (Gurrath et al., 2000). Auer et al. (1998) geben einen Überblick über den Stand des industriellen Einsatzes von Aktivkohle als Trägermaterial von Edelmetallkatalysatoren. Während die Oberflächeneigenschaften von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch die Mineralstruktur und die Calcinationstemperatur vorgegeben sind, können die Eigenschaften der Aktivkohleoberfläche durch Anoxidation



(Erzeugung von sauren funktionellen Gruppen) oder durch Erhitzen unter Inertatmosphäre (Verstärkung der basischen Eigenschaften) modifiziert werden (Barton et al., 1997; Figueiredo et al., 1999).

Beide Trägermaterialien, Aktivkohle und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , zeigen sehr unterschiedliche Sorptionseigenschaften für HKW. Die Sorption von HKW an der *hydrophoben* Aktivkohle kann sehr stark sein, während die Sorptionsaffinität von HKW am *hydrophilen*  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als vernachlässigbar einzustufen ist (Schwarzenbach et al., 1993). Für eine schnelle Hydrodehalogenierung am Pd ist die Sorption der halogenorganischen Verbindung am Katalysatorträger nicht notwendige Voraussetzung. Dies zeigen die hohen spezifischen Pd-Aktivitäten, die für bestimmte HKW, wie z.B. cis-Dichlorethen, mit Pd auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) erreicht werden können.

Bisherige Lehrmeinung ist laut Baerns et al. (1987) oder Levenspiel (1972), dass die Sorption von Eduktmolekülen am Trägermaterial eine "schützende" Wirkung vor der Reaktion an der Aktivkomponente haben kann. So könnte ein sorptionsaktiver Katalysator wie Pd auf Aktivkohle (Pd/AK) die Konzentration eines betrachteten Edukts im Wasser und damit die Kontaktwahrscheinlichkeit mit der Aktivkomponente Pd verringern. Die HKW könnten durch Sorption am Trägermaterial der Reaktion entzogen werden. Weniger verbreitet ist der Gedanke, dass Sorption am Trägermaterial die Reaktion an der Aktivkomponente fördern könnte. Durch Sorption am Trägermaterial ließen sich Reaktanden in unmittelbarer Nähe zum Pd aufkonzentrieren. Die höhere Eduktkonzentration könnte zu einem stärkeren Zustrom von *mobilen* Reaktanden an das Pd führen. Dadurch könnte die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Es wäre bereits ein großer verfahrenstechnischer Vorteil, wenn die Reaktion durch die Sorption am Träger nicht allzu stark gebremst würde, denn durch Sorption kann die Verweilzeit einer Substanz in einer durchflossenen Reaktionszone drastisch verlängert werden. Dieser Retardierungseffekt könnte für einen effizienteren Abbau insbesondere von langsam reagierenden HKW ausgenutzt werden.

Der wesentliche Prozess, der die Mobilität von sorbierten Reaktanden bestimmt, ist der Transport der Eduktmoleküle im Intrapartikelvolumen des porösen Katalysatorpartikels. In der Literatur werden verschiedene Modelle zur Beschreibung des Transportes von HKW im Intrapartikelvolumen von Aktivkohlen diskutiert. Sotelo et al. (2002a) berücksichtigen in ihren Modellen die freie Diffusion im gefüllten Porenvolumen oder die Diffusion im adsorbierten Zustand auf der Aktivkohleoberfläche (Oberflächendiffusion). Die einfachsten Modellvorstellungen sind, dass entweder die Konzentration des Sorptivs an der Oberfläche nahe Null ist und für den Transport allein die Diffusion in der Flüssigphase verantwortlich ist, oder dass der Transport gänzlich im adsorbierten Zustand durch Oberflächendiffusion verläuft und die Konzentration in der Flüssigphase nahe Null ist.

Von Kodama et al. (1992) wurden in Batchexperimenten die Adsorption von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-Fluorethan (Freon 113) an granulärer Aktivkohle untersucht. Zur Auswertung passten die Autoren die beiden Modelle der freien Diffusion im Porenvolumen und der Oberflächendiffusion an die gemessene Adsorptionskinetik an. Wurde die effektive Porendiffusion allein der Diffusion in der Flüssigphase zugeschrieben, musste der berechnete Diffusionskoeffizient unabhängig von der Beladung und der Interaktion von Sorptiv und Sorptionsmittel (Sorptionsstärke) sein. Um den Transport des Freons 113 mit dem Modell der alleinigen Oberflächendiffusion sinnvoll zu modellieren, musste der angenommene (Oberflächen-) Diffusionskoeffizient mit der Beladung der Aktivkohle steigen und mit der Sorptionsstärke sinken.

Um die Beiträge beider Transportvorgänge auf die Adsorptionskinetik voneinander abzugrenzen, führten Sotelo et al. (2002b) Batchversuche zur Adsorption von 2-Chlor-Biphenyl (PCB-1) und 2,2,5,5-Tetrachlor-Biphenyl (PCB-52) an Aktivkohle durch. Von PCB-1 ist ausschließlich Physisorption an Aktivkohle bekannt, währenddessen für PCB-52 hauptsächlich Chemisorption an Aktivkohle vermutet wird. Als Konsequenz der unterschiedlichen Sorptionsmechanismen ist die Sorptionskapazität der Aktivkohle gegenüber PCB-1 erheblich größer (Adsorption in mehreren Schichten) als für PCB-52 (Adsorption nur als "Monolayer"). Zudem ist laut der Autoren die Sorptionsstärke (als Sorptionsenthalpie) des chemisorbierten PCB-52 erheblich größer als die des physisorbierten PCB-1. Beide Substanzen haben praktisch den gleichen Diffusionskoeffizienten in Wasser. Das heißt, die freie Diffusion im wassergefüllten Porenvolumen ist für beide Substanzen gleich. Dennoch ist der effektive Diffusionskoeffizient von PCB-1 zwei Größenordnungen höher als von PCB-52. Als Erklärung vermuten die Autoren, dass der Beitrag der Oberflächendiffusion zur effektiven Porendiffusion von PCB-1 drastisch größer ist als von PCB-52. Die effektive Porendiffusion von PCB-1 erfolgt demzufolge hauptsächlich durch Oberflächendiffusion, wohingegen die effektive Porendiffusion von PCB-52 vorrangig auf der freien Diffusion im Porenvolumen beruht.

Nach Shindler et al. (2001) laufen für HKW an Pd/AK-Katalysatoren die freie Diffusion im Porenvolumen und die Oberflächendiffusion parallel ab. Die konzentrierte Diffusion im Porenvolumen *und* auf der Aktivkohleoberfläche könnte eine ausreichende Mobilität der HKW-Moleküle für eine effiziente Reaktion an der Aktivkomponente Pd gewährleisten. Bisher wurde die zielgerichtete Nutzung der Sorption von HKW an das Trägermaterial von Pd-Katalysatoren zur Optimierung von Hydrodehalogenierungsreaktionen in der Umwelttechnik wenig untersucht.

In einem Review zur katalytischen Zerstörung von Wasserkontaminanten zitieren Matatov-Meytal & Sheintuch (1998) mehrere Arbeiten, die zur Reinigung von Abwässern die Sorption der Schadstoffe an Aktivkohle nutzen und die beladene Aktivkohle katalytisch regenerieren. Die Dotierung von Aktivkohle mit



Metalloxiden (Matatov-Meytal et al., 1999; Sheintuch & Matatov-Meytal, 1999) oder mit Pd (Matatov-Meytal & Sheintuch, 2000) ermöglicht die katalytische Verbrennung der sorbierten HKW, ohne dass die Aktivkohle selbst zerstört wird. Grund dafür ist die bei der katalytischen Verbrennung benötigte verhältnismäßig niedrige Temperatur von 200...350°C. Im Vergleich dazu erfordert die konventionelle thermische Regeneration von Aktivkohle Temperaturen von 800...850°C. Die Nassoxidation der organischen Bestandteile eines Abwassers aus der Textil- und Bleichindustrie mit gelöstem Sauerstoff ( $p_{O_2} = 2,65 \text{ MPa}$ ;  $T = 200^\circ\text{C}$ ) war an einem auf Aktivkohle geträgerten Cu-Katalysator auf Grund dessen Sorptionseigenschaften signifikant schneller als an einem Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Hu et al., 1999). In einer aktuellen Publikation der Arbeitsgruppe (Georgi & Kopinke, 2004) werden die Geschwindigkeiten der homogenen und der heterogenen Oxidation von Methyl-tert-Butylether (MTBE) und Trichlorethen (TCE) verglichen. Das homogene Fentonsystem diente als Referenz für die Oxidation der beiden Substanzen ohne Sorptionseinfluss. In einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Aktivkohle-Suspension war bei einem pH-Wert von 3 im Vergleich zum homogenen Fentonsystem die Oxidation des stärker an Aktivkohle sorbierenden TCE langsamer als die Oxidation des schwächer sorbierenden MTBE. In diesem Falle wirkt die Sorption der Reaktion entgegen. Obwohl die  $\text{OH}\cdot$ -Radikale an der Aktivkohle in unmittelbarer Nähe zum sorbierten Stoffanteil erzeugt wurden, war dieser wenig reaktiv – die sorbierten Anteile des MTBE und TCE werden im Porengefüge der Aktivkohle vor der Reaktion mit den  $\text{OH}\cdot$ -Radikalen geschützt. Die Autoren erklärten diesen Befund mit der zu kurzen Lebenszeit der an der Aktivkohle erzeugten  $\text{OH}\cdot$ -Radikale.

Auch zur Optimierung von reduktiven Dechlorierungsreaktionen wurde das Konzept der Interaktion von Sorption und Reaktion vereinzelt aufgegriffen. Alessi & Li (2001) benetzten  $\text{Fe}^0$ -Partikel mit kationischen Tensiden. Je nach Länge der in die wässrige Bulkphase hineinragenden hydrophoben Kohlenwasserstoffketten erhöhte sich die Dechlorierungsgeschwindigkeit von Tri- und Tetrachlorethen im Batchversuch um tensidabhängige Faktoren von 4 bis 19. Die Autoren erklären diesen Effekt mit einer Aufkonzentrierung der CKW in unmittelbarer Nähe zur Eisenoberfläche, indem längere Alkylketten die Admizellbildung und damit die Sorption der CKW verbessern. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind aber mit einer Streuung von bis zu 700 % behaftet. Zwischen Aufkonzentrierung und Reaktionsbeschleunigung konnte kein schlüssiger quantitativer Bezug aufgebaut werden. So ist der positive Einfluss der Aufkonzentrierung von CKW in unmittelbarer Nähe zum Eisen belegt, die Arbeit bleibt jedoch auf einem qualitativen Niveau.

In einer Arbeit über die Dechlorierung von Tetrachlorethen (PCE) an  $\text{Fe}^0$  auf Tensid-modifizierten Zeolithen machen Zhang et al. (2002) deutlich, dass der am modifizierten Zeolith sorbierte PCE-Anteil



der Reaktion am  $\text{Fe}^0$  zur Verfügung steht. Die PCE-Konzentrationen im Ablauf einer Säule mit dem Tensid-modifizierten bzw. sorptionsaktiven Zeolith waren deutlich kleiner als im Ablauf einer Säule mit Zeolith ohne Tensid als  $\text{Fe}^0$ -Trägermaterial. In diesem Fall zeigt das Wechselspiel zwischen Sorption am Trägermaterial und Reaktion an der Aktivkomponente synergistische Wirkung. Je nach Zuflussrate beziffern die Autoren ohne verstärkte Sorption, d.h. ohne Modifikation des Zeolithen mit Tensid, eine drei- bis neunfach höhere PCE-Ablaufkonzentration. Dieser Befund wird mit Verweis auf Weber et al. (1996) interpretiert, dass die Dechlorierung von PCE an  $\text{Fe}^0$  eine Oberflächenreaktion ist, die zwischen Eduktmolekülen und Eisen engen Kontakt benötigt (vergleichbar einer Dehalogenierungsreaktion an einem Pd-Katalysator). Zhang et al. (2002) führen zur Erklärung der schnelleren Dechlorierungsreaktion am tensidmodifizierten Katalysator zwei Thesen auf.

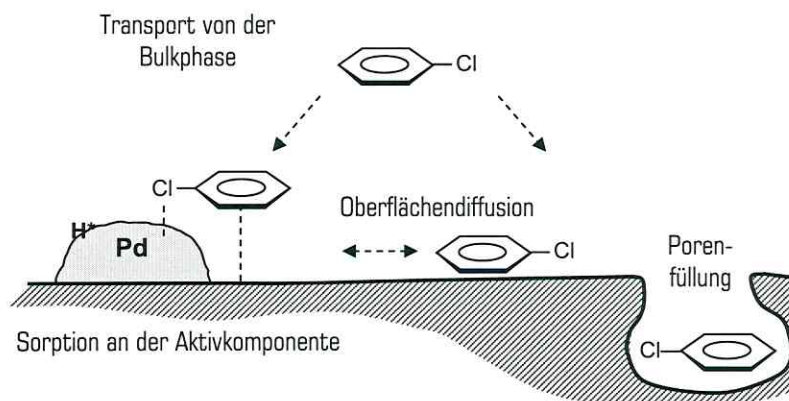
1. Die am metallischen Eisen adsorbierten Tensidmoleküle wirken als hydrophobe Mikrophasen, in denen das PCE direkt an der Oberfläche des Eisens aufkonzentriert wird.
2. Die am Zeolith adsorbierten Tensidmoleküle erhöhen die PCE-Konzentration in unmittelbarer Nähe zum reaktiven  $\text{Fe}^0$ . Die erhöhte PCE-Konzentration am Trägermaterial führt zu einem stärkeren diffusiven Zustrom von PCE an das Eisen. Im Regelfall ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Konzentration der zugeführten Eduktmoleküle.

Im Unterschied zum metallischen Eisen kann an Edelmetallkatalysatoren ein sehr breites Spektrum der halogenorganischen Verbindungen bereits bei Umgebungstemperatur effizient und vollständig dehalogeniert werden. Die Energieeffizienz dieser Verfahren ist hoch, da weder Reaktionsmedium noch Katalysator beheizt werden müssen. Das ermöglicht die simultane Adsorption von HKW an Aktivkohle als Pd-Träger und die kontinuierliche Zerstörung der sorbierten Schadstoffe am Pd, ohne die Wasserphase verlassen zu müssen. Die Schadstoffe werden durch Sorption aus dem Wasser entfernt und katalytisch am Pd zerstört. Durch die katalytische Reaktion wird das Sorptionsmittel Aktivkohle regeneriert, wodurch neue HKW adsorbieren können.

Kovenklioglu et al. (1992) stellten unseres Wissens zum ersten Mal die Sorption von CKW an Aktivkohle als Pd-Träger zur Optimierung der katalytischen Hydrodehalogenierung in Abwässern vor. Die Dechlorierung von 1,1,2-Trichlorethan war an einem Pd/AK-Katalysator schneller als an einem  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Über diesen Befund zeigten sich die Autoren überrascht, hatten sie doch den gegenteiligen Effekt erwartet. Als Fazit postulierten sie, dass der positive Effekt der Sorption umso größer ist, je geringer die CKW-Ausgangskonzentrationen im Wasser und desto höher die Sorptionsaffinität der CKW an der Aktivkohle sind. Die Idee von der Nutzung der Sorptionseigenschaften von Aktivkohle als Pd-Träger

zur verbesserten Behandlung von Abwasser wurde durch zwei US-Patente gesichert (Balko et al., 1993; Kovenklioglu et al., 1993).

Perrone et al. (1997) diskutierten, ob der an Aktivkohle sorbierte Anteil von Trichlorethen (TCE) der Reaktion am Pd zur Verfügung steht. Als erstes beluden die Autoren einen Pd/AK-Katalysator mit gasförmigem TCE und verbrachten den Katalysator anschließend in eine Reaktionslösung. Im Vergleich zur langsamen Desorption des TCE von der Aktivkohle in das Wasser erfolgte die Dechlorierungsreaktion erheblich schneller. Auf diese Weise erbrachten die Autoren den Nachweis, dass der an der Aktivkohle sorbierte Stoffanteil der katalytischen Hydrodehalogenierung am Pd zur Verfügung steht. Abb. 2.2-4 stellt schematisch die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Sorption und Reaktion von HKW an einem Pd/AK-Katalysator dar.



**Abb. 2.2-4:** Schematische Darstellung von unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Sorption und Reaktion an einem Pd/AK-Katalysator

Das Zusammenspiel von Sorption und Reaktion versagt jedoch bei der Hydrodechlorierung von 1,2,3,4-Tetrachlor-Dibenzo-Dioxin (TeCDD) (Ukisu & Miyadera, 2004). Während die Dechlorierung des TeCDD (im Lösungsmittel 2-Propanol als H-Donator) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator vollständig verlief, wurden in einem Vergleichsversuch an einem Pd/AK-Katalysator anteilmäßig bedeutsame Mengen an teichlorierten Produkten gefunden. Die Reaktion von TeCDD am Pd/AK-Katalysator verlangsamte sich nach einer anfangs schnellen Phase und erreichte geringere Umsatzgrade als am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator. Die Autoren zogen das Fazit, dass durch die starke Sorption des extrem hydrophoben TeCDD ( $\log K_{OW,TeCDD} = 6,6$ ) an der Aktivkohle Transportwiderstände so bedeutend werden, dass die Reaktion fast zum Stillstand kommt. Das impliziert eine mobile, verfügbare und eine festgelegte, der Reaktion nicht zugängliche Fraktion des adsorbierten TeCDD. Anscheinend eignet sich das Konzept der Interaktion von Sorption und Reaktion an

Pd/AK-Katalysatoren nicht für HKW mit extrem geringer (ohne Sorption kein Effekt) oder extrem hoher Sorptionsaffinität zur Aktivkohle (Festlegung des HKW durch Sorption).

Die Aufführung der unterschiedlichen chemischen Reaktionen zeigt, dass es mit Hilfe von theoretischen Überlegungen nur schwer möglich ist, den Einfluss der Sorption an Aktivkohle auf das Reaktionsgeschehen vorherzusagen. Einflussfaktoren, wie die Mobilität der sorbierten Stoffe, Entfernung zwischen Sorptions- und Reaktionsort und, wie im aufgeführten Fall der  $\text{OH}\cdot$ -Radikale, auch die Lebensdauer reaktiver Spezies scheinen das Zusammenspiel von Sorption und Reaktion wesentlich zu beeinflussen. Für ein besseres Verständnis ist es notwendig, weitere für die Umwelttechnik relevante Reaktionen tiefer zu untersuchen. Dazu wurden Batchversuche mit  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Pd}/\text{AK}$ -Katalysatoren durchgeführt und der Einfluss von verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht (Kap. 4.1.1ff). Ein Gemisch aus unterschiedlich stark sorbierenden Halogenverbindungen wurde an verschiedenen Katalysatoren umgesetzt, die Reaktionskinetik aufgezeichnet und der Einfluss von Sorptionseffekten ermittelt (Kap. 4.1.4). In Kap. 4.1.5 sind vergleichende Säulenversuche mit  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Pd}/\text{AK}$ -Katalysator beschrieben, in denen der Einfluss der Sorption auf die Reinigungseffizienz eines HKW-haltigen Wassers untersucht wird.

### 2.2.5 Mit Silikonöl imprägniertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial

Die Absorption eines Sorptivs in ein amorphes Polymer kann als Verteilung einer Substanz zwischen zwei Phasen betrachtet werden (Pauly, 1989). Ein wesentliches Merkmal der Absorption von hydrophoben Verbindungen in Silikon (Polydimethylsiloxan, PDMS) ist die freie Verteilung der Sorptive im Polymervolumen. Ein Vorteil von Sorbenzien wie PDMS ist, dass es in diesen unporösen Polymeren keine favorisierten Sorptionsplätze gibt, um die die Sorptive konkurrieren können. So treten im Gegensatz zur Aktivkohle oder anderen porösen Sorbenzien die oft unerwünschten Phänomene der Konkurrenzsorption in unporösen Polymeren nicht auf.

Für HKW und andere "kleine" Moleküle gilt im Bereich von geringen Beladungsgraden (sonst Quelleffekte) das Henry'sche Gesetz, nach dem die Konzentrationen der im Polymer gelösten Sorptive proportional ihren Dampfdrücken oder Konzentrationen im Wasser sind (Kirchheim, 1998). Das Henry'sche Gesetz gilt bei Verteilungsprozessen (Partitioning) für Einzelsubstanzen wie auch für Gemische mehrerer HKW. Aus diesem Grund können die Konzentrationsverhältnisse von HKW-Gemischen im Silikon verhältnismäßig leicht bestimmt werden. Georgi (1998) führt aus, dass der Verteilungskoeffizient  $K_0$  einer hydrophoben Substanz zwischen einem hydrophoben Polymer und Wasser proportional dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_{ow}$  ist:  $K_0 \sim K_{ow}$ . Köhler (2000) maß bei Sorptionsexperimenten mit festem



Silikon (PDMS SE 30, General Electric Plastics GmbH, Rüsselsheim) für Benzol und Chlorbenzol Sorptionskoeffizienten, die in der Größenordnung des  $K_{ow}$ -Wertes lagen.

Absorbierte Moleküle können in PDMS dreidimensional diffundieren. Von Chandak et al. (1998) werden für Trichlorethen und 1,1,2-Trichlorethan in Silikon (PDMS Type 615, General Electric Plastics) Diffusionskoeffizienten von  $1,4$  bzw.  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  angegeben ( $T = 25^\circ \text{C}$ ). Ähnliche Diffusionskoeffizienten für Chloroform und Tetrachlormethan in Silikon (PDMS RTV 615, General Electric Plastics) finden sich bei Blume (1991). Je nach Beladungsgrad einer Silikonmembran variieren die Diffusionskoeffizienten für Chloroform zwischen  $0,5$  und  $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  sowie für Tetrachlormethan zwischen  $0,2$  und  $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $T = 40^\circ \text{C}$ ). Messungen von Köhler (2000) ergaben für Benzol und Chlorbenzol Diffusionskoeffizienten von  $2,6$  bzw.  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (PDMS SE30, General Electric Plastics;  $T = 26^\circ \text{C}$ ). Die Diffusionskoeffizienten von Benzol und Chlorbenzol in Silikon betragen in etwa  $1/4$  des Wertes wie im Diffusionsmedium Wasser ( $D_{\text{Benzol}} = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $D_{\text{MCB}} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; Pauly, 1989). Der relativ geringe Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten in beiden Diffusionsmedien zeigt die hohe Beweglichkeit der Polymersegmente des Silikons. Im Falle von Wasserstoff setzt PDMS der Diffusion ( $D_{\text{H}_2} = 67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ) nahezu den gleichen Widerstand entgegen wie Wasser ( $D_{\text{H}_2} = 58 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $T = 20^\circ \text{C}$ ; Daten aus Pauly, 1989).

Die Kombination einer großen Löslichkeit eines Sorptivs im Polymer (Anreicherung) mit einer hohen Diffusivität der absorbierten Moleküle (Beweglichkeit) führt zu einer starken Durchlässigkeit dieser Verbindung durch eine Polymermembran (Permeabilität). Mit Hilfe einer Silikonmembran kann der  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden, indem die hydrophile Oberfläche des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch Benetzung mit Silikonöl hydrophobiert wird. Im Gegensatz zum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist Silikon zur Sorption von HKW gut geeignet. Zudem ist die Permeabilität einer Silikonmembran für HKW und  $\text{H}_2$  groß. Durch diese Eigenschaften erscheint Silikon zur Modifikation von hydrophilen Pd-Katalysatoren geeignet.

Bereits heute werden die je nach Polymer unterschiedlichen selektiven Permeabilitäten zur Trennung von Substanzgemischen eingesetzt. Durch ihre hydrophoben Eigenschaften eignen sich Silikonmembranen besonders zur Abtrennung von unpolaren Stoffen aus Wasser (Yeom et al., 1999). In der Umwelttechnik findet inzwischen die Nutzung der Permeabilität von Silikon für HKW und andere nichtionische Verbindungen und dessen Undurchlässigkeit für ionische Verbindungen Einzug bei Entwicklungen von innovativen Sanierungstechnologien wie Membranreaktoren. Köhler (2000) nutzte Silikonmembranen mit eingebetteten Pd-Clustern, wie sie auch von Fritsch et al. (2003) entwickelt wurden, mit dem Ziel, das sensible, katalytisch aktive Pd in Wasser vor gelösten hydrophilen Katalysatorgiften wie Sulfit zu schützen. Eine neuere Entwicklung ist die Optimierung der spezifischen Pd-Aktivität von membran-

gestützten Pd-Katalysatoren durch die Kombination von zwei Membranschichten oder die Auswahl geeigneter Membranmaterialien wie eine Mischung aus Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Silikon (Bengston et al., 2004).

Neu wäre der Aspekt, ein hydrophobes Polymer als Sorptionsmittel zur Retardierung und Aufkonzentrierung von stark verdünnten HKW aus einem Wasserstrom zum Zweck der Optimierung der katalytischen Umsetzung zu nutzen. Ohne die Mobilität der HKW-Moleküle im stärkeren Maß einzuschränken, können diese in unmittelbarer Nähe der katalytisch aktiven Zentren aufkonzentriert werden. Für diesen Zweck erscheint ein Film aus Silikonöl aufgrund dessen Sorptionseigenschaften und der erwarteten großen Permeabilität geeignet.

Nachteilig an diesem Verfahren sind wahrscheinlich verstärkte Transporteffekte am Katalysator, da die Reaktanden und Produkte eine zusätzliche nicht durchmischbare (Silikon-) Schicht durchqueren müssen. Zusätzlich könnte die im Vergleich zu Wasser geringere Aufnahmefähigkeit des Silikons von am Pd gebildeten Halogenwasserstoffen deren schlechtere Desorption vom Pd bewirken. In seiner Dissertation stellte Köhler (2000) bei der Dechlorierung von Chlorbenzol an in einem Silikonschlauch eingebetteten Pd-Cluster eine vergleichsweise geringe spezifische Pd-Aktivität fest ( $A_{\text{Pd}} = 1,7 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), die wahrscheinlich durch starke Transporteffekte und eine verminderte Desorption von HCl vom Pd verursacht wurde.

Die Benetzung mit geringen Mengen Silikonöl ist eine einfache Möglichkeit zur Imprägnierung eines Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit einer PDMS-Membran. Der imprägnierte PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator erscheint als elegantes Modellsystem zur Untersuchung der Interaktion von Sorption und Reaktion an Pd-Katalysatoren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit Silikonöl imprägniert sowie Lage und Stärke des Silikonfilms eingehend untersucht (Kap. 4.1.3). Es wird anhand von Batch-experimenten dargestellt, inwieweit die spezifische Pd-Aktivität des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators für verschiedenen HKW durch die Aufkonzentrierung im Silikonfilm beeinflusst wird (Kap. 4.1.4). Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die folgenden Fragen gerichtet:

1. Einfluss der Polarität des Lösungsmittels am Pd auf die spezifische Pd-Aktivität und Selektivität des Katalysators (Kap. 4.1.1.4).
2. Abschätzung von Transporteffekten durch das Silikonöl (Kap. 4.1.2.2).
3. Klärung, ob die Konzentration oder die thermodynamische Aktivität der HKW im Lösungsmittel am Pd der wesentliche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Parameter ist (Kap. 4.1.4.3).

## 2.3 Dehydrochlorierungsreaktionen zur Grundwasserreinigung

Leider ist Pd als Reduktionskatalysator empfindlich gegenüber Katalysatorgiften. Als Katalysatorgifte sind neben Schwermetallionen wie  $\text{Hg}^{2+}$  oder  $\text{Pb}^{2+}$  vor allem  $\text{H}_2\text{S}$ , organische Sulfide und ionische Schwefelverbindungen wie Sulfit zu nennen (z.B. Köhler, 2000; Schüth et al., 2000; Kopinke et al., 2002a). Der Schutz von Pd-Katalysatoren vor Katalysatorgiften ist von großer praktischer Bedeutung. Aus diesem Grund wurden am Standort Bitterfeld im Rahmen des vom BMBF finanzierten Forschungsprojekts SAFIRA (Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen) verschiedene Verfahren zum Schutz von Pd-Katalysatoren vor im Grundwasser gelösten Katalysatorgiften erprobt. Informationen zum Standort der SAFIRA-Versuchsanlage in Bitterfeld geben Lampe et al. (1995) und Weiß et al. (2001). Die im SAFIRA-Projekt erzielten detaillierten Ergebnisse und deren Diskussion enthalten die Publikationen von Kopinke et al. (2003a), Schüth & Kummer (2003) sowie Weiß et al. (2004).

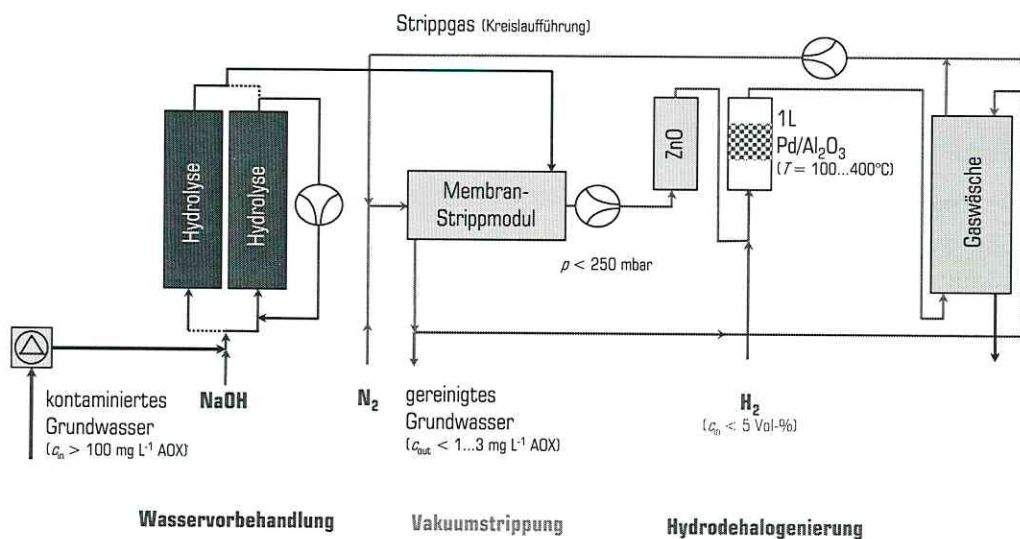
Das zu behandelnde Bitterfelder Grundwasser enthält reduzierte Schwefelverbindungen. Durch diese Katalysatorgifte war die Standzeit von Pd-Katalysatoren gering. Der Katalysator ist zwar normalerweise bis zu einem gewissen Grad durch eine Spülung mit gelösten starken Oxidationsmitteln wie Natriumhypochlorit ( $\text{NaClO}$ ), Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) oder Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) regenerierbar, jedoch wäre er nach kurzer Zeit im Grundwasser erneut vergiftet. Als Fazit wurde deshalb der Einsatz von Pd-Katalysatoren unter Bitterfelder Grundwasserbedingungen als problematisch eingeschätzt. Die wohl effektivste und eleganteste Lösung der Vergiftungsproblematik bestand darin, das Grundwasser und den Katalysator räumlich zu trennen.

### 2.3.1 Kombinationsverfahren zur Behandlung CKW-haltiger Wässer

Das Konzept der räumlichen Trennung von Grundwasser und Katalysator bildet die Grundlage eines unter der Leitung von Herrn Prof. Kopinke entwickelten und patentierten Kombinationsverfahrens (Kopinke et al., 2001; Kopinke et al. 2002a, Kopinke et al. 2002b, Kopinke et al. 2003b). Bei der Konzeption des neuen Verfahrens sollten die Katalysatorgifte, wie reduzierte Schwefelverbindungen, den Katalysator nicht mehr erreichen. Durch die Verlagerung der katalytischen Schadstoffzerstörung in die Gasphase können die Katalysatorgifte vom Pd ferngehalten werden. Allerdings müssen die halogenorganischen Kontaminanten zur Zerstörung am Pd-Kontakt von der Wasserphase in die Gasphase überführt werden. Dies erfordert den zusätzlichen Verfahrensschritt der Strippung der Schadstoffe aus dem Grundwasser in einen Gasstrom.



Die Strippung ist die eigentliche Reinigung des Grundwasser und der Katalysestufe vorgeschaltet. Um das Grundwasser effektiv zu reinigen, ist eine möglichst vollständige Strippung aller HKW anzustreben. Durch die Strippung im Vakuum werden die HKW (auf Massenstrombasis) im Strippgas um zwei bis drei Größenordnungen aufkonzentriert. Das schadstoffbeladene Strippgas kann effizient auf hohe Temperaturen geheizt werden und durchströmt einen Festbettreaktor mit Katalysatorschüttung. Die Temperatur ist ein wirkungsvoller Steuerungsparameter der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Temperaturen von bis zu 400°C können die meisten HKW am Pd vollständig dehalogeniert werden. Auch viele Substanzen wie Dichlormethan, die in der Wasserphase extrem langsam reagieren, werden unter diesen drastischen Bedingungen effizient umgesetzt. Das notwendige Reaktorvolumen kann im Vergleich zu Reaktionen in der Wasserphase sehr klein gehalten werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Diffusionskoeffizienten von HKW im Strippgas um 4 bis 5 Größenordnungen größer sind als deren Diffusionskoeffizienten in Wasser (Zhang & Pawlizyn 1993). Folglich sind bei diesem Verfahren hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten, die wahrscheinlich kaum durch Transportprozesse limitiert werden. In Abb. 2.3-1 wird das Kombinationsverfahren skizziert.



**Abb. 2.3-1:** Verfahrensskizze des vom UFZ entwickelten und patentierten Kombinationsverfahrens zur Behandlung von HKW-kontaminierten Grundwässern

Die wichtigste Anforderung an ein zu entwickelndes Sanierungsverfahren ist der ausreichende und stabile Reinigungsgrad. Es ist also wichtig, dass der Strippgrad aller relevanten Schadstoffe genügend hoch ist. Für die Strippbarkeit einer Substanz ist deren Flüchtigkeit maßgeblich. Der Henrykoeffizient als das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen eines Stoffes in der Gasphase und in der Wasserphase ist ein Maß für die Flüchtigkeit des Stoffes ( $K_H = c_{\text{gas}} / c_{\text{gel}}$ ). Das Beispiel eines Grundwassers aus der Region

Bitterfeld von einem Standort in der Ortschaft Greppin zeigt, dass schwerflüchtige CKW für die Anwendbarkeit von Strippverfahren ein Problem darstellen können. Die Schadstoffzusammensetzung im Greppiner Grundwasser ist in Tab. 2.3-1 dargestellt.

**Tab. 2.3-1:** CKW-Zusammensetzung eines Grundwassers am Standort Greppin (Raum Bitterfeld)

| Schadstoff                     | Konzentration<br>$c$ [mg L <sup>-1</sup> ] | Henrykoeffizient <sup>11)</sup><br>$K_H^{20^\circ\text{C}}$ [-] | Verteilungskoeffizient<br>Oktanol-Wasser <sup>12)</sup><br>$\log K_{OW}$ [-] |
|--------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Chlorethen (VC)                | 5                                          | 2,3                                                             | 1,38                                                                         |
| cis-Dichlorethen (DCE)         | 20                                         | 0,17                                                            | 1,86                                                                         |
| Trichlorethen (TCE)            | 35                                         | 0,42                                                            | 2,35                                                                         |
| 1,1,2,2-Tetrachlorethen (PCE)  | 15                                         | 0,70                                                            | 3,40                                                                         |
| 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) | 80                                         | 0,014                                                           | 2,39                                                                         |
| Chlorbenzol (MCB)              | 1                                          | 0,13                                                            | 2,84                                                                         |

<sup>11)</sup>  $K_H$  ist das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen eines Stoffes in der Gasphase und in der Wasserphase. Daten nach Staudinger & Roberts (2001).

<sup>12)</sup>  $K_{OW}$  ist das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen eines Stoffes in der Oktanolphase und in der Wasserphase. Daten von Syracuse Research Corp. (2004).

Unglücklicherweise ist der Hauptschadstoff im Greppiner Grundwasser das wenig flüchtige 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) mit einem Henrykoeffizient von 0,014. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass, um den eingeforderten AOX-(Rest-)Gehalt des vorbehandelten Grundwassers vor Einleitung in eine biologische Behandlungsanlage von 3 mg L<sup>-1</sup> einzuhalten, ein TeCA-Strippgrad von  $X_{\text{Stripp}} \geq 97\%$  notwendig ist.

Die Strippung der HKW erfolgte mit einem Liqui-Cel Hohlfasermembranmodul der Firma Celgard Inc. (Charlotte, USA) im Gegenstromverfahren. Die mit einer hydrophoben Membran ausgestatteten Strippmodule wurden schon erfolgreich bei der Abscheidung des Benzininhaltsstoffes Methyl-tert-Butylether (MTBE) aus Wasser eingesetzt (Keller & Bierwagen, 2001). Der theoretisch maximale Strippgrad  $X_{\text{Stripp,max}}$  kann nach Gl. 2.3-1 berechnet werden (Kopinke et al. 2003a).

$$X_{\text{Stripp,max}} = K_H \cdot \frac{\dot{V}_{\text{Gas}}}{\dot{V}_{\text{GW}}} \cdot \frac{p_{\text{atm}}}{p_{\text{Stripp}}} \quad (2.3-1)$$

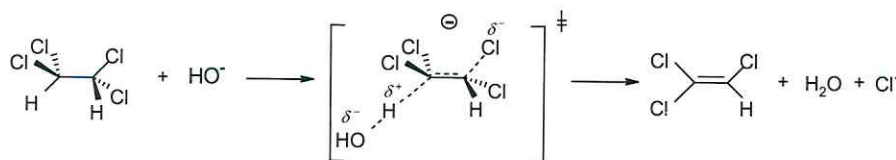
Unter der Annahme einer unendlichen Anzahl von Trennstufen im Strippmodul kann mit Gl. 2.3-1 das Strippverhältnis  $\dot{V}_{\text{Gas}} / \dot{V}_{\text{GW}}$  vom Strippgasstrom ( $\dot{V}_{\text{Gas}}$ ) zum Grundwasserfluss ( $\dot{V}_{\text{GW}}$ ) berechnet werden. Um 1 L Grundwasser mit dem notwendigen Strippgrad ( $X_{\text{Stripp}}$ ) des TeCA ( $K_H = 0,014$ ) von 97 % zu

reinigen, müssten nach Gl. 2.3-1 mindestens 69 L Strippgas eingesetzt werden ( $p_{\text{Stripp}} = p_{\text{atm}}$  mit  $p_{\text{Stripp}}$  als Gasdruck des Strippgasstromes und  $p_{\text{atm}}$  als Atmosphärendruck). Auch wenn im Vakuum gestrippt würde (z.B.  $p_{\text{Stripp}} = 10 \text{ kPa}$ ), wäre der notwendige Strippgasstrom unwirtschaftlich groß. Ein erhöhter Gasstrom zur Steigerung der Strippeffizienz würde die Kosten des Verfahrens weiter erhöhen, da als Strippgas technischer Stickstoff eingesetzt werden muss. Zusätzlich muss bei einem erhöhten Gasstrom der Reaktor vergrößert werden, um die erforderliche Verweildauer der Reaktanden einzuhalten. Eine zu kurze verfügbare Reaktionszeit kann zu ungenügenden Umsatzgraden führen. Angestrebt sind jedoch kleine Reaktordimensionen. Um dieses Problem zu lösen, wurde das Verfahren um einen Wasservorbehandlungsschritt erweitert.

### 2.3.2 Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Wasser

Die Wasservorbehandlungsstufe dient der Transformation der schwer flüchtigen Verbindung TeCA in die flüchtigere Verbindung Trichlorethen (TCE). In alkalischer Lösung reagiert TeCA durch Hydrolyse quantitativ zu TCE.

Dabei bildet TeCA im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit einem Hydroxidion einen Übergangskomplex, aus dem das TeCA sowohl ein Chlorid als auch ein Proton abgibt (Dehydrochlorierung). Nach Schwarzenbach et al. (1993) läuft die TeCA-Hydrolyse nach dem Mechanismus der  $\beta$ -Elimination ab, wie er in Abb. 2.3-2 dargestellt ist.



**Abb. 2.3-2:** Reaktionsmechanismus der Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (Schwarzenbach et al., 1993)

In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben zur Hydrolysegeschwindigkeit von TeCA in wässrigen Lösungen (vgl. auch Tab. 2.3-2). In Kap. 4.2.1.1 werden die relevanten Geschwindigkeitskonstanten aus der Literatur aufgeführt. Generell schließt Rippen (1996) eine Hydrolyse im sauren Medium aus. Nach Verschueren (1996) ist die Neutralreaktion (Wasser als nucleophiles Agens) im alkalischen Medium vernachlässigbar (Neutralreaktion:  $\tau_{1/2} = 146 \text{ d}$  bei  $\text{pH} = 7$ ). Die Angabe von  $\tau_{1/2} = 111 \text{ d}$  bei  $\text{pH} = 7$  und  $\tau_{1/2} = 1,1 \text{ d}$  bei  $\text{pH} = 9$  (Howard, 1990) macht deutlich, dass die Reaktionskinetik zweiter Ordnung ist:



$$-\frac{dc_{\text{TeCA}}}{dt} = (k_B \cdot c_{\text{OH}^-} + k_N \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot c_{\text{TeCA}} \quad (2.3-2)$$

mit  $k_B$  als der Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Hydrolyse und  $k_N$  als der im Vergleich zu  $k_B$  vernachlässigbaren Geschwindigkeitskonstante der Neutralreaktion.

In das Geschwindigkeitsgesetz nach Gl. 2.3-2 gehen die Eduktkonzentrationen und nicht die thermodynamischen Aktivitäten ein. Üblicherweise wird jedoch die Konzentration der Hydroxidionen aus dem gemessenen pH-Wert berechnet, welcher ein Maß für die thermodynamische Aktivität der Hydroniumionen ist, die wiederum von der Ionenstärke der Lösung beeinflusst wird. Der durch unterschiedliche Ionenstärken verursachte Messfehler der Hydroxidionenkonzentration könnte nach Mabey & Mill (1978) insbesondere im moderat alkalischen Bereich bis  $\text{pH} = 9$  die Geschwindigkeitskonstante  $k_B$  beeinflussen. Ein Hinweis auf die Richtigkeit dieser These könnten die Batchexperimente von Joens et al. (1995) sein. Die Autoren steigerten die Konzentration einer  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Lösung in vier Schritten von 10 auf 100 mM ( $\text{pH} = 9,2 \dots 9,4$ ) und stellten eine (geringe) schrittweise Reduzierung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_B$  von 1,14 auf  $0,89 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $T = 30^\circ\text{C}$ ) fest. Haag & Mill (1988) fanden dagegen, dass die Geschwindigkeitskonstanten in Sedimentsuspensionen mit höheren Ionenstärken und in homogenen Lösungen mit geringeren Ionenstärken gleich waren. Auch eine (schwache) Adsorption von TeCA an ein kohlenstoffarmes Sedimentmaterial hatte laut Haag & Mill die Geschwindigkeitskonstante  $k_B$  nicht beeinflusst. Aus diesem Grund erschien den Autoren die Übertragung der in synthetischen Wässern ermittelten Geschwindigkeitskonstanten auf reale Grundwasserbedingungen möglich.

Die Hydrolyse als partielle Dechlorierung ist als alleiniger Reinigungsschritt ungeeignet. Wird die Hydrolyse der Strippanlage vorgeschaltet, wird das wenig flüchtige TeCA ( $K_H = 0,014$ ) vor der Stripfung in das um den Faktor 30 flüchtigere TCE ( $K_H = 0,42$ ) umgewandelt. Praktische Versuche am Stripppmodul bestätigten (Kopinke et al., 2003a; Kopinke et al., 2004a), dass TCE effektiv aus dem Grundwasser in die Gasphase überführt werden kann. Im Vergleich zum TeCA wird nach Gl. 2.3-1 für TCE nur ca. 3 % der Strippgasmenge benötigt, um den gleichen Stripppgrad  $X_{\text{Strip}}$  zu erreichen.

### 2.3.3 Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan an Aktivkohle

Die Hydrolyse von TeCA ist umso schneller, je alkalischer oder wärmer das Reaktionsmedium ist (Ngabe et al., 1993; Pagan et al., 1998). Bei einem pH-Wert von 8,5 beträgt die Halbwertszeit mehr als 60 h (Roberts et al., 1993). Diese Reaktionsgeschwindigkeit ist für eine technische Anwendung zu gering, denn die nötigen Reaktoren hätten unakzeptable Dimensionen. Um einen Umsatzgrad des TeCA von 97 %

zu erreichen, würde bei einem pH-Wert von 8,5 pro  $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  zu behandelnder Wasserstrom ein Reaktorvolumen von mehr als  $300 \text{ m}^3$  benötigt. Eine Erwärmung des Wasserstroms würde einen extrem hohen energetischen Aufwand bedeuten. Die Erhöhung des pH-Wertes auf 10,5 würde hingegen die Halbwertszeit des TeCA auf ca. 40 min verringern.

Leider hätte die *starke* Alkalisierung des gesamten Grundwassers auch gravierende Nachteile. Um den pH-Wert auf 10,5 zu erhöhen, muss zusätzlich zur stöchiometrisch benötigten NaOH-Menge die Pufferkapazität des Grundwassers überwunden werden, wodurch der NaOH-Verbrauch auf ein Vielfaches der zur Reaktion erforderlichen Alkalimenge ansteigen kann. Zudem verursacht die Anhebung des pH-Werts im geförderten Greppiner Grundwasser unerwünschte Ausfällungsreaktionen (z.B. Carbonate, Hydroxide, Sulfide).

Aktivkohlen bieten insbesondere für Halogenverbindungen wie TeCA, PCE oder auch Lindan hohe Sorptionskapazitäten (Bemnowska et al., 2003). Das Grundwasser könnte effektiv von TeCA durch Sorption an Aktivkohle gereinigt werden. Wenn die Sorptionskapazität der Aktivkohle erschöpft ist, kann sie keine weiteren Schadstoffe aufnehmen und muss durch neue Aktivkohle ersetzt oder regeneriert werden. Aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen ist die Regeneration der Aktivkohle dem Austausch mit frischer Aktivkohle vorzuziehen. Zur Regeneration der Aktivkohle wäre es sinnvoll, wenn das adsorbierte TeCA durch alkalische Hydrolyse in TCE umgesetzt werden könnte. Ideal wäre, wenn das TeCA im adsorbierten Zustand ohne vorherige Desorption in die Bulkphase dechloriert werden kann. Durch die simultane Durchführung von Adsorption, Reaktion und Desorption würde der Aktivkohle-adsorber als Festbettreaktor genutzt werden. Über die Reaktorlänge würde die Konzentration des TeCA reaktionsbedingt absinken, während die Konzentration des Produktes TCE stöchiometrisch ansteigen würde. Mit der Verschiebung der Konzentrationsverteilung verändern sich die Sorptionsgleichgewichtspunkte von TeCA und TCE an der Aktivkohle, wobei im Reaktorverlauf die Adsorption von TeCA und die Desorption von TCE zunimmt. Das Grundwasser könnte auf diese Weise vom TeCA gereinigt werden und das desorbierte TCE gelangt zur Strippeinheit, wo es ebenfalls aus dem Wasserstrom werden würde.

Regeneration der Aktivkohle heisst im Folgenden abweichend von der üblichen Bedeutung (Entfernung möglichst vieler Sorbate von der Aktivkohle), die Umwandlung von adsorbiertem TeCA durch Hydrolyse in TCE. Dieses wird dann kontinuierlich eluiert und gestrippt. Der Adsorber wird also ständig im "CKW-gesättigten" Zustand betrieben.

Aus der Literatur sind keine Arbeiten zur Hydrolyse von HKW in Gegenwart von Aktivkohlen bekannt. In den Kapiteln 4.2.1.2 und 4.2.1.4 werden Batchversuche zur Hydrolyse von TeCA in Aktivkohle-

suspensionen dargestellt. Die Frage nach der Reaktivität von adsorbiertem TeCA wird anhand von Desorptionsversuchen beantwortet (Kap. 4.2.1.4). Ziel ist es, auf der einen Seite die exzellente Reinigungsleistung der Aktivkohle auszunutzen und auf der anderen Seite die Verweildauer des TeCA im Reaktor durch die starke Retardierung an der Aktivkohle zu erhöhen, um eine ausreichende Reaktionszeit in kleinen Reaktoren bei moderaten pH-Werten zu ermöglichen.

Beim Transport von HKW durch ein Aktivkohlebett legen insbesondere die hydrophoben HKW pro Zeiteinheit eine geringere Strecke als das Lösungsmittel zurück. Diese Rückhaltung einzelner Inhaltsstoffe wird als Retardierung bezeichnet. Der Retardierungsfaktor gibt an, um welchen Faktor der betrachtete Stoff langsamer als das Lösungsmittel durch ein Schüttvolumen wandert. Die Prozesse, die hinter der Retardierung stehen, sind unterschiedlicher Art und werden durch den Retardierungsfaktor summarisch beschrieben. Der wesentliche Prozess, der zum Rückhalt einer Substanz beiträgt, ist die Sorption. Der dimensionslose Retardierungsfaktor  $R_f$  in einem Festbett ergibt sich nach Schwarzenbach et al. (1993) aus der Schüttdichte  $\rho_{\text{Schütt}}$  der durchströmten Matrix, deren Gesamtporosität  $\varepsilon_{\text{ges}}$  und dem Verteilungskoeffizienten  $K_D$  des Sorptivs:

$$R_f = 1 + \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{\varepsilon_{\text{ges}}} \cdot K_D \quad (2.3-3)$$

Im Regelfall kann der Sorptionskoeffizient  $K_D$  von TeCA an Aktivkohle anhand der nichtlinearen Freundlich-Isotherme berechnet werden und kann Werte von  $K_D = c_{\text{sorbt}} / c_{\text{frei}} = 10^5 \text{ L kg}^{-1}$  erreichen. Folglich stellen sich in durchflossenen Adsorberanlagen nach entsprechend langen Standzeiten hohe Beladungsgrade der Aktivkohle ein. Zwar sinkt der Sorptionskoeffizient durch den nichtlinearen Verlauf der Adsorptionsisotherme mit steigender Beladung der Aktivkohle normalerweise ab (Ismadju & Bhatia, 2001), dennoch sind die in Aktivkohleadsorbern oder Festbettreaktoren erreichbaren Retardierungsfaktoren für technische Anwendungen attraktiv (Wolborska & Pustelnik, 1996). Im ungünstigsten Fall, d.h. bei vollständiger Ausnutzung der Sorptionskapazität, wirkt die beladene Aktivkohle wie ein organisches Extraktionsmittel. So würde bei einem Beladungsgrad der Aktivkohle von 40 Ma-% der Sorptionskoeffizient von TeCA immer noch  $K_D = 0,4 / 0,003 \text{ L kg}^{-1} \approx 130 \text{ L kg}^{-1}$  betragen (TeCA-Löslichkeit in Wasser  $S_{\text{TeCA}} = 0,003 \text{ kg L}^{-1}$ ).

Die Verlängerung der Verweildauer einer Substanz in einem reaktiven System kann ein wesentlicher Parameter zur Steigerung des im verfügbaren Reaktionsraum erzielten Umsatzgrades sein. Damit könnte die Effizienz von Festbettreaktoren durch Sorption möglicherweise drastisch gesteigert werden. Um dieses technische Konzept als praxistaugliches Verfahren zu validieren, wurden Säulenversuche durch-



geführt. Bei der kontinuierlichen Betriebsweise werden TeCA-haltige Lösung und Base der Säule simultan zugespeist. Die Vor- und Nachteile dieser Betriebsweise, sowie die mit dieser Betriebsweise erreichbaren Reaktoreffizienzen werden im Kap. 4.2.2.1 vorgestellt. Der Einfluss von Grundwasser auf die Praxistauglichkeit des kontinuierlichen Säulenbetriebs ist in Kap. 4.2.2.2 beschrieben.

Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise erfolgt die Regeneration der Aktivkohle intermittierend nach einer Sorptionsphase. Beim Betrieb von zwei Säulen wird die erste Säule bis zum bevorstehenden TeCA-Durchbruch beladen (Sorptionsphase). Während der Regeneration der beladenen Aktivkohle in der Reaktionsphase wird der Grundwasserstrom auf die zweite Säule umgelenkt. Eine Alkalisierung des gesamten Grundwassers ist bei dieser Betriebsweise nicht notwendig. Grundwasser und Base kommen miteinander kaum in Kontakt. Somit entfällt die Neutralisierung des alkalisierten Grundwasser am Reaktorablauf, wie sie während des kontinuierlichen Betriebs wahrscheinlich notwendig wäre. Das Problem von alkalischen Ausfällungen aus dem Grundwasser wäre mit der diskontinuierlichen Betriebsweise minimiert. Vorteilhaft ist, dass die Konzentration der Base während der Reaktionsphase frei wählbar ist. Durch eine z.B. hochkonzentrierte NaOH-Lösung könnten dramatische Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden. In den Kapiteln 4.2.2.3 bis 4.2.2.6 werden Säulenversuche dargestellt, in denen die diskontinuierliche Betriebsweise unter Laborbedingungen wie auch unter simulierten Feldbedingungen getestet wird.

#### 2.3.4 Dehydrochlorierung von Lindan

Roberts et al. (1993) zählen 18 chlorierte und 7 bromierte Substanzen auf, die prinzipiell einer Dehydrohalogenierungsreaktion mit Hydroxidionen zugänglich sind. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_b$  (Gl. 2.3-3) und Reaktionsprodukte einiger der reaktiven Chlorkohlenwasserstoffe sind in Tab. 2.3-2 aufgelistet.

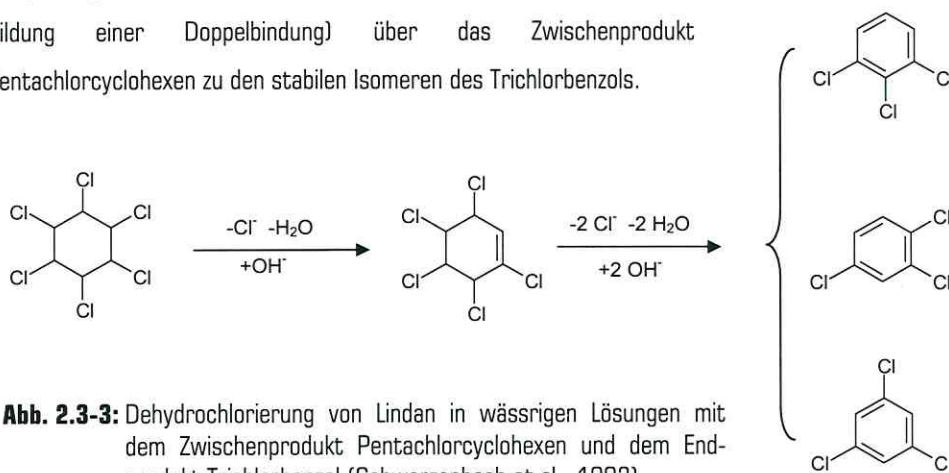
**Tab. 2.3-2:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_b$  der alkalischen Hydrolyse ausgewählter Chlorkohlenwasserstoffe (Roberts et al., 1993) ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

| Substanz                | $\log k_b [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$ | Reaktionsprodukt  |
|-------------------------|------------------------------------------|-------------------|
| Pentachlorethan         | 1,6                                      | Tetrachlorethen   |
| 1,1,2,2-Tetrachlorethan | -0,09                                    | Trichlorethen     |
| Lindan                  | -1,3                                     | k.A.              |
| 1,1,2-Trichlorethan     | -2,4                                     | 1,1,-Dichlorethen |
| 1,1,1,2-Tetrachlorethan | -3,5                                     | Trichlorethen     |
| 1,1-Dichlorethan        | -7,9                                     | Chlorethen        |

k.A.: keine Angabe der Autoren

Lindan ( $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan) ist ein persistentes Insektizid mit hoher Toxizität und einem starken Akkumulationspotenzial (Sharom et al., 1980; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1993). Der biologische Abbau der Hexachlorcyclohexanisomere ist generell langsam (Bachmann et al., 1988; Beurskens et al., 1991). Unter Umweltbedingungen reagiert Lindan vorrangig durch Hydrolyse (Neary et al., 1993; Ngabe et al., 1993).

Lindan kann wie TeCA mit Hilfe von Hydroxidionen dehydrochloriert werden (Kucklick et al., 1991). In Abb. 2.3-3 ist die Hydrolyse von Lindan mit ihren Zwischen- und Endprodukten skizziert. Nach Schwarzenbach et al. (1993) erfolgt die Dehydrochlorierung über einen E2-Eliminationsmechanismus (Abspaltung von HCl mittels Hydroxidionen als nukleophiles Agens unter Bildung einer Doppelbindung) über das Zwischenprodukt Pentachlorcyclohexen zu den stabilen Isomeren des Trichlorbenzols.



**Abb. 2.3-3:** Dehydrochlorierung von Lindan in wässrigen Lösungen mit dem Zwischenprodukt Pentachlorcyclohexen und dem Endprodukt Trichlorbenzol (Schwarzenbach et al., 1993)

Lindan ist mit einem  $\log K_{\text{OW}}$ -Wert von 3,7 stark hydrophob und mit einem Henrykoeffizienten von  $K_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{-4}$  praktisch nicht flüchtig (vgl. Tab. 3.1-2). Die übliche Reinigungsmethode für Lindan-haltige Wässer ist die Adsorption an Aktivkohle (Kouras et al., 1998; Sotelo et al., 2002a). Es ist jedoch auch denkbar, durch Teildechlorierung die Flüchtigkeit des Moleküls zu erhöhen. Die Flüchtigkeit von z.B. 1,2,4-Trichlorbenzol ( $K_{\text{H}} = 0,058$ ) ist um den Faktor 290 höher als die des Lindans. Es kann davon ausgegangen werden, dass Trichlorbenzole nach der Strippung aus dem Wasser in der Gasphase an einem heißen Pd-Katalysator schnell und vollständig dechloriert werden können. Somit wäre der Einsatz des Kombinationsverfahrens auch für Lindan-haltige Wässer denkbar.

Trichlorbenzole sind nicht nur leichter strippbar als Lindan, sie sind auch weniger toxisch und biologisch leichter abbaubar. Insofern wäre eine Umwandlung von Lindan in Trichlorbenzol bereits eine Teilreinigung des kontaminierten Wasser. Um die Hydrolyse von Lindan in Gegenwart von Aktivkohle zu untersuchen, wurden Batchexperimente mit Aktivkohlesuspensionen durchgeführt (Kap. 4.2.3).

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Materialien

##### 3.1.1 Katalysatoren und Aktivkohle

|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | G133-D, Süd-Chemie AG (München), Eggshell-Katalysator, 0,5 Ma-% Pd auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , gemörsert, Siebfraktionen $d_p = 63...125 \mu\text{m}$ und $d_p = 125...250 \mu\text{m}$ . Der Katalysator wurde, wenn nicht anders vermerkt, in Methanol mit NaBH <sub>4</sub> vorreduziert, gewaschen mit Wasser, 48 h bei 105°C im Trockenschrank getrocknet, gemörsert und gesiebt. |
| Pd/AK                             | E154 KP/D, Degussa AG (Düsseldorf), 0,5 Ma-% Pd auf Aktivkohle, gemörsert, Siebfraktionen $d_p = 63...125 \mu\text{m}$ und $d_p = 125...250 \mu\text{m}$ .                                                                                                                                                                                                                                                |
| Pd-Pulver                         | Pd-Pulver, Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Taufkirchen), 99,9 % Pd, $d_p = 2 \mu\text{m}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Aktivkohle                        | Filtrisorb TL830, Chemviron Carbon GmbH (Neu Isenburg), gemörsert, Siebfraktionen $d_p = 0,5...1,0 \text{ mm}$ und $d_p = 1,0...1,6 \text{ mm}$ . Die Daten zur Charakterisierung der Aktivkohle befinden sich im Anhang in Tab. A1-1.                                                                                                                                                                    |

Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen Katalysator- und Aktivkohleeinwaagen beziehen sich auf lufttrocken gelagerte Proben.

##### 3.1.2 Imprägnierung des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit Silikonöl

In einem Rundkolben (50 mL) wurden 4,0 g Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ( $d_p = 63\text{--}125 \mu\text{m}$ ) eingewogen und auf den Katalysator 1,0 g Silikonöl getropft (Polydimethylsiloxan (PDMS); CAS 63148-62-9;  $\rho^{20^\circ\text{C}} = 0,98 \text{ g cm}^{-3}$ ; Viskosität<sup>20°C</sup> = 370...390 mPa s). Nach Zugabe von 10 mL n-Hexan (Überschichtung des Gemisches) wurde der Ansatz bei 60...70°C im Ultraschallbad 1,5 h lang am Rückfluss gekocht. Nach Entfernung des Rückflusskühlers wurde der Ansatz so lange eingedampft, bis die Katalysatormasse nicht mehr zähflüssig erschien. Nachfolgend wurden die Reste des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer über eine Zeitdauer von 30 min bei einer Badtemperatur von 70°C und einem Druck von ca. 20 kPa entfernt. Nach 1 h Trocknung im Trockenschrank bei 130°C war der imprägnierte Katalysator (PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) visuell nicht mehr vom Ausgangsmaterial zu unterscheiden. Die Ausbeute an PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator betrug 4,71 g. In einer zweiten Charge wurden nach der gleichen Prozedur 8,0 g Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit 2,0 g Silikonöl imprägniert. Hier betrug die Ausbeute 9,74 g.



Beide Chargen wurden miteinander gemischt und 24 h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Trockenschrank, 130°C, Gewichtsverlust 230 mg).

### 3.1.3 Halogenierte Kohlenwasserstoffe

Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Taufkirchen): 1,1,1,2-Tetrachlorethan (99 %), 1,1,2,2-Tetrachlorethan (98 %), Chlorbenzol (99 %), Tetrachlorethen (99 %), Tetrachlormethan (99,9 %), 1,1,1-Trichlorethan (99 %), Trichlorethen (99,5 %), Brombenzol (99 %)

Merck KGaA (Darmstadt): Chloroform (99,9 %), 4-Bromtoluol (>98 %), Iodmethan (99,5 %)

**Tab. 3.1-1:** Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter halogenorganischer Verbindungen, deren  $K_{ow}$ -Werte, Henrykoeffizienten ( $K_H$ ), und Löslichkeiten in Wasser ( $S$ ) (Syracuse Research Corp., 2004). Die angegebenen Werte gelten für  $T = 25^\circ\text{C}$ .

| Name                                      | Bezeichnung | $\log K_{ow}$ [-] | $K_H$ [-]           | $S$ [mg L <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------------------|-------------|-------------------|---------------------|---------------------------|
| 3-Brom-1-Propanol                         | BrPrOH      | 0,70              | $5,3 \cdot 10^{-6}$ | 142000                    |
| Chloroform                                | CF          | 1,97              | 0,13                | 7950                      |
| 1,1,1,2-Tetrachlorethan                   | as-TeCA     | 2,35              | 0,097               | 1100                      |
| 1,1,2,2-Tetrachlorethan                   | TeCA        | 2,39              | 0,014               | 2960                      |
| Trichlorethen                             | TCE         | 2,42              | 0,42                | 1280                      |
| Chlorbenzol                               | MCB         | 2,84              | 0,13                | 498                       |
| 4-Bromtoluol                              | 4-BT        | 3,42              | 0,095               | 110                       |
| $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan | Lindan      | 3,72              | $2 \cdot 10^{-4}$   | 7,3                       |
| 1-Bromhexan                               | MBHA        | 3,80              | 1,34                | 25,6                      |

### 3.1.4 Sonstige Chemikalien

Die verwendeten Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Lösungsmittel (z.B. Methanol, n-Hexan, Dichlormethan) und sonstigen Chemikalien wie NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, NaBr wurden von der Merck KGaA (Darmstadt) bezogen und wiesen den Reinheitsgrad "zur Analyse" auf. Das Silikonöl (Fluka Chemie AG, Buchs/CH) war von der Qualität "für Ölbäder, max. 180°C" und beinhaltete PDMS in unbekannter Reinheit. Die technischen und Sondergase (Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Helium) wurden von der Linde AG (Wiesbaden) bereitgestellt und wiesen den Reinheitsgrad 5.0 auf. Alle Reagenzien wurden verwendet wie gekauft.

## 3.2 Analysenmethoden

### 3.2.1 Gaschromatographie

Die Analysen von organischen Verbindungen erfolgten an den Gaschromatographen GC-14B, GC-17A/QP5000 und GC-14A/QP1100EX der Fa. Shimadzu GmbH (Duisburg). Das Trägergas war Helium der Reinheit 5.0. Die Injektion von 1  $\mu\text{L}$  Flüssigprobe oder von 50  $\mu\text{L}$  Gasprobe erfolgte bei einer Injektortemperatur von 250°C mit einer Splitteinstellung von 1:10. Zur Auftrennung von Substanzgemischen wurden Kapillarsäulen mit hydrophoben stationären Phasen und je nach Flüchtigkeit des Analyten mit unterschiedlichen Filmdicken eingesetzt (Macherey-Nagel Optima 1, 25 m, 0,25 mm, 0,25  $\mu\text{m}$ ; J&W Scientific DB 1, 25 m, 0,25 mm, 1,0  $\mu\text{m}$  und J&W Scientific DB 1, 25 m, 0,25 mm, 5  $\mu\text{m}$ ). Zur Trennung von n-Propanol und Wasser wurde eine gepackte Tenax-Säule ( $d_{\text{außen}} = 3 \text{ mm}$ ;  $L = 1 \text{ m}$ ) eingesetzt (splitlose Injektion). Das Temperaturprogramm war standardmäßig: isothermer Vorlauf über 3 min bei 40°C und Anstieg der Temperatur um 20 K  $\text{min}^{-1}$  bis auf 250°C. Während der Analyse von Methan und Ethan wurden Injektor und Säule nicht beheizt. Die Gaschromatographen waren entweder mit einem Flammenionisationsdetektor (FID, beheizt auf 250°C) oder einem Massenspektrometer ausgestattet. Beim Betrieb des Massenspektrometers betrug die Temperatur der Transferline 250°C und die Ionisierung erfolgte mit 70 eV. Am Massenspektrometer erfolgten die Messungen im SIM-Modus mit der Verfolgung von einer oder mehrerer Massenzahlen oder im Scan-Modus ( $m/z = 45 \dots 400 \text{ amu}$ ). Die gewonnenen Analysendaten wurden mit der jeweiligen Gerätesoftware "Class-VP" (GC-14B), "Class-5K" (GC-17A/QP5000) oder "NewPac" (GC-14A/QP1100EX) ausgewertet.

Wasserstoff und Luftbestandteile wurden im Gaschromatographen Gach 21.3 (Willy Giede Betriebskontrollgeräte KG, Berlin) mit Chromatron Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) analysiert. Zur Trennung der Analyten wurde eine mit Molekularsieb MS13X (Siebweite 5 Å;  $d_p = 0,2 \dots 0,25 \text{ mm}$ ; aktiviert bei 150°C) gepackte Säule verwendet ( $d_{\text{außen}} = 3 \text{ mm}$ ;  $L = 2 \text{ m}$ ). Als Trägergas diente Argon mit einem Durchfluss von 30  $\text{mL min}^{-1}$  (Säulenvordruck 88 kPa). Zur Analyse wurden Gasvolumina von 50  $\mu\text{L}$  injiziert, wobei Injektor und Säule nicht beheizt wurden. Der Brückenstrom des Detektors betrug 160 mA. Die Signalauswertung erfolgte mit der Software "Class-VP" der Fa. Shimadzu.

### 3.2.2 Ionenchromatographie

Die Konzentrationen von Halogenidionen wurden mit Hilfe des Ionenchromatographen IC 25 der Fa. Dionex GmbH (Idstein) analysiert. Der Ionenchromatograph war mit den Säulen IonPac AS 15 und AG 15

(jeweils  $d_{\text{innen}} = 2 \text{ mm}$ ), dem Eluentengenerator EG 50 ( $a_{\text{KOH}} = 38 \text{ mM}$ ) und dem selbstregenerierenden Suppressor ASRS Ultra II-2mm ( $I = 38 \text{ mA}$ ) ausgestattet. Die Aufgabe von  $5 \mu\text{L}$  Probe erfolgte mittels Autosampler AS 40. Als Detektor kam eine Leitfähigkeitsmesszelle zum Einsatz. Das Detektorsignal wurde mit der geräteeigenen Software "Chromeleon" ausgewertet.

Zum Schutz des chromatographischen Systems wurden die Proben vor der Analyse aufbereitet. Als erster Aufbereitungsschritt wurde die wässrige Probe (meist Suspension) mittels  $0,45 \mu\text{m}$  Spritzenvorsatzfilter (Cellulose-Acetat) von Partikeln befreit. In einem zweiten Schritt wurden durch Festphasenextraktion gelöste hydrophobe Verbindungen entfernt (SPE-Kartusche Dionex OnGuard-RP). Vom gereinigten Eluat wurden die ersten  $1,8 \text{ mL}$  verworfen (Totvolumen in Spritzenvorsatzfilter und SPE-Kartusche =  $1,0 \text{ mL}$ ) und die restlichen  $0,7 \text{ mL}$  direkt in ein IC-Vial überführt und analysiert.

### 3.2.3 Argentometrische Chloridbestimmung

Die Chloridkonzentration in wässrigen Lösungen wurde durch argentometrische Titration bestimmt. Zum Einsatz kam ein automatisches Titriergerät Titroline alpha der Firma Schott Instruments GmbH (Mainz) mit einer Silber-Silberchloridelektrode (Schott Ag6280) und  $0,01 \text{ M}$  Silbernitratlösung (Merck). Die Bestimmungsgrenze (BG) beträgt  $0,02 \text{ mg Cl}^-$ . Je nach Chloridkonzentration wurden zwischen  $1$  und  $50 \text{ mL}$  Probelösung vorgelegt ( $V_{\text{Probe}} = 50 \text{ mL}$ :  $BG < 0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ ).

### 3.2.4 BET-Oberflächenbestimmung

Die Bestimmung der BET-Oberflächen erfolgte nach Trocknung der Proben über  $24 \text{ h}$  bei einer Temperatur von  $105^\circ\text{C}$  durch Messung der  $\text{N}_2$ -Adsorption mit Hilfe des Gerätes Gemini-2370 (Micromeritics Instrument Corp., Shelton/USA) im Department Hydrogeologie des UFZ.

### 3.2.5 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie wurde zur Verbrennung des Silikonanteils am imprägnierten  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator eingesetzt. Die thermogravimetrischen Analysen (TGA) wurden mit der Thermowaage TGA-50 der Fa. Shimadzu durchgeführt. Die Proben wurden in einen Platintiegel eingewogen, die Messzelle mit  $50 \text{ mL min}^{-1}$  Luft durchströmt und nach folgendem Temperaturprogramm erwärmt: Erwärmung von Zimmertemperatur ( $22^\circ\text{C}$ ) mit  $3 \text{ K min}^{-1}$  auf  $30^\circ\text{C}$ ;  $5 \text{ min}$  Temperaturkonstanz; Erwärmung mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $700^\circ\text{C}$ ;  $5 \text{ min}$  Temperaturkonstanz. Die Auswertung des Messsignals erfolgte mit der geräteeigenen Software "TA-Sys".



### 3.3 Bestimmung von Sorptionsgleichgewichten

In ausgeliterten Braunglasflaschen (50 oder 250 mL) mit Mininert-Ventil wurden verschiedene Mengen Sorptionsmittel eingewogen und in 40 oder 200 mL 0,25 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suspendiert. Der Ansatz wurde 30 min mit Inertgas ( $\text{N}_2$ ) gespült. Das Sorptiv oder ein Gemisch mehrerer Sorptive wurde als methanolischer Standard zugegeben, wobei die Methanolkonzentration im Ansatz 0,5 Vol-% nicht überschritt. Die Ansätze wurden zur Einstellung von Sorptionsgleichgewichten 48 h bei einer Temperatur von  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  auf dem Horizontalschüttler (200 rpm) geschüttelt. Um die Lage des Sorptionsgleichgewichts zu bestimmen, wurden den Ansätzen durch das Mininert-Ventil entweder 50  $\mu\text{L}$  Gasproben oder 5 mL Flüssigproben entnommen. Die Flüssigproben wurden filtriert (Spritzenvorsatzfilter, Glasfaser-Membran, Porenweite 0,45  $\mu\text{m}$ ), bei Bedarf mit einem Überschuss an NaCl versetzt (Aussalzeffekt) und mit 2 mL Dichlormethan extrahiert. Zur Analyse wurden der Extrakt oder die Gasprobe in ein GC/MS injiziert. Die Analysemethode richtete sich nach den Anforderungen aus der Probenmatrix und der Analyten (siehe Kap. 3.2.1). Zur Kalibrierung der Messwerte dienten Referenzansätze ohne Sorptionsmittel. Der Sorptionskoeffizient  $K_D$  ist der Quotient aus der Beladung des Sorbens ( $c_{\text{sorb}}$ ) und der Konzentration des frei im Wasser gelösten Sorptivs ( $c_{\text{frei}}$ ) als

$$K_D = \frac{c_{\text{sorb}}}{c_{\text{frei}}} = \frac{(m_{\text{Sorptiv,gesamt}} - m_{\text{Sorptiv,frei}}) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Sorptiv,frei}} \cdot m_{\text{Sorbens}}} \quad (3.3-1)$$

und ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden, wenn die Sorptionsisotherme als  $c_{\text{sorb}}$  über  $c_{\text{frei}}$  aufgezeichnet wird. Weitere experimentelle Details zur Beschreibung der einzelnen Sorptionsversuche sind im Anhang in Tab. A1-2 angegeben.

### 3.4 Desorptionsexperimente

#### 3.4.1 Desorption von Benzol aus Silikonöl

Die Desorptionskinetik von Benzol aus Silikonöl wurde gravimetrisch in der Thermowaage TGA-50 der Fa. Shimadzu untersucht. Es wurde das Silikonöl in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und in einem geschlossenen Gefäß in einer Benzol-gesättigten Gasphase 24 h beladen. Zur Messung der Desorption wurde das Aluminiumpfännchen unverzüglich in die Thermowaage verbracht. Die Messzelle wurde mit Hilfe einer Drehschieberpumpe innerhalb von weniger als 1 min auf einen Druck von ca. 70 Pa evakuiert. Innerhalb von weiteren 2 min stellte sich in der Messzelle der endgültige Druck von ca. 30 Pa ein. Die

Desorption wurde anhand der Gewichtsabnahme der Probe verfolgt. Zur Abschätzung von Filmeffekten wurden zusätzlich Desorptionsversuche unter Luftatmosphäre durchgeführt. Dabei wurde auf die Evakuierung der Messzelle verzichtet und diese mit einem Luftstrom von  $50 \text{ mL min}^{-1}$  gespült. Alle Versuche wurden in einem klimatisierten Raum ohne weitere Maßnahmen zur Thermostatisierung bei einer Temperatur von  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### 3.4.2 CKW-Desorption von Aktivkohle

300 mg Aktivkohle ( $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ) wurden in einer Braunglasflasche (250 mL) in 200 mL 1 mM  $\text{HNO}_3$  suspendiert. Die Suspension wurde mit folgenden CKW-Mengen als methanolischer Standard dotiert:  $452 \text{ mg L}^{-1}$  1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA),  $299 \text{ mg L}^{-1}$  cis-Dichlorethen (DCE),  $151 \text{ mg L}^{-1}$  Trichlorethen (TCE) und  $150 \text{ mg L}^{-1}$  Tetrachlormethan (CT). Unter der Annahme, dass die gesamte CKW-Menge an der Aktivkohle sorbiert, beträgt die nominelle Beladung der Aktivkohle 30 Ma-% TeCA, 20 Ma-% DCE und jeweils 10 Ma-% TCE und CT. Nach 48 h Adsorption im Überkopfschüttler (8 rpm) wurde der wässrige Überstand dekantiert und die Aktivkohle in eine kleinere Braunglasflasche (30 mL) überführt. Die Aktivkohle wurde dreifach mit 1 mM  $\text{HNO}_3$  und abschließend mit dest. Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde dekantiert und entfernt.

**Tab. 3.4-1:** Regime des Purgegasstroms (Stickstoff)

|                                   |    |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|----|------|------|------|------|------|------|
| Versuchsdauer [h]                 | 0  | 23,5 | 28,7 | 51,6 | 52,5 | 68,6 | 70,5 |
| Gasfluss [ $\text{mL min}^{-1}$ ] | 50 | 25   | 50   | 0    | 50   | 0    | 50   |

Auf die Aktivkohle wurden nun 15 mL 1 mM  $\text{HNO}_3$  gegeben. Die Flasche wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und der Wasserkörper unter Schütteln (Horizontalschüttler, 180 rpm) mit einem Stickstoffstrom von  $50 \text{ mL min}^{-1}$  durchblasen. Um aus dem Ansatz möglichst wenig Wasser auszutragen, wurde der  $\text{N}_2$ -Strom (Purgegasstrom) vor Einleitung in die Aktivkohlesuspension in einer Gaswaschflasche angefeuchtet. Der Purgegasstrom wurde mit einem kalibrierten Gasflussregler GFC ( $\dot{V} = 0 \dots 100 \text{ mL min}^{-1}$  Luft) der Firma Analyt-MTC GmbH (Müllheim) kontrolliert. Zur Bestimmung der CKW-Konzentration im Purgegasstrom wurden dem Gasraum des Ansatzes  $50 \mu\text{L}$  Probe entnommen und mittels GC/MS analysiert. Während des Versuches wurde der Purgegasstrom nach dem Regime in Tab. 3.4-1 variiert.

### 3.5 Hydrodehalogenierungsreaktionen an Palladiumkatalysatoren

#### 3.5.1 Hydrodehalogenierung im Batchversuch

In Braunglasflaschen (250 mL) mit Mininert-Ventil wurde der jeweilige Katalysator eingewogen, in 200 mL Reaktionslösung suspendiert und die Suspension zur Austreibung gelöster Gase 30 min mit Inertgas ( $N_2$ ) gespült. Wenn nicht anders vermerkt, wurde die Korngrößenfraktion der Katalysatoren von  $d_p = 63...125 \mu m$  eingesetzt.

Zur Voradsorption wurde durch das Mininert-Ventil in das Reaktionsmedium methanolischer HKW-Standard zugegeben, wobei die Methanolkonzentration in der Katalysatorsuspension unter 0,5 Vol-% gehalten wurde. Nach Voradsorption der HKW über 24 h (Horizontalschüttler, 240 rpm) wurde die Suspension 30 min zur Sedimentation des Katalysators ruhig gestellt und danach der Gasraum des unbewegten Ansatzes 2 min vorsichtig mit Wasserstoff gespült. Da die Diffusion von Wasserstoff im Wasser bis zum größtenteils abgesetzten Katalysator vernachlässigbar ist, findet zu diesem Zeitpunkt noch keine Reaktion statt. Gestartet wurde die Reaktion durch Aufschütteln des Ansatzes (Horizontalschüttler, 240 rpm). Bei Versuchen ohne Voradsorption wurde die Katalysatorsuspension 25 min mit Stickstoff und 5 min mit Wasserstoff gespült und zum Reaktionsstart der methanolische Standard zugegeben. Das Versuchsregime wurde so gewählt, dass durch das Reservoir im Headspace-Volumen das  $H_2$ -Dargebot im Ansatz deutlich größer war als der gesamte  $H_2$ -Verbrauch der Dehalogenierungsreaktion.

Um die Reaktionskinetik zu ermitteln, wurden die Ansätze beprobt und die Proben analysiert. Über die Beprobung der Flüssig- oder der Gasphase entschied die Flüchtigkeit des Analyten. Substanzen mit Henrykoeffizienten größer als 0,05 wurden meist im Headspace-Volumen analysiert. Die methodisch einfache und schnelle Analyse von HKW-Konzentrationen in der Gasphase ergibt unter der Bedingung von eingestelltem Phasengleichgewicht einen der Konzentration in der Flüssigphase proportionalen Wert (Henry-Gesetz). Vorversuche zeigten, dass bei Schüttelfrequenzen des Ansatzes auf dem Horizontalschüttler von mehr als 100 rpm die Zeit zur Einstellung von Verteilungsgleichgewichten der HKW zwischen Wasser- und Gasphase im Bereich von wenigen Sekunden liegt (10...20 s). Wässrige Proben wurden vor der Analyse mit Dichlormethan extrahiert (bei Bedarf im Ultraschallbad). Vor der Flüssigprobenahme wurde dem Ansatz zum Druckausgleich ein dem Probevolumen entsprechendes Volumen  $H_2$  zugegeben (2,5 mL). In Gegenwart von Sorptionsmittel ist es nicht möglich, anhand der HKW-Konzentration in der Flüssigphase zwischen Sorptions- und Reaktionsprozessen zu unterscheiden. Um Sorptionsprozesse von der eigentlichen Reaktion trennen zu können, wurden in vielen Fällen die Halogenidionen als Reaktionsprodukt mittels Ionenchromatographie (IC) analysiert.



Nach Versuchsende wurde der gesamte Restansatz mit 10 mL Dichlormethan extrahiert (m-Xylol als interner Standard; bei Extraktionsausbeuten  $< 95\%$  wurden die Ansätze bis über die Löslichkeit mit NaCl versetzt). Der filtrierte Extrakt wurde mittels GC/MS analysiert und der Eduktverbrauch wie die Produktbildung bilanziert.

Experimente mit Pd/AK-Katalysator und den Einzelsubstanzen Chlorbenzol und Brombenzol wurden in 1 mM  $\text{HNO}_3$  durchgeführt (Analyse der Halogenide mittels IC). Die Versuche mit  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und den Einzelsubstanzen Trichlorethen, 1,2-Dichlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chloroform und 1,1,1,2-Tetrachlorethan erfolgten in 1 mM HCl. Die Katalysatormenge richtete sich nach der Reaktivität der Substanzen ( $\alpha_{\text{Kat}} = 50 \dots 1250 \text{ mg L}^{-1}$ ) mit HKW-Ausgangskonzentrationen von  $2 \text{ mg L}^{-1}$  (GC/MS-Analysen der HKW-Konzentrationen im Headspace-Volumen). Bei Versuchen mit Variation des pH-Wertes wurde eine saure Reaktionslösung (1 mM HCl) vorgelegt und diese nach einem Umsatzgrad von ca. 50 % durch Zuspitzen einer konzentrierten NaOH-Lösung schlagartig auf einen pH-Wert von ca. 11 alkalisiert.

Alle Versuche wurden in klimatisierten Räumen ohne weitere Maßnahmen zur Thermostatisierung bei einer Temperatur von  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  durchgeführt. Um zufällige Fehler zu identifizieren, wurden die Versuche im Doppelansatz durchgeführt. Die in Kap. 4.1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten oder Katalysatoraktivitäten wurden aus den Ergebnissen der einzelnen Ansätze gemittelt. Der Versuch wurde wiederholt, wenn die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in den einzelnen Ansätzen um mehr als 30 % variierten. Weitere Angaben zu experimentellen Details der Batchexperimente mit HKW-Gemischen enthalten die Tabellen A1-3 bis A1-7 im Anhang.

### 3.5.2 Quenchung der Hydrodechlorierung durch Bromid

In Braunglasflaschen (250 mL) mit Mininert-Ventil wurden 200 mL dest. Wasser erst 25 min mit Stickstoff und anschließend 5 min mit Wasserstoff gespült. Die Reaktionslösung wurde mit einer Chlorbenzolkonzentration von  $c_{0,\text{MCB}} = 30 \text{ mg L}^{-1}$  kontaminiert (0,25 mL methanolischer Standard). In ein 5 mL Spitzvial wurden 20 mg  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator eingewogen und mit 2 mL dest. Wasser versetzt. Der Katalysator wurde in der Suspension 15 min im sanften Wasserstoffstrom vorreduziert. Um die Dechlorierungsreaktion zu starten, wurde die Katalysatorsuspension in die Chlorbenzollösung eingespritzt. Die Reaktionskinetik wurde anhand von Headspace-Analysen im GC mit FID verfolgt. Nach 50 % Umsatz des Chlorbenzols wurden durch Zugabe von NaBr in den verschiedenen Ansätzen Bromidkonzentrationen von 1, 10, 50, 100 und  $250 \text{ mg L}^{-1}$  eingestellt. Nach der Bromidgabe wurde die Reaktion weiter verfolgt und auf einen möglichen Quencheffekt untersucht.

### 3.5.3 Lösungsmitteltausch Hexan gegen Wasser

Eine Braunglasflasche (250 mL) mit Mininert-Ventil wurde 5 min mit Wasserstoff gespült und mit 180 mL n-Hexan befüllt, so dass das System luftfrei war und der Gasraum aus Wasserstoff bestand. Anschließend wurde das Hexan mit jeweils 50 mg L<sup>-1</sup> der Substanzen Tetrachlormethan, Chloroform, Trichlorethen sowie das ortho- und meta-Isomer des Dichlorbenzols (1 mL ethanolischer Standard) und 58,6 mg Pd-Pulver ( $d_p = 2 \mu\text{m}$ ) dotiert. Reaktionstart waren die Zugabe des Katalysators und das gleichzeitige Aufschütteln des Ansatzes (Horizontalschüttler, 240 rpm). Die Analyse des Hexans erfolgte mittels GC/MS (Quantifizierung anhand einer analog hergestellten Standardlösung ohne Pd mit den zusätzlichen Substanzen Benzol und Chlorbenzol). Nach 10 d wurde das Hexan durch 181 mL Wasser ausgetauscht. Der Ansatz wurde zum Strippen des restlichen Hexans 3 h mit N<sub>2</sub> und 5 min mit H<sub>2</sub> gespült und anschließend mit 100  $\mu\text{L}$  des Standards kontaminiert (jeweils 5 mg L<sup>-1</sup> Substanz). Zur Analyse wurden wässrige Proben entnommen und nach Extraktion mit n-Hexan mit Hilfe des GC/MS analysiert.

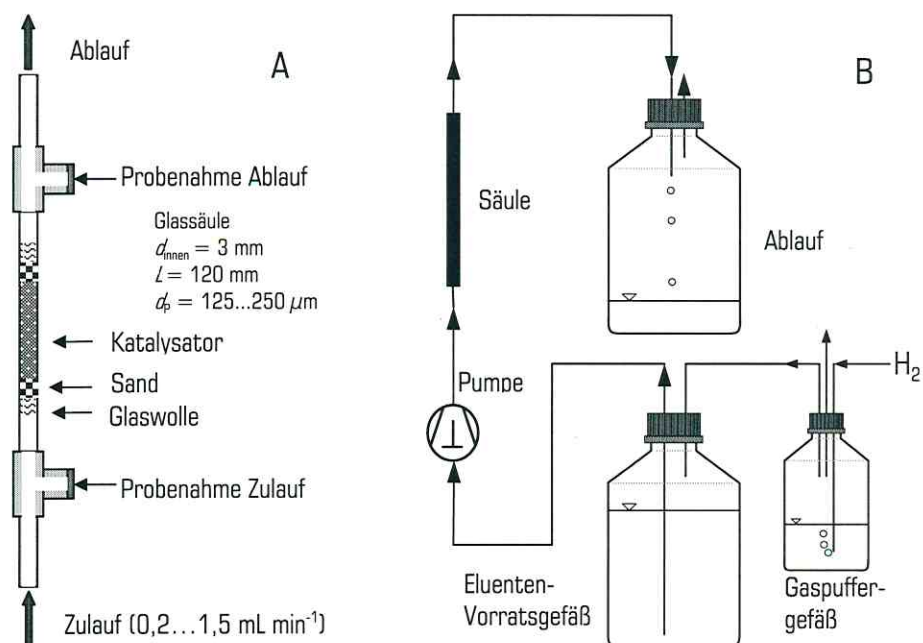
### 3.5.4 Hydrodehalogenierung im Säulenversuch

Für den Einsatz in Säulenversuchen wurde die Korngrößenfraktion des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Pd/AK-Katalysators mit einem Partikeldurchmesser von 0,125...0,25 mm ausgewählt. Der Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator wurde vor dem Einbau in die Säule in Wasser aufgeschlämmt. Dies hatte den Effekt, dass brüchige Katalysatorpartikel zerfielen und nach kurzer Standzeit mit dem wässrigen Überstand dekantiert werden konnten. Nach Trocknung der abgesetzten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel betrug deren Pd-Gehalt 0,5 Ma-%, wie er auch für den eingesetzten Pd/AK-Katalysator gemessen wurde (Röntgenfluoreszenzanalyse im Department Analytik des UFZ-Leipzig).

Der Aufbau der Versuchsanordnung ist in Abb. 3.5-1 dargestellt. Saugleitung und Druckleitung wurden vollständig aus Edelstahlkapillaren mit einem Innendurchmesser von 1 mm gefertigt. Die Edelstahlkapillaren wurden direkt in den Pumpenanschluss eingeklebt. Über die gesamte Leitungslänge war zwischen Eluent und Atmosphäre Gasaustausch ausgeschlossen. Ein Glasrohr mit einer Länge von 12 cm und einem Innendurchmesser von 3 mm bildete die Säule. Die Säule wurde vertikal installiert. Zwei T-Stücke aus Edelstahl (Fa. Swagelok) dienten als Übergang zwischen Kapillare und Glassäule und gleichzeitig als Probenahmeport (Säuleneingang und -ausgang). Das Eluat wurde druckfrei in einem Auffanggefäß gesammelt (ca. 10 cm über dem Säulenende).

Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen in der Schüttung wurde der jeweilige Katalysator im nassen Zustand in die geflutete Säule eingebaut. Die Katalysatorschüttungen wurden oben und unten mit einer ca.

1 cm dicken Glaswollschicht und einer 1 cm hohen Sandschicht (feiner, im Ultraschall gewaschener Sand;  $d_p = 125 \dots 250 \mu\text{m}$ ) abgeschlossen. Die Reihenfolge war von unten nach oben: Glaswolle, Sand, Katalysator, Sand, Glaswolle. Zur Förderung des Eluenten wurden Kolbenpumpen mit Keramikkolben MFC der Firma Ismatec Laboratoriumstechnik GmbH (Wertheim-Mondfeld) verwendet. Die Flussrate wurde im Bereich von ca.  $0,2 \dots 1,5 \text{ mL min}^{-1}$  variiert, wobei die Säulen von unten nach oben durchströmt wurden. Tab. 3.5-1 enthält Angaben zur Charakterisierung der Katalysatorschüttungen. Die hydraulische Verweilzeit des Eluenten  $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$  in den Katalysatorschüttungen lag nach  $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = PV/\dot{V}$  (mit  $PV$  als dem gesamten durchströmbaren Volumen:  $PV = V_{\text{inter}} + V_{\text{intra}}$ ) im Bereich von 6 s bis ca. 2 min.



**Abb. 3.5-1:** Schematische Darstellung des Aufbaus der Säule (A) und der Säulenapparatur (B) zur Durchführung von Hydrodechlorierungsreaktionen

Während der Dauer des Versuches wurden die Säulen aus 2,5 L-Vorratsgefäßen mit Elutionsmittel versorgt. Zur Herstellung des Eluenten wurden  $1,8 \text{ L } 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$  im 2,5 L Vorratsgefäß bis zur Sättigung mit Wasserstoff gespült. In einer 250 mL Laborflasche wurden 200 mL  $1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$  mit Wasserstoff gesättigt, mit der entsprechenden Menge TeCA dotiert und zur sicheren Lösung des TeCA 12 h geschüttelt (Horizontalschüttler, 240 rpm). Die TeCA-Lösung wurde durch Beaufschlagung der 250 mL Laborflasche mit Wasserstoffüberdruck ohne Luftkontakt in das 2,5 L-Vorratsgefäß gehandelt. Der fertige Eluent (2 L) enthielt TeCA im Konzentrationsbereich von 1 bis  $40 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Tab. 3.5-1:** Charakterisierung der Katalysatorschüttungen im Säulenversuch

|                        | Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatorschüttung | Pd/AK-Katalysatorschüttung                      |
|------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Katalysatormasse       | $m_{\text{Kat}} = 198 \text{ mg}$                       | $m_{\text{Kat}} = 64 \text{ mg}$                |
| Trockenkorndichte      | $\rho_{\text{Korn}} = 1,68 \text{ g cm}^{-3}$           | $\rho_{\text{Korn}} = 1,06 \text{ g cm}^{-3}$   |
| Schüttdichte           | $\rho_{\text{Schütt}} = 0,94 \text{ g cm}^{-3}$         | $\rho_{\text{Schütt}} = 0,36 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Schüttungshöhe         | $h = 2,9 \text{ cm}$                                    | $h = 2,5 \text{ cm}$                            |
| Bettvolumen            | $V_{\text{Bett}} = 0,21 \text{ cm}^3$                   | $V_{\text{Bett}} = 0,18 \text{ cm}^3$           |
| Interpartikelvolumen   | $V_{\text{Inter}} = 0,09 \text{ cm}^3$                  | $V_{\text{Inter}} = 0,12 \text{ cm}^3$          |
| Intrapartikelvolumen   | $V_{\text{Intra}} = 0,06 \text{ cm}^3$                  | $V_{\text{Intra}} = 0,03 \text{ cm}^3$          |
| Interpartikelporosität | $\varepsilon_{\text{inter}} = 0,43$                     | $\varepsilon_{\text{inter}} = 0,66$             |
| Intrapartikelporosität | $\varepsilon_{\text{intra}} = 0,51$                     | $\varepsilon_{\text{intra}} = 0,47$             |
| Gesamtporosität        | $\varepsilon_{\text{ges}} = 0,72$                       | $\varepsilon_{\text{ges}} = 0,81$               |

Das Vorratsgefäß war über eine Kapillare mit einem zweiten, H<sub>2</sub>-gespülten Gefäß verbunden (siehe Abb. 3.5-1). Der mit dem Absinken des Eluentenfüllstandes im Vorratsgefäß (während des Säulenbetriebes) wachsende Gasraum wurde so stets nur mit H<sub>2</sub> aufgefüllt, ohne dass größere Verdampfungsverluste von CKW auftraten.

An den Probenahmeports am Säulenzu- und -ablauf wurden mit einer gasdichten Glasspritze Proben aus dem Eluentenstrom entnommen. Bei TeCA-Zulaufkonzentrationen von 4 bis 40 mg L<sup>-1</sup> wurden 2 mL Eluent mit 1 mL Cyclohexan extrahiert. Bei einer Konzentration von 1 mg L<sup>-1</sup> TeCA am Säulenzulauf wurden 25 mL Eluent mit 0,25 mL Cyclohexan extrahiert (Abnahme der Cyclohexanphase mittels Pipette im Hals eines Messkolbens). Die Extraktionen erfolgten über 10 min im Ultraschallbad mit 20 mg L<sup>-1</sup> Toluol als Standard. Nachfolgend wurde im Extrakt die TeCA-Konzentration analysiert (GC/MS). Zur Überprüfung der mittels Extraktion und GC/MS ermittelten TeCA-Konzentration im Eluenten wurden Hydrolyseversuche durchgeführt. 2 mL Eluent wurden mit 0,2 mL 1 M NaOH alkalisiert. Nach 10 min Reaktionszeit zur Dehydrochlorierung des TeCA wurde in der Reaktionslösung das gebildete Chlorid mittels Ionenchromatographie analysiert.

Zur Analyse des Wasserstoffs wurde mit einer gasdichten Spritze aus dem Zu- und Ablauf 1 mL Eluent entnommen. Der Eluent wurde ohne die Möglichkeit zum Ausgasen des H<sub>2</sub> in ein 1,5 mL Probevial mit Teflon-dichtung überführt. Das Vial wurde 1 min rigoros geschüttelt und im Headspace-Volumen die Wasserstoffkonzentration mittels GC/WLD analysiert. Die Wasserstoffbilanz zwischen Zu- und Ablauf kann mit der TeCA- und Chloridbilanz verglichen werden. Das System ist im stationären Zustand, wenn die Bilanzen aufeinanderfolgender Probenahmen übereinstimmen. Der TeCA-Umsatzgrad wurde anhand der Chloridkonzentrationen ( $X \leq 0,5$ ) und anhand der TeCA-Konzentrationen ( $X > 0,5$ ) im Zu- und Ablauf berechnet.

### 3.6 Dehydrochlorierungsreaktionen an Aktivkohlen

#### 3.6.1 Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Batchversuch

In Braunglasflaschen (250 mL) mit Mininert-Ventil wurden 200 mL NaOH-Lösung bzw.  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Pufferlösung gefüllt. Zur Herstellung der Pufferlösung wurden 1,78 g  $\text{NaHCO}_3$  und 132 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 200 mL dest. Wasser gelöst (ca. 0,1 M Carbonat). Die Feineinstellung des pH-Wertes der Pufferlösung erfolgte durch Zugabe von NaOH-Lösung. Zum Start der Reaktion wurde der Ansatz durch Zugabe von 0,5 mL eines methanolischen Standards mit einer Startkonzentration von 10 oder 100  $\text{mg L}^{-1}$  1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) dotiert. Die Reaktionskinetik wurde anhand von drei Messparametern beobachtet: die TeCA-Abnahme und TCE-Zunahme mit GC/MS sowie die Freisetzung von Chlorid durch argentometrische Titration. Zur Durchführung der argentometrischen Titration wurden dem Batchansatz normalerweise 5 mL Flüssigprobe entnommen und mit 33 %iger  $\text{HNO}_3$  angesäuert, um die Hydrolyse sicher zu stoppen und die Titrationsbedingungen einzustellen. In zusätzlichen Proben wurde der pH-Wert der Reaktionslösung kontrolliert.

Für die Hydrolyse von TeCA in Aktivkohlesuspensionen (Aktivkohle Filtrasorb TL830) war ein modifiziertes Vorgehen notwendig. Es wurde das Aktivkohlegranulat ( $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ) in 200 mL 1 mM  $\text{HNO}_3$  suspendiert und die Suspension zur Voradsorption mit 20 mg TeCA (als methanolischer Standard) dotiert (nominell  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Der pH-Wert der Aktivkohlesuspension im Bereich von  $\text{pH} = 3 \dots 4$  unterdrückt die (vorzeitige) Hydrolyse von TeCA während der Voradsorption. Zum Start der Reaktion wurde die Suspension mit NaOH oder mit  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Puffer alkalisiert. Bei Versuchen ohne Voradsorption wurde die Aktivkohle in einer alkalisierten Lösung suspendiert. Hier markiert die Zugabe des TeCA (nominell  $c_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) den Reaktionsstart. Der Reaktionsverlauf für beide Versuchsvarianten wurde anhand der Freisetzung von Chlorid in der Flüssigphase verfolgt. Dazu wurden nach Sedimentation der Aktivkohlepartikel aus dem klaren Überstand Proben entnommen und in den Proben die Chloridkonzentration mittels argentometrischer Titration ermittelt. Die auf das Ausgangsvolumen der Reaktionslösung korrigierte Chloridkonzentration kann berechnet werden nach:

$$c_{\text{kor}} = \frac{1}{V_{0,\text{H}_2\text{O}}} \left( c_t \cdot V_{t,\text{H}_2\text{O}} + \sum_{i=0}^{t-1} c_i \cdot V_{i,\text{Probe}} \right) \quad (3.6-1)$$

mit  $c_{\text{kor}}$  als der korrigierten Chloridkonzentration,  $c_t$  der gemessenen Chloridkonzentration zum Zeitpunkt  $t$ ,  $V_{0,\text{H}_2\text{O}}$  als Ausgangsvolumen der Reaktionslösung sowie  $V_{t,\text{H}_2\text{O}}$  als das Volumen der Reaktionslösung zum Zeitpunkt  $t$ .

Die Beladung der Aktivkohle im Grundwasser von einem Standort in Greppin (Region Bitterfeld) musste unter Luftabschluss erfolgen, da bei Luftkontakt im Grundwasser Ausfällungen auftraten. Das Grundwasser wurde bei einer Temperatur von 5°C in 5 L-Laborflaschen gelagert. Es wurde beobachtet, dass das Grundwasser bei Erwärmung von 5°C auf 22°C stark ausgaste und die Gefahr des Berstens des Vorratsgefäßes bestand. Durch eine GC/MS-Analyse wurde ermittelt, dass es sich bei dem entstehenden Gas vorwiegend um CO<sub>2</sub> handelt. Um einen starken Überdruck im Vorratsgefäß zu verhindern, wurde das Grundwasser bei kleiner Headspace-Phase langsam auf 22°C erwärmt, wobei die Flaschen mehrmals geschüttelt und zum Druckausgleich kurz geöffnet wurden. Nach Einwaage der Aktivkohle wurden mit Hilfe der Hebetchnik 2,5 L Grundwasser in eine 2,5 L Laborflasche überführt, die zur Verdrängung der Luft kontinuierlich mit Stickstoff gespült wurde. Es wurde das 5 L-Vorratsgefäß mit einem N<sub>2</sub>-Überdruck beaufschlagt, so dass das Grundwasser über eine Kanüle in die 2,5 L-Laborflasche gedrückt wurde. Die Aktivkohle-Grundwasser-Suspension wurde zur Voradsorption der Grundwasserinhaltsstoffe 22 h im Überkopfschüttler (8 rpm) geschüttelt. Nach Voradsorption wurde die Aktivkohle aus dem Grundwasser entfernt. Um anhaftendes Chlorid und mögliche sauer lösliche Niederschläge (z.B. Carbonate) von der Aktivkohle zu entfernen, wurde die Aktivkohle dreifach mit 1 mM HNO<sub>3</sub> und abschließend mit dest. Wasser gewaschen. Vor Überführung in den Batchansatz oder vor dem Einbau in die Säule wurde von der Aktivkohle anhaftendes Wasser vorsichtig mit einem fusselfreien Tuch abgesaugt.

### 3.6.2 Reaktivität von an Aktivkohle adsorbiertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan

Zwei Chargen von 1,0 g Aktivkohle ( $d_p = 1...1,6$  mm) wurden jeweils in 200 mL 1 mM HNO<sub>3</sub> suspendiert. In einem Ansatz sollte die Aktivkohle mit nominell 20 Ma-% TeCA beladen werden, im anderen Ansatz mit nominell 20 Ma-% TCE. Die Ansätze wurden mit jeweils 2 mL eines methanolischen Standards von je 100 g L<sup>-1</sup> TeCA und TCE dotiert. Nach 48 h im Überkopfschüttler (8 rpm) wurde der wässrige Überstand dekantiert und die Aktivkohle in eine 30 mL Braunglasflasche überführt. Die Aktivkohle wurde dreifach mit 1 mM HNO<sub>3</sub> und abschließend mit dest. Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde dekantiert und restliches an der Aktivkohle anhaftendes Wasser mit einem Papiertuch abgesaugt.

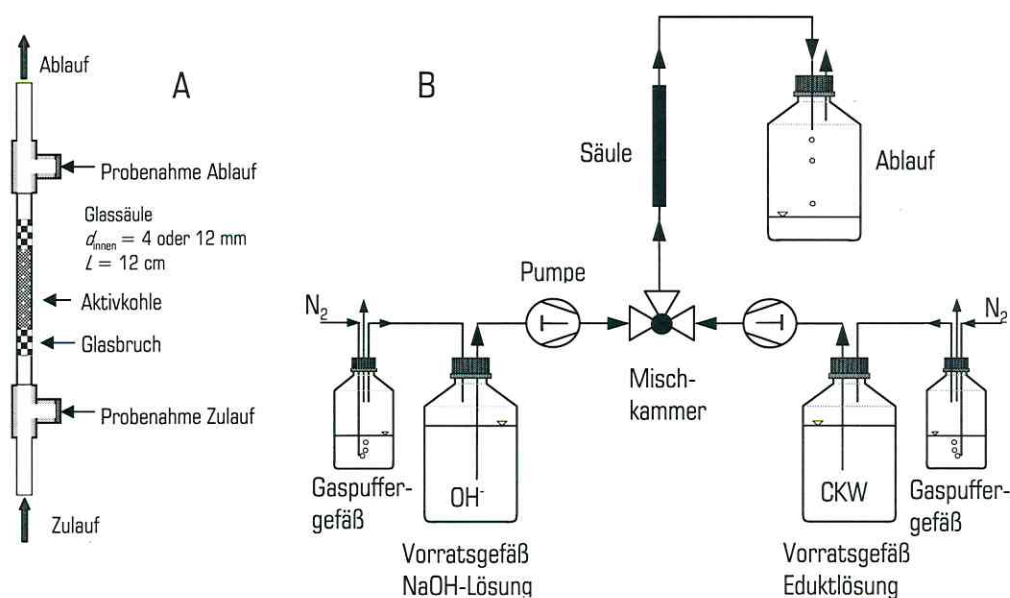
Um den Versuch zu starten, wurden in beiden Ansätzen zur Aktivkohle 20 mL 0,1 M NaOH gegeben. Der nominelle pH-Wert von 13 wurde gewählt, weil auch nach Umsatz des gesamten TeCA die Hydroxidionen im Überschuss vorliegen sollten. Die Ansätze wurden mit einem PTFE-Septum verschlossen und der Wasserkörper unter Schütteln (Horizontalschüttler, 180 rpm) mit einem Stickstoffstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> durchblasen. Vor der Einleitung in die Aktivkohlesuspension wurde der N<sub>2</sub>-Strom in einer Gaswaschflasche angefeuchtet (analog Kap. 3.4.2). Zur Bestimmung der CKW-Konzentration im Purge-



gasstrom wurden dem Gasraum der Flasche 50  $\mu\text{L}$  Probe entnommen und mittels GC/MS analysiert. Die Chloridkonzentrationen wurden durch argentometrischen Titration von Wasserproben ermittelt (200  $\mu\text{L}$  Probe auf 2 mL 33 %ige  $\text{HNO}_3$ ), wobei vor der Titration die angesäuerte Wasserprobe zum Austreiben von flüchtigen Organika 30 min mit  $\text{N}_2$  gestrippt wurde.

### 3.6.3 Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Säulenversuch

Je nach Durchmesser der Aktivkohlepartikel ( $d_p$ ) wurden Glassäulen mit unterschiedlichem Innendurchmesser ( $d_{\text{innen}}$ ) verwendet ( $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ :  $d_{\text{innen}} = 4 \text{ mm}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ :  $d_{\text{innen}} = 12 \text{ mm}$ ). Beide Glassäulen hatten eine Länge von 12 cm. Als Leitungen dienten PTFE-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 1,5 mm. Das Eluat wurde druckfrei in einem Auffangbehälter ca. 10 cm über dem Säulende gesammelt.



**Abb. 3.6-1:** Schematische Darstellung des Aufbaus der Säule (A) und der Säulenapparatur (B) zur Durchführung von Dehydrochlorierungsreaktionen

Der Eluent wurde entweder aus einer oder aus zwei 2,5 L Vorratsgefäßen gefördert. Ein Vorratsgefäß beinhaltete in der Regel  $\text{NaOH}$ - oder  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (analog Kap. 3.6.1), das andere Vorratsgefäß war mit Greppiner Grundwasser oder mit synthetischer CKW-Lösung gefüllt. Alle verwendeten Lösungen waren luftfrei, um Fällungserscheinungen von Grundwasserinhaltsstoffen zu vermeiden. Die Mischung der beiden Lösungen erfolgte in einer Mischkammer. Die Mischkammer bestand aus einem

konischen Glasgefäß ( $V = 1,5 \text{ mL}$ ), in dessen Konusspitze ein Magnetrührer das Eluentengemisch umwälzte. Die Mischkammer war notwendig, da lokal sehr hohe pH-Werte durch Inhomogenitäten im Grundwasser-Base-Gemisch die Gefahr der Präzipitatsbildung bergen. Das Mischungsverhältnis der Eluentkomponenten wurde anhand der Förderleistung der beiden Kolbenpumpen (Ismatec) eingestellt. Die Vorratsgefäße waren über eine Kapillare mit einem zweiten,  $\text{N}_2$ -gespülten Gaspuffergefäß verbunden (siehe Abb. 3.6-1). Der mit dem Absinken des Eluentenfüllstandes im Vorratsgefäß wachsende Gasraum wurde mit  $\text{N}_2$  aus den Gaspuffergefäßen aufgefüllt, wodurch Lufteinbruch ausgeschlossen wurde.

**Tab. 3.6-1:** Charakterisierung der Aktivkohleschüttungen im Säulenversuch

|                        | Säule 1                                         | Säule 2                                         |
|------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Innendurchmesser       | $d_{\text{innen}} = 12 \text{ mm}$              | $d_{\text{innen}} = 4 \text{ mm}$               |
| Aktivkohlepartikel     | $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$                  | $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$                  |
| Masse Aktivkohle       | $m_{\text{AK}} = 1,3 \text{ g}$                 | $m_{\text{AK}} = 0,5 \text{ g}$                 |
| Trockenkorndichte      | $\rho_{\text{Korn}} = 1,04 \text{ g cm}^{-3}$   | $\rho_{\text{Korn}} = 1,04 \text{ g cm}^{-3}$   |
| Schüttdichte           | $\rho_{\text{Schütt}} = 0,56 \text{ g cm}^{-3}$ | $\rho_{\text{Schütt}} = 0,51 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Schüttungshöhe         | $h = 2,1 \text{ cm}$                            | $h = 7,9 \text{ cm}$                            |
| Bettvolumen            | $V_{\text{Bett}} = 2,32 \text{ cm}^3$           | $V_{\text{Bett}} = 0,99 \text{ cm}^3$           |
| Interpartikelvolumen   | $V_{\text{inter}} = 1,07 \text{ cm}^3$          | $V_{\text{inter}} = 0,51 \text{ cm}^3$          |
| Intrapartikelvolumen   | $V_{\text{intra}} = 0,60 \text{ cm}^3$          | $V_{\text{intra}} = 0,23 \text{ cm}^3$          |
| Interpartikelporosität | $\varepsilon_{\text{inter}} = 0,47$             | $\varepsilon_{\text{inter}} = 0,52$             |
| Intrapartikelporosität | $\varepsilon_{\text{intra}} = 0,48$             | $\varepsilon_{\text{intra}} = 0,48$             |
| Gesamtporosität        | $\varepsilon_{\text{ges}} = 0,72$               | $\varepsilon_{\text{ges}} = 0,75$               |

Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen in der Schüttung wurde die Aktivkohle im nassen Zustand in die geflutete Säule eingebaut. Das Aktivkohlebett wurde nach unten und nach oben mit einer Schicht von ca. 2 cm Glasbruch abgeschlossen. Bei Aktivkohlegranulat der Korngrößenfraktion  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$  (Säule 1:  $d_{\text{innen}} = 12 \text{ mm}$ ) bestand der Glasbruch aus gebrochenen Glasspiralen mit Längen zwischen 2 und 3 mm und einem Durchmesser von 1,5 mm. In die schmale Säule (Säule 2:  $d_{\text{innen}} = 4 \text{ mm}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ) wurde massiver Glasbruch der Korngrößenfraktion  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$  eingefüllt. Die Förderraten der beiden Pumpen wurden in weiten Bereichen variiert. Zur besseren Übersicht werden im Ergebnisteil (Kap. 4.2.2.1 bis 4.2.2.6) für jeden Versuch die entsprechenden Parameter aufgeführt. Die Säulen wurden von unten nach oben durchströmt. Tab. 3.6-1 enthält Angaben zur Charakterisierung der Aktivkohleschüttungen.

An den Probenahmeports am Säulenzu- und -ablauf wurden Proben aus dem Eluentenstrom entnommen. Die CKW-Konzentrationen wurden mittels GC/MS-Analyse ermittelt. Zur Messung der Chloridkonzentration wurden Proben des Eluenten angesäuert, zum Austreiben von flüchtigen Organika 30 min mit  $N_2$  gespült und argentometrisch titriert. Zusätzlich wurde am Säulenzu- und -ablauf der pH-Wert gemessen.

### 3.6.4 Sorptions-Reaktions-Zyklen unter Grundwasserbedingungen

Eine Charge von 500 mg gekörnter Aktivkohle ( $d_p = 0,5...1$  mm) wurden während einer ganzen Serie von vorherigen Säulenversuchen mehreren Sorptions- und Reaktionsphasen ausgesetzt. Dabei wurde die Aktivkohle in den folgenden Versuchen gealtert:

1. Beladung der Aktivkohle durch einen TeCA-Standard und kontinuierliche Hydrolyse mit alkalischer Pufferlösung,
2. Beladung der Aktivkohle durch einen TeCA-Standard und kontinuierliche Hydrolyse mit Grundwasser-Puffergemisch und
3. dreimalige aufeinanderfolgende Beladung der Aktivkohle mit CKW aus Grundwasser und kontinuierliche Hydrolyse mit 0,1 M NaOH.

Um das Langzeitverhalten einer Aktivkohlesäule zu untersuchen, wurde die gealterte Aktivkohle drei weiteren Sorptions-Reaktions-Zyklen unterworfen. Sorptions-Reaktions-Zyklus heißt hier, dass die Aktivkohle in der Säule mit TeCA beladen wurde und die Säule solange alkalisch gespült wurde, bis die Chlorid-elution nicht mehr messbar war.

Beim ersten Sorptions-Reaktions-Zyklus wurde die Aktivkohle mit Grundwasser bis zum TeCA-Durchbruch von  $c_{out}/c_{in} = 45$  % durchflossen. Die Grundwasserförderung wurde abgeschaltet und die Aktivkohle eine Stunde lang mit dest. Wasser gespült. Zur Hydrolyse wurde NaOH-Lösung mit variierten Flussraten und Konzentrationen durch die Säule gepumpt. Bei Verblockung des Säulenbetts wurde die Aktivkohle mit dest. Wasser oder verdünnter  $HNO_3$  gespült. Das Flussregime der ersten Reaktionsphase ist im Anhang in Tab. A1-8 wiedergegeben. Nach diesem Versuch erfolgten zwei weitere Sorptions-Reaktions-Zyklen. Vor jeder Reaktionsphase wurde die Aktivkohle in der Säule mit Grundwasserkontaminanten bis zu einem TeCA-Durchbruch von ca. 50 % beladen. Anschließend wurde zur Hydrolyse 0,01 N NaOH mit verschiedenen Flussraten durch die Säule gefördert. Die Tabellen A1-9 und A1-10 im Anhang enthalten die entsprechenden Flusseinstellungen während der zweiten und dritten Reaktionsphase.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Hydrodehalogenierungsreaktionen an Palladiumkatalysatoren

Zur Untersuchung des Zusammenspiels zwischen der Sorption von halogenorganischen Verbindungen (HKW) am Trägermaterial und der Dehalogenierungsreaktion wurden drei unterschiedliche Katalysatoren ausgewählt.

1. Der Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator G133-D (0,5 Ma-% Pd auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; gemörsert; Siebfraction  $d_p = 63...125 \mu\text{m}$ ) zeichnet sich durch eine minimale Sorptionsaffinität gegenüber HKW aus (vgl. Kap. 4.1.2.1).
2. Die Imprägnierung des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit Silikonöl (PDMS) stattete diesen mit einem dünnen hydrophoben Polymerfilm aus ( $\delta_{\text{PDMS}} = 3,3...6,5 \mu\text{m}$  für  $d_p = 63...125 \mu\text{m}$ ; vgl. Kap. 4.1.1.3). Der Silikonölfilm hat hier die Funktion eines Sorptionsmittels zur Aufkonzentrierung der HKW in unmittelbarer Nähe zu den katalytisch aktiven Pd-Clustern.
3. Als dritter Katalysator kam der Pd/AK-Katalysator E154 KP/D zum Einsatz (0,5 Ma-% Pd auf Aktivkohle; gemörsert; Siebfraction  $d_p = 63...125 \mu\text{m}$ ). Mit diesem Katalysator wurde untersucht, welchen Einfluss die Sorptionseigenschaften der Aktivkohle auf die Reaktionskinetik ausüben (Batchversuche in Kap. 4.1.4) und inwiefern sich durch Sorption der HKW an der Aktivkohle die Effizienz eines Festbettreaktors optimieren lässt (Säulenversuche in Kap. 4.1.5).

Eine elegante Methode zur Untersuchung des Einflusses von Sorption am Trägermaterial ist der Vergleich von relativen Reaktionsgeschwindigkeiten in Substanzgemischen mit Katalysatorträgern unterschiedlicher Hydrophobie. HKW-Gemische, bestehend aus einer schwächer und eine stärker sorbierenden Verbindung, wurden an den jeweiligen Katalysatoren dehalogeniert, die Reaktionskinetik aufgezeichnet und die Leistungsfähigkeit des Katalysators bestimmt. Der unbehandelte hydrophile Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator diente als Referenz für die Reaktionskinetik ohne Aufkonzentrierung der HKW am Trägermaterial. Sollte die Sorption am Trägermaterial die effektive Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, ergeben sich für den mit Silikonöl imprägnierten PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und den Pd/AK-Katalysator zwei Möglichkeiten:

1. Die Sorption am Träger behindert die Reaktion mit dem Ergebnis, dass die stärker sorbierende Substanz im Vergleich zur schwächer sorbierenden Substanz langsamer dehalogeniert wird als am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Referenzkatalysator (Schutzwirkung der Sorption).

2. Die Sorption am Trägermaterial unterstützt die Reaktion. In diesem Fall müsste die stärker sorbierende Substanz im Vergleich zur schwächer sorbierenden Substanz schneller umgesetzt werden als am  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (fördernde Wirkung der Sorption).

Neben der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Selektivität der Hydrodehalogenierungsreaktion ein wichtiges Kriterium der Katalysatorleistungsfähigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht systematisch untersucht, wie sich ein sorptionsaktiver Pd-Träger auf die Bildung und Freisetzung partiell dehalogenerter Produkte und Intermediate auswirkt. Bei keiner der durchgeführten Reaktionen konnte jedoch anhand von mitgeführten Produktanalysen ein Einfluss des Trägermaterials auf die Selektivität festgestellt werden.

Zum Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Katalysatoren sollten *"langsame"* Hydrodehalogenierungsreaktionen gewählt werden, deren Brutto-Geschwindigkeiten möglichst wenig durch Transportwiderstände limitiert werden. Auf Grund ihrer gemäßigten Reaktivität erscheinen dabei drei Substanzgemische als Reaktionssysteme geeignet, die in Tab. 4.1-1 angegeben sind.

Eines der Substanzgemische bestand aus den chlorierten Alkanen Chloroform (CF) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA), die sich in ihrer Hydrophobie laut ihren  $K_{\text{ow}}$ -Werten (Tab. 4.1-2) um einen Faktor von 2,6 unterscheiden. Im Vergleich dazu ist die Hydrophobiedifferenz zwischen den bromierten Verbindungen 1-Brom-3-Propanol (BrPrOH) und n-Bromhexan (MBHA) mit einem Faktor von ca. 1300 erheblich größer. 1,1,2,2-Tetrachlorethan und n-Bromhexan stellten als Gemisch einer chlorierten und bromierten Verbindung das dritte Reaktionssystem dar.

**Tab. 4.1-1:** Die Verbindungen der drei untersuchten Reaktionssysteme

| Reaktionssystem | Hydrophile Verbindung   | Hydrophobe Verbindung   |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| CKW-Gemisch     | Chloroform              | 1,1,2,2-Tetrachlorethan |
| BKW-Gemisch     | 1-Brom-3-Propanol       | n-Bromhexan             |
| CKW/BKW-Gemisch | 1,1,2,2-Tetrachlorethan | n-Bromhexan             |

**Tab. 4.1-2:** Löslichkeiten  $S$  in Wasser (25°C) und  $\log K_{\text{ow}}$ -Werte der in Tab. 4.1-1 aufgeführten HKW

| Substanz                       | $S$ [g L <sup>-1</sup> ] <sup>[1]</sup> | $\log K_{\text{ow}}$ <sup>[1]</sup> |
|--------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|
| 1-Brom-3-Propanol (BrPrOH)     | 142                                     | 0,70                                |
| Chloroform (CF)                | 7,95                                    | 1,97                                |
| 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) | 2,96                                    | 2,39                                |
| n-Bromhexan (MBHA)             | 0,026                                   | 3,80                                |

<sup>[1]</sup> Syracuse Research Corp. (2004)

Für die Umsatzbestimmung stehen prinzipiell fünf unabhängige Messgrößen zur Verfügung: die Eduktkonzentration, die Konzentration des dehalogenierten Produkts, die Halogenidkonzentration, der pH-Wert der Lösung und die Druckabnahme im Headspace-Volumen durch den  $H_2$ -Verbrauch. Der Druck als Indikator für den  $H_2$ -Verbrauch ist ein summarischer Wert für alle gewollten Dehalogenierungs- und ungewollten parasitären Reaktionen (z.B. Reduktion von  $O_2$ ). Aus diesem Grund eignet sich der Druckverlauf nicht als Indikator für den Reaktionsfortschritt von Substanzgemischen. Der pH-Wert scheidet ebenfalls als sinnvoller Messwert aus, da Aktivkohle und  $\gamma-Al_2O_3$  den pH-Wert puffern können. Wegen der geringen Sorptionsaffinität von Halogeniden an Aktivkohle und  $\gamma-Al_2O_3$  ist die Halogenidkonzentration ein idealer Parameter zur Beschreibung der aktuellen Reaktionsgeschwindigkeit am Katalysator. Nachteilig ist, dass bei der Halogenidbestimmung der Versuchsansatz durch die Flüssigprobenahme stärker verändert wird als bei Beprobung der Gasphase mit erheblich geringeren Probevolumina (2,5 mL Flüssigprobe vs. 50  $\mu$ L Gasprobe). Die Gasphasenanalyse eignet sich besonders für die Verfolgung der Eduktabnahme und der Zunahme der organischen Produkte, wenn die Analyten flüchtig sind und ihre Neigung zur Sorption gering ist. Ansonsten müssen die organischen Verbindungen aus der Reaktionslösung oder dem Katalysator extrahiert werden. Die Umsatzberechnung sollte bei hohen Umsatzgraden ( $X > 80\%$ ) mit der Eduktabnahme und ansonsten mit Hilfe der Produktzunahme berechnet werden.

#### 4.1.1 Einflussfaktoren auf die Aktivität von Palladiumkatalysatoren

Die Reaktivität einer Substanz setzt sich aus der Summe aller reaktionsfördernden und -hemmenden Einflüsse zusammen. Als Einflussfaktoren auf die Aktivität von Pd-Katalysatoren haben sich die Molekülstruktur der Reaktanden (Kap. 4.1.1.1), die Sorptionskonkurrenz am Pd bzw. die Anfälligkeit des Pd für Selbstvergiftung durch Brom- und Jodwasserstoff in der Wasserphase (Kap. 4.1.1.2) sowie die Eigenschaften des Reaktionsmediums, wie pH-Wert (Kap. 4.1.1.3) und Polarität (Kap. 4.1.1.4), herausgestellt. Nicht vergessen werden darf, dass bei jeder heterogenen Reaktion Transportprozesse die effektive Reaktionsgeschwindigkeit limitieren können (Kap. 4.1.2). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden keine Versuche zur praxisrelevanten Vergiftungsproblematik von Pd-Katalysatoren durchgeführt. Aussagekräftige Untersuchungen zur Desaktivierung des Palladiums durch grundwassertypische Katalysatorgifte wie Sulfide oder Sulfite sind zu finden bei Korte et al. (2000), Mackenzie et al. (2000), Köhler (2000), Kopinke et al. (2002a) und Kopinke et al. (2003b).



#### 4.1.1.1 Einfluss der Molekülstruktur auf die Reaktivität

An Pd können gesättigte, olefinische und aromatische HKW dehalogeniert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr von der Molekülstruktur abhängig. Mackenzie et al. (2005c) maßen für eine Vielzahl von Einzelverbindungen in Batchexperimenten die spezifische Pd-Aktivität des in der vorliegenden Arbeit ebenfalls verwendeten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich um bis zu 6 Größenordnungen. Beispielsweise geben die Autoren die Katalysatoraktivität für Chlorethen mit  $A_{\text{Pd}} \approx 1200 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und für 1,2-Dichlorethan mit  $3 \cdot 10^{-4} \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  an.

In eigenen Batchexperimenten (Versuchsmethode in Kap. 3.5.1) wurde am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator das asymmetrische 1,1,1,2-Tetrachlorethan schneller dechloriert ( $A_{\text{Pd}} = 28 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) als das symmetrische Isomer 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{Pd}} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Nach Mackenzie et al. (2005c) ist das am geminalen Kohlenstoffatom dreifach chlorierte 1,1,1-Trichlorethan erheblich reaktiver ( $A_{\text{Pd}} = 15 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) als das praktisch inerte 1,2-Dichlorethan mit einem geminalen Chloratom ( $A_{\text{Pd}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Der Halogenierungsgrad eines Kohlenstoffatoms beeinflusst die Bindungsstärke zwischen Halogen- und Kohlenstoffatom. Je mehr Halogensubstituenten X an einem Kohlenstoffatom C anliegen, umso geringer ist die C-X-Bindungsstärke und desto leichter wird vom gesättigten HKW am Pd das Halogen abgespalten. Dies gilt für Isomere wie auch für strukturverwandte Verbindungen mit steigendem Halogenierungsgrad. Die Anzahl der geminalen Halogenatome scheint wichtiger als die Gesamtzahl der Halogenatome im Molekül zu sein. Zudem ist, wie in Abb. 4.1.1 dargestellt, die Sorptionsaffinität von mehreren geminalen Halogenatomen am Pd stärker als die eines einzelnen Halogenatoms, was ebenfalls zur Schwächung der C-X-Bindung beiträgt.

Im Gegensatz zu den gesättigten Verbindungen folgen die Reaktivitäten von olefinischen HKW nicht der Reihenfolge der C-X-Bindungsstärke. In eigenen Batchexperimenten war das am geminalen Kohlenstoffatom dreifach chlorierte Trichlorethen mit einer spezifischen Pd-Aktivität des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators von  $73 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  weniger reaktiv als das hochreaktive 1,2-Dichlorethen mit einer Katalysatoraktivität von ca.  $500 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Nach Mackenzie et al. (2005c) besitzt Chlorethen unter den untersuchten CKW sowohl die stärkste C-Cl-Bindung als auch die höchste Reaktivität am Palladium ( $A_{\text{Pd}} \approx 1200 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

Am Pd/AK-Katalysator wurden in Batchexperimenten die spezifische Pd-Aktivitäten für Chlorbenzol ( $A_{\text{Pd}} = 78 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) und Brombenzol ( $A_{\text{Pd}} \approx 580 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) ermittelt. Diese Tendenz wird in Mackenzie et al. (2005c) für den Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bestätigt. Die Reaktivität sinkt in der Reihenfolge Iod-, Brom-, Chlor- und Fluorbenzol. Die Autoren betonen, dass die Abstufung der Reaktivitäten von

Halogenaromaten nicht so stark ist, wie sie anhand der unterschiedlichen C-X-Bindungsstärke erwartet werden müsste.

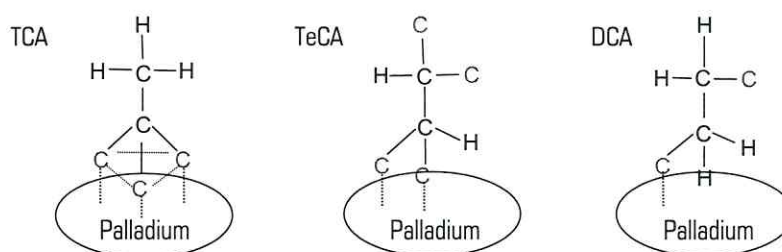
Anscheinend unterscheidet sich der Reaktionsmechanismus von gesättigten und ungesättigten HKW. Laut Mackenzie et al. (2005c) ist für *gesättigte* HKW die dissoziative Adsorption des HKW am Pd der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Im Gegensatz dazu wird die Reaktionsgeschwindigkeit von *ungesättigten* HKW wahrscheinlich durch die Übertragung eines Wasserstoffatoms von der Pd-Oberfläche an die Doppelbindung bestimmt. Die C-X-Bindung bricht erst im weiteren Reaktionsverlauf. Bisher wurde in der Literatur die Reaktivitätsabstufung von Halogenaromaten hauptsächlich mit den unterschiedlichen C-X-Bindungsstärken erklärt (vgl. Wiener et al., 1991 und Ukiu & Miyadera, 1997).

#### 4.1.1.2 Konkurrierende Sorption am Palladium

Als reaktionshemmend haben sich konkurrierende Sorptionsphänomene herausgestellt. Konkurrenz-sorption am Pd kann nicht nur zwischen den HKW sondern auch zwischen den Halogeniden als Reaktionsprodukte auftreten (Mackenzie et al., 2005c). Die Autoren beschreiben ein Batchexperiment, in dem während der laufenden Dechlorierungsreaktion von Trichlorethen in das wässrige Reaktionsmedium Toluol zugegeben wurde. Toluol sorbiert am Pd, wird aber nicht messbar hydriert. Folglich kann am Pd Toluol nicht mit Trichlorethen um Reduktionsequivalente konkurrieren. Dennoch sank der Aktivitätswert des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators für Trichlorethen von  $A_{Pd} = 105$  auf  $60 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Dies gilt als klarer Hinweis, dass HKW und andere Verbindungen miteinander um Sorptionsplätze am Pd konkurrieren und nicht um den am Pd aktivierten Wasserstoff. Das führt dazu, dass Substanzen mit größerer Sorptionsaffinität zum Pd die Reaktion von Substanzen mit geringerer Sorption am Pd beeinträchtigen. Bromierte und im stärkeren Maße iodierte Verbindungen wie Brom- oder Iodbenzol können chlorierte Moleküle vom Pd verdrängen und damit von der Reaktion teilweise fernhalten.

Die spezifischen Pd-Aktivitäten können variieren, wenn die HKW einzeln oder im Gemisch vorliegen. Die Aktivität des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) als Einzelsubstanz betrug im eigenen Batchversuch  $A_{Pd,TeCA} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und ist unter vergleichbaren Bedingungen höher als im Gemisch mit Chloroform (CF) ( $A_{Pd,TeCA} = 0,4 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $A_{Pd,CF} = 0,7 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Die Katalysatoraktivität gegenüber CF als Einzelsubstanz betrug ebenfalls  $A_{Pd,CF} = 0,7 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Durch die Mischung der beiden Substanzen wurde die Katalysatoraktivität für CF nicht beeinflusst, während die Katalysatoraktivität für TeCA sank. Im Gemisch mit TeCA kann das CF gegenüber dem TeCA erfolgreich um Sorptionsplätze konkurrieren. So besitzt TeCA im Gegensatz zum CF am geminalen Kohlenstoffatom nur zwei Chlor-

substituenten, die gleichzeitig am Pd sorbieren können. In Abb. 4.1-1 werden die Wechselwirkungen unterschiedlicher Chlorsubstituenten mit dem Pd schematisch illustriert.



**Abb. 4.1-1:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungen der Substanzen 1,1,1-Trichlorethan (TCA), 1,1,1,2-Tetrachlorethan (TeCA) und 1,2-Dichlorethan (DCA) mit einer Pd-Oberfläche

Erheblich stärker ist die Sorptionskonkurrenz, wenn eine chlorierte mit einer bromierten oder gar jodierten Verbindung gemischt wird. Die Reaktivität von Chlorbenzol sank im Vergleich zur Reaktivität als Einzelsubstanz im Gemisch mit Iodbenzol um einen Faktor von mehr als 100 (Mackenzie et al., 2005c).

Von allen Edelmetallen ist Pd der gegenüber Halogeniden unempfindlichste Hydrodehalogenierungskatalysator (Aramendia et al., 2002). Generell ist die Selbstvergiftung des Palladiums bei Gasphasenreaktionen ein größeres Problem als bei Reaktionen in der Wasserphase. Dennoch zeigen auch in der Wasserphase Halogenidionen eine beträchtliche Affinität zum Pd (Aramendia et al., 1999b). Gegenüber Chlorid hat Bromid ein größeres Masse/Ladungs-Verhältnis und damit eine höhere Affinität zum Pd. Bromid kann freie Sorptionsplätze am Pd besetzen und für chlorierte Verbindungen versperren. Die Zugabe von Bromidionen (als NaBr) in einen laufenden Batchversuch kann zur merklichen Einbuße von Katalysatoraktivität gegenüber chlorierten Verbindungen führen, wobei die spezifische Pd-Aktivität gegenüber bromierten Verbindungen weniger berührt wird.

Eigene Batchexperimente zur Dechlorierung von Chlorbenzol (MCB) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ( $c_{\text{Kat}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{MCB}} = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; Methode in Kap. 3.5.2) zeigten, dass erst ab Bromidkonzentrationen von  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , wie sie in Grundwässern kaum erwartet werden können, eine signifikante "Quenchung" der MCB-Dechlorierung auftrat ( $c_{\text{Br}^-} = 50 \dots 250 \text{ mg L}^{-1}$ : Verluste der Katalysatoraktivität von 27...55 %). Der Quencheffekt tritt auch bei Gemischen von mehreren CKW auf. Nach Einstellung einer Bromidkonzentration von  $50 \text{ mg L}^{-1}$  lag der Aktivitätsverlust gegenüber Trichlorethen (TCE) und MCB, die im Gemisch vorlagen, bei 59 % und 77 % ( $c_{\text{Kat}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{TCE/MCB}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ). Im Rahmen dieser Arbeit wurden in allen Experimenten zur Untersuchung der Reaktionskinetik die Ausgangskonzentrationen von bromierten Verbindungen so ausgewählt, dass das durch Hydrodebromierung



freigesetzte Bromid die Konzentration von  $10 \text{ mg L}^{-1}$  nicht überschreiten konnte. Im Konzentrationsbereich von 1 und  $10 \text{ mg L}^{-1}$  hatte zugegebenes Bromid keinen merklichen Einfluss auf die MCB-Dechlorierung ( $c_{\text{Kat}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{MCB}} = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ). Aus diesem Grund wird für die nachfolgend beschriebenen Batchexperimente mit CKW/BKW-Gemischen eine Quenchung der Hydrodechlorierungsreaktion durch freigesetzte Bromidionen ausgeschlossen.

Der Umsatz von Chlorverbindungen kann durch bromierte HKW bzw. deren Reaktionsprodukt Bromid gehemmt werden. Dies gilt ebenfalls für Iodverbindungen. Iodmethan verringert bereits bei der geringen Konzentration von  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  die spezifische Pd-Aktivität des  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators gegenüber dem hochreaktiven 1,2-Dichlorethen um den Faktor 25 bis 50 (Frenzel, 2004). In einem weiteren Batchexperiment von Frenzel wurde die Dechlorierung von 1,1,1-Trichlorethan und 1,1,2,2-Tetrachlorethan durch die gleiche Einwaage Iodmethan über 24 h vollständig blockiert, während Iodmethan mit einer spezifischen Pd-Aktivität des  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators von  $29 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  umgesetzt wurde. Die Blockade der Dechlorierungsreaktion blieb bestehen, auch nachdem das Iodmethan analytisch nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Das ist ein Beleg dafür, dass nicht nur die Edukte, sondern auch der Halogenwasserstoff als Reaktionsprodukt in die Konkurrenzsorption am Pd eingreift. Bei der Behandlung von Schadstoffgemischen muss damit gerechnet werden, dass bereits Spuren von Iodid oder iodierten Verbindungen die Hydrodehalogenierung von Chlor- und Bromkohlenwasserstoffen *nachhaltig* blockieren.

#### 4.1.1.3 pH-Wert der Reaktionslösung

Der pH-Wert der Reaktionslösung kann sowohl die Stabilität als auch die Aktivität von Pd-Katalysatoren beeinflussen. Munakata et al. (1998) erwähnen, dass in einem stark sauren Reaktionsmedium ( $\text{pH} < 3$ ) das Pd vermehrt in Lösung geht (Katalysatorerosion, Leaching). Das Leaching der Aktivkomponente kann insbesondere bei Säulenversuchen zum messbaren Absinken der Katalysatorleistung nach sehr langen Standzeiten führen. Als zweiter Effekt kann der pH-Wert der Reaktionslösung die katalytische Reaktion selbst beeinflussen. Bereits Hoke et al. (1992) stellten in Wasser-Lösungsmittelgemischen eine schnellere Reaktion von 4-Chlorphenol an einem Pd/AK-Katalysator fest, wenn der pH-Wert des Reaktionsmediums durch Zugabe von Basen wie NaOH oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  angehoben wurde. Lowry & Reinhard (2000) maßen in Säulenversuchen signifikant höhere Umsatzgrade von TCE an einem  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, wenn der pH-Wert des wässrigen Eluenten von 4,3 auf 11 erhöht wurde. Im Gegensatz dazu beschreiben Del Angel & Benitez (2000) einen positiven Einfluss von HCl auf die Dechlorierungsgeschwindigkeit von Chlorbenzol an einem Pd/AK-Katalysator in einem Gemisch aus 50 % Methanol und 50 % Wasser. Murena & Gioia (2002) beobachteten, dass im Verlauf der Dechlorierung von Chlorbenzol

der pH-Abfall im wässrigen Medium von  $\text{pH} = 7$  auf  $\text{pH} = 2,5$  keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität eines Pd/AK-Katalysators hatte.

Eigene Batchversuche zeigten, dass in wässrigen Reaktionsmedien die Anhebung des pH-Wertes mit NaOH zur Steigerung der spezifischen Pd-Aktivität des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators führte. Dieser Effekt wurde für unterschiedliche Substanzklassen wie chlorierte Aromaten, Alkane und Alkene beobachtet. Nach der Alkalisierung einer sauren Reaktionslösung ( $\text{pH} = 3$  durch 1 mM HCl) durch NaOH auf  $\text{pH} = 11$  stieg die Aktivität des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators gegenüber TCE von 56 stark auf ca.  $500 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Das im Gemisch mit dem TCE vorliegende asymmetrische 1,1,1,2-Tetrachlorethan zeigte einen Reaktivitätssprung von 9 auf  $140 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ( $\text{pH} = 3$  auf  $\text{pH} = 11$ ). In der Literatur wird der Base die Rolle eines Protonenfängers zugeschrieben (Literaturüberblick in Urbano & Marinas, 2001). In Wasser-Lösungsmittel-Gemischen soll NaOH die Desorption von Halogeniden vom Pd ( $\text{SiO}_2$ - $\text{AlPO}_4$  als Pd-Träger) erleichtern (Aramendia et al., 1999a), wobei dieser Effekt aus unserer Sicht nicht einspruchslos nachvollziehbar ist.

Bei pH-Werten kleiner als 5 war die spezifische Pd-Aktivität für alle untersuchten Katalysatoren (Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Pd/AK; Pd/ $\text{SiO}_2$  und trägerfreies Pd-Pulver) gegen Schwankungen des pH-Wertes unempfindlich ( $\Delta\text{pH} < 2$ ). Um die Reaktionsbedingungen über den gesamten Reaktionszeitraum und zwischen den verschiedenen Katalysatoren möglichst anzugleichen, wurde in den meisten Versuchen der pH-Wert der wässrigen Phase im Bereich  $\text{pH} = 3\ldots 4$  gehalten. Eine saure Reaktionslösung hat zudem den wichtigen Vorteil, dass die Hydrolyse des TeCA praktisch vollständig unterdrückt wird. Zur Ansäuerung eignen sich prinzipiell alle Mineralsäuren. In Batchversuchen waren die Aktivitäten des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators für TeCA und MBHA in 0,18 mM  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH}_{\text{Start}} = 3,7$ ;  $A_{\text{Pd,TeCA}} = 1,3 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $A_{\text{Pd,MBHA}} = 1,6 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) und in 0,25 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}_{\text{Start}} = 3,8$ ;  $A_{\text{Pd,TeCA}} = 1,3 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $A_{\text{Pd,MBHA}} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) praktisch gleich.

Nach Schreier & Reinhard (1995) wie auch nach Prüsse & Vorlop (2001) können Sulfat und Nitrat am reinen Pd nicht reduziert werden. Im Gegensatz dazu referieren Matatov-Meytal & Sheintuch (2002), dass reines Pd die Reduktion von Nitrat katalysiert. Munakata et al. (1997) fanden bei Untersuchungen zum Pd-katalysierten Abbau von TCE mit deionisiertem Wasser und stufenweiser Nitratzugabe, dass die Anwesenheit von Nitrat die spezifische Pd-Aktivität mit zunehmender Konzentration verringerte. Schon Spuren von gelöstem Kupfer oder Zinn können zur Bildung von Pd-Legierungen führen, die leistungsfähige Katalysatoren zur Nitratreduktion sind (Hörold, et al., 1993; Prüsse et al., 2000; Lowry & Reinhard, 2001). Wegen dieser Unsicherheit wird besonders für stör anfällige Säulenversuche, die als Leitungen Metallkapillaren benötigen, davon abgeraten, mit  $\text{HNO}_3$  anzusäuern. Die Denitrifikation würde eine uner-

wünschte parasitäre  $H_2$ -Zehrung bedeuten. Zudem würde der pH-Wert angehoben werden, wodurch der pH-Effekt störend wirksam werden könnte.

#### 4.1.1.4 Polarität des Reaktionsmediums

Hoke et al. (1992) stellten fest, dass ein Pd/AK-Katalysator seine Aktivität sehr viel länger beibehält, wenn dem Reaktionsmedium Ethanol 50 % Wasser zugesetzt werden. In reinem Ethanol als Reaktionsmedium war die Dechlorierung von 4-Chlorphenol am Pd/AK-Katalysator langsamer als in Wasser. Xia et al. (2004) untersuchten den Einfluss des Lösungsmittels auf die Dechlorierung von 4-Chlorphenol an einem Pd/AK-Katalysator. Die Reaktionsgeschwindigkeit sank nach der Reihenfolge der Hydrophobie der Lösungsmittel: Wasser > Ethanol > iso-Propanol > Toluol. Ein Teilschritt der katalytischen Hydrodehalogenierung ist die Desorption des gebildeten Halogenwasserstoffs vom Pd, wobei ein wesentlicher Grund für die Reaktivitätsabstufung die Eignung des Lösungsmittels zur Aufnahme des Halogenwasserstoffes sein könnte. Wasser ist im Gegensatz zu Toluol oder n-Hexan zur Aufnahme des Halogenwasserstoffs ein sehr geeignetes Lösungsmittel.

Innerhalb der Arbeitsgruppe wurde überprüft, ob eine das Pd umgebende unpolare Phase, wie n-Hexan oder Silikon, die Anfälligkeit des Katalysators zur Selbstvergiftung durch Halogenwasserstoff erhöht. Um die Selbstvergiftung des Pd durch Chlorwasserstoff zu untersuchen, wurden Dechlorierungsexperimente in Batchansätzen mit n-Hexan und Wasser als Lösungsmittel durchgeführt (Methode in Kap. 3.5.3). Die beobachteten Halbwertszeiten mehrerer CKW am trägerfreien Pd-Pulver waren in Hexan teilweise sehr viel länger als in Wasser (Tab. 4.1-3).

**Tab. 4.1-3:** Halbwertszeiten unterschiedlicher CKW ( $\tau_{1/2}$ ) im Lösungsmittel n-Hexan und nach Austausch des Hexans gegen Wasser mit Pd-Pulver als Katalysator ( $c_{Pd} = 0,32 \text{ g L}^{-1}$ )

| Substanz         | Lösungsmittel n-Hexan                                                                                         | Lösungsmittel Wasser<br>(nach Austausch des Hexans<br>gegen Wasser) |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Tetrachlormethan | $\tau_{1/2} \approx 2000 \text{ min}$                                                                         | $\tau_{1/2} = 40 \text{ min}$                                       |
| Chloroform       | -                                                                                                             | $\tau_{1/2} = 230 \text{ min}$                                      |
| Trichlorethen    | zweiphasige Reaktion<br>$\tau_{1/2} (1) \approx 90 \text{ min},$<br>$\tau_{1/2} (2) \approx 1500 \text{ min}$ | $\tau_{1/2} = 65 \text{ min}$                                       |

Das normalerweise hochreaktive Tetrachlormethan wird in Hexan 50mal langsamer umgesetzt als in Wasser. Die Reaktionskinetik war in beiden Reaktionsmedien mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster



Ordnung auswertbar. Im Gegensatz dazu reagierte TCE in Hexan zweiphasig. Für die erste und schnellere Phase in n-Hexan wurde die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wie in Wasser. Die Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Phase war jedoch erheblich langsamer (Faktor  $\approx 17$ ). Dieses Phänomen lässt vermuten, dass das Pd durch HCl vergiftet wurde. Um zu prüfen, ob der Katalysator durch die Vergiftung im Hexan nachhaltig deaktiviert wurde, wurde das Hexan durch Wasser ausgetauscht. Der Ansatz wurde neu mit Wasserstoff gespült (3 h, um restliches Hexan auszutreiben) und erneut CKW zugegeben. Nach dem Lösungsmitteltausch war die spezifische Pd-Aktivität wieder im "normalen" Bereich, jedoch mit einer Veränderung der Selektivität zu Gunsten des langsam reagierenden CF und zu Ungunsten des schnell reagierenden Tetrachlormethans. Die in Tab. 4.1-3 angegebenen Ergebnisse stützen die These, dass ein hydrophobes Lösungsmittel eine schlechtere Desorption des Halogenwasserstoffs vom Pd bedeutet. Auf diese Weise wird die katalytische Aktivität verringert (Selbstvergiftung) und die Selektivität verändert.

#### 4.1.2 Abschätzung von Transporteffekten

##### 4.1.2.1 Filmeffekte

Ein einfaches Kriterium, um den möglichen Einfluss von Filmeffekten abzuschätzen, besteht im Vergleich der berechneten, maximal möglichen Stofftransportgeschwindigkeit (die Konzentration über der Oberfläche geht gegen Null:  $c_{\text{surf}} \rightarrow 0$ ) mit der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit. Im Folgenden wird die Frage betrachtet, wie man *praktisch* den Stoffübergangskoeffizienten ( $k$ ) ermitteln kann. Für Rührkessel mit suspendiertem Feststoff ist nach Baerns et al. (1987; Tab. 5.10) für  $1 < Re < 450$  und  $Sc < 250$  näherungsweise Gl. 4.1-1 anwendbar ( $Re$ : Reynolds-Zahl;  $Sc$ : Schmidt-Zahl;  $Sh$ : Sherwood-Zahl). Die verwendeten Formelsymbole werden im Anhang A5 erläutert.

$$Sh = \frac{k \cdot d_p}{D_{H_2O}} = 2 + 0,6 Sc^{1/3} Re^{1/2} = 2 + 0,6 \left( \frac{\mu_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot D_{H_2O}} \right)^{1/3} \cdot \left( \frac{d_p \cdot u \cdot \rho_{H_2O}}{\mu_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad (4.1-1)$$

Zhang et al. (2004) befassten sich mit der reduktiven Dehalogenierung von Halogenessigsäuren wie Trichlor-, Dichlor-, Chlor- und Bromessigsäure an  $Fe^0$ -Partikeln. In der Publikation wird die typische Vorgehensweise zur quantitativen Erfassung von äußeren Transporteffekten bei Batch- und Säulenexperimenten anschaulich beschrieben. Die Autoren verwendeten Eisenpartikel mit einem Durchmesser von  $d_p < 150 \mu m$  in wässriger Suspension in geschüttelten Batchansätzen. Diese Bedingungen sind mit

denen in eigenen Experimenten durchaus vergleichbar. Allerdings wird an Stelle einer Reaktionskinetik erster Ordnung bei Zhang ein Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modell implementiert.

Für die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten wird Gl. 4.1-1 verwendet. Daraus ergeben sich  $k_L$ -Werte im Bereich von  $1,5$  bis  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ . Arnold et al. (1999) berechneten für  $\text{Zn}^0$ -Partikel und CKW wie 1,1,2,2-Tetrachlorethan und 1,1,1-Trichlorethan im gerührten Batchansatz ( $d_p \approx 600 \mu\text{m}$ ) einen Stoffübergangskoeffizienten von  $k_L = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ .

Die aus der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit der reaktivsten von Zhang et al. (2004) benutzten Verbindungen berechneten (also indirekt experimentell bestimmten) Stoffübergangskoeffizienten sind jedoch um einen Faktor von ca. 3 höher, was die Autoren auf die nicht ideal sphärische Geometrie der Fe-Partikel und andere Faktoren (z.B. Oberflächenrauigkeit:  $S_{\text{BET}} \approx 12 \cdot A / m_{\text{Kat}}$ ) zurückführen. Ein Korrekturfaktor in dieser Größenordnung entspricht nach Einschätzung der Autoren dem Stand der Technik. Genauere Vorausberechnungen sind normalerweise nicht möglich. Die berechneten  $k_L$ -Werte entsprechen einer Dicke des stagnanten Grenzfilms von  $\delta_{\text{Film}} = 5 \dots 7 \mu\text{m}$ . Die  $Re$ -Zahl im Batchansatz wurde nach Gl. 4.1-2 berechnet (vgl. Arnold et al., 1999):

$$Re = \frac{u_{\text{term}} \cdot d_p \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} = \left[ \frac{2g}{27} \cdot \left( \frac{\rho_p}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} - 1 \right) \right]^{5/7} \cdot d_p^{8/7} \cdot \left( \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{-3/7} \cdot \frac{d_p}{(\mu_{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.1-2)$$

Als Geschwindigkeitsterm in der Berechnungsgleichung für  $Re$  wird die terminale Sedimentationsgeschwindigkeit ( $u_{\text{term}} = 0,05 \text{ m s}^{-1}$ ) der Eisenpartikel benutzt. Im Unterschied zur Stokes-Gleichung geht die Partikelgröße hier nur mit dem Exponenten  $8/7$  (statt  $2$ ) ein. Dies führt zu  $Re \sim d_p^{15/7}$  und  $k_L \sim d_p^{1/14}$ , d.h. der Stoffübergangskoeffizient im geschüttelten Batchversuch ist praktisch unabhängig von der Partikelgröße. Für sehr kleine suspendierte Teilchen nimmt die Reynolds-Zahl stark ab. Trotzdem liefert Gl. 4.1-1 wegen des konstanten Summanden (2) ansteigende  $k_L$ -Werte ( $k_L \sim 1 / d_p$ ).

In den Berechnungsgleichungen taucht keine Maßzahl für die Schüttelgeschwindigkeit auf. Alle Berechnungen beziehen sich auf Bedingungen, unter denen  $k_L$  unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit ist (Plateaubereich). Dies gilt im vorliegenden Fall für eine Schüttelfrequenz von  $f > 30 \text{ min}^{-1}$ . Als Entscheidungskriterium für Reaktions- bzw. Transportkontrolle verwenden Zhang et al. (2004)  $k_L \cdot a_{\text{Kat}} < > k_{\text{eff}}$  mit  $a_{\text{Kat}} = (A/V)_{\text{Kat}}$ .

Überträgt man diese Abschätzungen auf die Bedingungen in den eigenen Batchversuchen mit  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{PDMS-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren (angenommene Parameter:  $d_p = 100 \mu\text{m}$ ;  $\rho_p / \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ ;  $D_{\text{H}_2\text{O,HKW}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), ergibt sich  $k_L \approx 7 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ . Was bedeutet dies für die Konkurrenz zwischen

chemischer Reaktion und äußerem Stofftransport? Zunächst wird die effektive Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung

$$k_{\text{eff}} = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{Kat}}} \quad (4.1-3)$$

mit Hilfe der gemessenen Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  berechnet. Danach kann das Kriterium

$$\frac{k_{\text{eff}}}{k_L \cdot a} \ll 1 \quad (4.1-4)$$

geprüft werden. Daraus folgt mit der routinemäßig angewandten Katalysatorkonzentration von  $100 \text{ mg L}^{-1}$  Katalysator  $\tau_{1/2} \gg (\ln 2 / k_L) \cdot (d_p / 6) \cdot (V_{\text{H}_2\text{O}} / V_{\text{Kat}}) = 3300 \text{ s}$ . Unter Einbeziehung des empirischen Korrekturfaktors von ca. 3 in die Abschätzung von  $k_L$  ergibt sich bei einer Halbwertszeit von ca. 18 min ein Filmwirkungsgrad von rund 50 %. Langsamere Reaktionen werden also wenig, schnellere Reaktionen erheblich durch äußere Transportwiderstände beeinflusst. Für den Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ergibt sich daraus als Entscheidungskriterium ein spezifischer Pd-Aktivitätswert von  $A_{\text{Pd}} = 110 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , oberhalb dessen der Filmwirkungsgrad 50 % überschreitet. Gleiches gilt für den mit Silikonöl imprägnierten PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator der gleichen Korngrößenfraktion. Für den Pd/AK-Katalysator wird bei der spezifischen Pd-Aktivität von  $A_{\text{Pd}} = 100 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ein Filmwirkungsgrad von ca. 50 % erreicht (Pd/AK-Katalysator:  $k_L = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ ;  $\rho_P / \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5$ ).

Die spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators für die im Gemisch untersuchten HKW (vgl. Tab. 4.1-1) reichen von  $A_{\text{Pd}} = 0,13 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für 1-Brom-3-Propanol (BrPrOH) bis  $A_{\text{Pd}} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für n-Bromhexan (MBHA) (Kap. 4.1.4.2). Der mit PDMS imprägnierte Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator setzte BrPrOH und MBHA mit spezifischen Pd-Aktivitäten von 0,14 und 20  $\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  um (Kap. 4.1.4.3). Die Aktivitätswerte des Pd/AK-Katalysators bewegten sich für BrPrOH und 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Bereich von 1,0  $\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bis 8,2  $\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (Kap. 4.1.4.4). Alle aufgelisteten Katalysatoraktivitäten liegen deutlich unter den errechneten "kritischen" Werten von  $A_{\text{Pd}} = 100$  bzw. 110  $\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , so dass man davon ausgehen kann, dass die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeiten nicht maßgeblich durch den Filmeffekt begrenzt werden.

Zhang et al. (2004) gehen in ihren Berechnungen noch einen Schritt weiter. Sie extrapolieren Messergebnisse aus Batchansätzen auf Reaktionsbedingungen in durchströmten Festbettreaktoren. Das ist sinnvoll, denn Anwendungen im technischen Maßstab würden sich wahrscheinlich am Konzept des Festbettreaktors orientieren. Zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten wird eine zu Gl. 4.1-1 analoge Kennzahlengleichung verwendet (vgl. Roberts et al., 1985):



$$Sh = \frac{k_l \cdot d_p}{D_{H2O}} = 1,09 \cdot \varepsilon_{\text{Festbett}}^{-2/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{1/3} \quad (4.1-5)$$

Eine nähere Betrachtung von Gl. 4.1-5 zeigt, dass darin die Viskosität des fluiden Mediums nicht mehr explizit enthalten ist. Das ist auf den ersten Blick überraschend. Allerdings bestimmt die Viskosität maßgeblich den Wert des Diffusionskoeffizienten und bleibt so implizit als Stoffeigenschaft enthalten ( $k_l \sim D_{H2O}^{2/3} d_p^{-2/3}$ ). Für ein Festbett aus sphärischen Eisenteilchen ( $d_p = 2 \text{ mm}$ ), das mit einer Abstandsgeschwindigkeit von  $\bar{v} = 1 \text{ cm s}^{-1}$  ( $\bar{v} = \dot{V} \cdot h / PV$ ) durchströmt wird, liefert Gl. 4.1-5  $k_l \approx 2,4 \dots 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  ( $\delta_{\text{Film}} \approx 40 \mu\text{m}$ ). Ein Abgleich mit gemessenen Werten war hier nicht möglich. Vergleicht man die berechneten Stoffübergangskoeffizienten in beiden Reaktorsystemen (Batchansatz und Festbettreaktor), so erkennt man, dass der Unterschied (Faktor 7) nahezu ausschließlich aus der unterschiedlichen Größe der Fe-Teilchen stammt ( $[2000 \mu\text{m} / 150 \mu\text{m}]^{2/3} = 5,5$ ). Darin liegt ein immanenter Nachteil von durchströmten Festbettreaktoren: Wegen der zu beherrschenden Druckverluste darf eine Mindestteilchengröße nicht unterschritten werden, während in Suspensionen beliebige kleine Teilchen dispergiert werden können.

#### 4.1.2.2 Porendiffusion

Die Abschätzung von intrapartikulären Transportwiderständen mit Hilfe des Weisz-Modulus erfordert die Kenntnis von drei Parametern: die charakteristische Porenlänge  $L_c$ , der effektive Diffusionskoeffizient der Substanz im Porenvolumen des Katalysatorpellets  $D_e$  und die effektive Geschwindigkeitskonstante (inkl. möglicher Transportlimitierung)  $k_{\text{obs}}$ .

Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_e$  beschreibt die Diffusion im wassergefüllten Porenvolumen ohne Berücksichtigung der Sorption an der inneren Oberfläche.  $D_e$  lässt sich für HKW im Porenwasser aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_{H2O}$  in der wässrigen Bulkphase gemäß der Formel

$$D_e = D_{H2O} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{intra}}}{\tau} \quad (4.1-6)$$

abschätzen, mit  $\varepsilon_{\text{intra}}$  als der Intrapartikelporosität und  $\tau$  als der Tortuositätsfaktor des Porensystems. Am Trägermaterial  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist die Sorption von HKW vernachlässigbar (Kap. 4.1.4.1). Für den  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ist es zulässig, für HKW die effektiven Diffusionskoeffizienten nach Gl. 4.1-6 zu berechnen. Die Intrapartikelporosität der  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Partikel beträgt  $\varepsilon_{\text{intra}} = V_p / (1 / \rho_s + V_p) = 0,50$  (spezifisches Porenvolumen:  $V_p = 0,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ; Feststoffdichte:  $\rho_s = 3,4 \text{ g cm}^{-3}$ ). Für die Charakterisierung der Tortuosität des Porensystems von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kann ein Tortuositätsfaktor  $\tau$  von 3 bis 4 angenommen

werden. Ausgehend von diesen Daten wird im Folgenden die effektive Diffusion in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch folgende Näherung abgeschätzt:  $D_e \approx 0,15 \cdot D_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Der Diffusionskoeffizient von Benzol in Wasser wird in der Literatur angegeben als  $D_{\text{Benzol,H}_2\text{O}} = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (EPA, 1996). Von Chloroform ( $D_{\text{CF,H}_2\text{O}} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $D_{\text{TeCA,H}_2\text{O}} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) liegen die Diffusionskoeffizienten in Wasser in der gleichen Größenordnung. Yuan & Keane (2003b) weisen für  $\text{H}_2$  in Wasser einen Diffusionskoeffizienten von  $D_{\text{H}_2,\text{H}_2\text{O}} = 45 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  aus (die genannten Diffusionskoeffizienten beziehen sich auf  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Die Diffusion von  $\text{H}_2$  in Wasser ist also deutlich schneller als die Diffusion von HKW oder von vergleichbaren anderen organischen Molekülen wie Benzol. Zudem ergibt sich der Diffusionsstrom aus dem Produkt von Diffusionskoeffizienten und dem Konzentrationsgradienten der betrachteten Substanz:  $\dot{m} \sim D_e \cdot \Delta c$ . Dabei ist unter den angewandten Versuchsbedingungen der Konzentrationsgradient von Wasserstoff ( $S_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,8 \text{ mM}$ ) deutlich größer als der Konzentrationsgradient der halogenorganischen Edukte ( $c_{\text{HKW}} \ll 1 \text{ mM}$ ). Aufgrund dieser Betrachtung erscheint es sinnvoll, dass eine mögliche Transportlimitierung anhand der Diffusion der organischen Reaktanden abgeschätzt wird.

In Desorptionsexperimenten wurde der Diffusionskoeffizient von Benzol in Silikonöl (PDMS) gemessen (Kap. 4.1.3.2). Die Diffusion war bei höheren Quellgraden (Beladungsgraden) des Silikonöls schneller als bei niedrigen Quellgraden. Für Beladungsgrade des Silikonöls von weniger als 5 Ma-% Benzol kann als Richtwert ein Diffusionskoeffizient von  $D_{\text{Benzol,PDMS}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  angenommen werden. Der gemessene Diffusionskoeffizient von Benzol im verwendeten Silikonöl ist eine Größenordnung kleiner als in Wasser:  $D_{\text{Benzol,PDMS}} \approx 0,1 \cdot D_{\text{Benzol,H}_2\text{O}}$ .

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten im Porenvolumen wird komplizierter, wenn die Sorption am Katalysatorträger berücksichtigt werden soll. Halogenorganische Verbindungen sorbieren im starken Maße an der inneren Oberfläche des Pd/AK-Katalysators (Kap. 4.1.4.1). So wurde unter den angewandten Bedingungen MBHA an der Aktivkohle gegenüber der Konzentration im Wasser um den Faktor von  $K_b \approx 50.000 \text{ L kg}^{-1}$  aufkonzentriert. Diese Aufkonzentrierung von HKW am Katalysatorträger kann zwei grundlegend unterschiedliche Wirkungen entfalten. Die erste und erwünschte Wirkung ist die Erhöhung der Stoffkonzentration in der unmittelbaren Nähe zum katalytisch aktiven Zentrum. Der sorbierte bzw. aufkonzentrierte Stoffanteil ist auf der Aktivkohleoberfläche mobil und damit für die Reaktion am Palladium verfügbar. Der zweite und unerwünschte Sorptionseffekt ist die deutliche Verringerung der Mobilität der Reaktanden auf dem Katalysatorträger. In diesem Fall hemmt die Sorption die Intrapartikeldiffusion. Die quasi festgelegten HKW können nicht zum aktiven Zentrum

gelangen und sind somit von der Dehalogenierungsreaktion ausgeschlossen. In diesem Fall kann ein scheinbarer Diffusionskoeffizient  $D_{app}$  nach Gl. 4.1-7 berechnet werden:

$$D_{app} = D_e \cdot \left( \frac{1 + K_D \cdot \rho_p}{\varepsilon} \right)^{-1} \quad (4.1-7)$$

Nach Gl. 4.1-7 ist der scheinbare Diffusionskoeffizient  $D_{app}$  etwa um den Faktor des Sorptionskoeffizienten (für HKW bis zu  $10^5 \text{ L kg}^{-1}$ ) kleiner als der Diffusionskoeffizient  $D_e$  ohne Berücksichtigung der Sorption.

Die Literatur liefert jedoch Hinweise, dass in Aktivkohlen die Porendiffusion von HKW schneller ist als Gl. 4.1-7 vermuten lässt. Angenommener Grund dafür ist der Beitrag der Oberflächendiffusion. In Gl. 4.1-7 wird der Beitrag der Oberflächendiffusion zum scheinbaren Diffusionskoeffizienten nicht berücksichtigt. Allerdings ist die Bestimmung von Oberflächendifusionskoeffizienten schwierig. Shindler et al. (2001) bezeichnen die Oberflächendiffusion von Phenol im Porenvolumen von Aktivkohle als nicht vernachlässigbar. Sie geben einen Wert für  $D_{app}$  von  $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  an. Der Diffusionskoeffizient von Phenol in Wasser  $D_{H_2O}$  beträgt  $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (EPA, 1996). Der effektive Diffusionskoeffizient von Phenol in wassergefüllten Aktivkohleporen (ohne Berücksichtigung der Sorption) müsste etwa eine Größenordnung kleiner sein:  $D_e = 0,1 \cdot D_{H_2O} = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (für den genutzten Pd/AK-Katalysator gilt:  $\varepsilon_{intra} = 0,47$ ;  $\tau \approx 5$ ). Ein Vergleich von  $D_{app}$  und  $D_e$  zeigt, dass der scheinbare Diffusionskoeffizient des Phenols im Porenvolumen der Aktivkohle gegenüber dem effektiven Diffusionskoeffizient durch den Beitrag der Oberflächendiffusion um zwei Größenordnungen angehoben wird. Nach Sotelo et al. (2002a) ist der Diffusionskoeffizient für Lindan im Porensystem von Aktivkohle mit  $D_{app} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  um zwei bis drei Größenordnungen höher als ohne Berücksichtigung von Sorption und Oberflächendiffusion zu erwarten wäre ( $D_{Lindan, H_2O} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Die Porendiffusion setzt sich aus der Summe der freien Diffusion im Porenvolumen und der Oberflächendiffusion zusammen (Shindler et al, 2001; Sotelo et al., 2002a&b). Yuan & Keane (2003b) berechnen die Diffusionskoeffizienten von Chlorphenolen in Aktivkohleporen mit der in der Literatur gängigen Abschätzung:  $D_{app} = 0,1 \cdot D_{H_2O} \approx D_e$ . Im Folgenden wird angenommen, dass die Diffusion von HKW im Porenbereich der Aktivkohle nicht langsamer ist als die Diffusion im Porenvolumen von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Der Weisz-Modulus wird für den Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, den PDMS-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und den Pd/AK-Katalysator anhand der entsprechenden effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  nach Gl. 4.1-6 berechnet.



Die charakteristische Porenlänge  $L_c$  kann anhand des Partikeldurchmessers  $d_p$  als  $L_c = d_p / 6$  berechnet werden. Die effektive Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung unter Vernachlässigung der äußeren Transportwiderstände  $k_{eff}$  ergibt sich aus der spezifischen Pd-Aktivität  $A_{Pd}$  nach

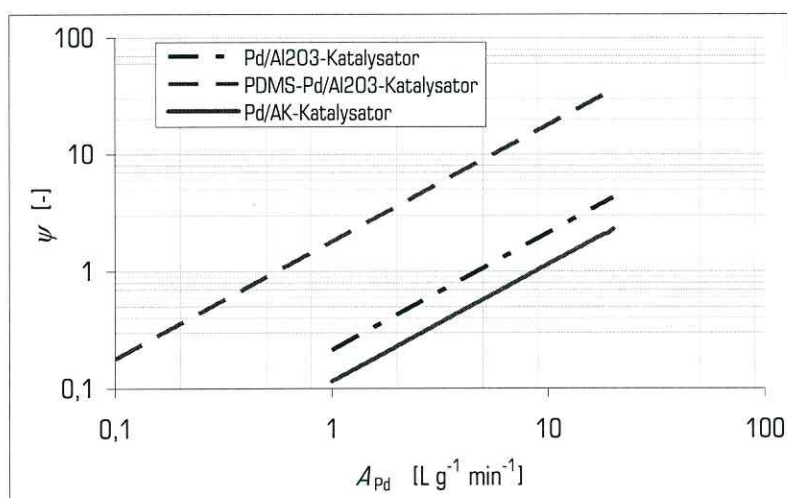
$$k_{eff} = A_{Pd} \cdot c_{Pd} \cdot \ln 2 \quad (4.1-8)$$

mit  $c_{Pd}$  als die Konzentration von Palladium im Katalysator [ $g_{Pd} \text{ cm}^{-3}_{Kat}$ ]. Die formale Palladiumkonzentration im Katalysator  $c_{Pd}$  beträgt für den Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ , für den PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator  $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$  und für den Pd/AK-Katalysator  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ . Mit den Kennzahlen  $D_e$ ,  $k_{eff}$  und  $L_c$  kann nach Gl. 4.1-9 der Weisz-Modulus  $\psi$  berechnet werden:

$$\psi = \frac{L_c^2 \cdot k_{eff}}{D_e} \quad (4.1-9)$$

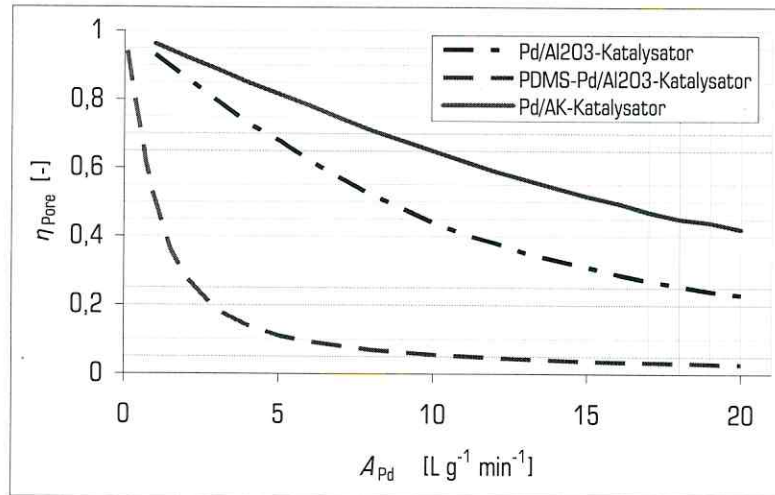
In Abb. 4.1-2 ist der Weisz-Modulus über die spezifische Pd-Aktivität der benutzten Katalysatoren eingetragen. Die gemessenen spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators für die untersuchten HKW liegen im Bereich von  $0,13 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für BrPrOH und bis zu  $1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für MBHA (vgl. Kap. 4.1.4.2).

Der aus Abb. 4.1-2 ablesbare Weisz-Modulus  $\psi$  für die spezifische Pd-Aktivität des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators von  $1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  hat einen Wert von 0,18, was nach Abb. 4.1-3 einem Porennutzungsgrad von 94 % entspricht.



**Abb. 4.1-2:** Der Weisz-Modulus ( $\psi$ ) in Abhängigkeit von der spezifischen Pd-Aktivität ( $A_{Pd}$ ) für die eingesetzten Katalysatoren

Unter einem Wert des Weisz-Modulus von 1 (Porennutzungsgrad  $> 70\%$ ) ist die chemische Reaktion *nicht* signifikant transportlimitiert, d.h. die Kinetiken der in Kap. 4.1.4.2 aufgeführten Reaktionen am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator werden nicht wesentlich von inneren oder äußeren Transporteffekten beeinflusst.



**Abb. 4.1-3:** Der Porennutzungsgrad ( $\eta_{Pore}$ ) der eingesetzten Katalysatoren in Abhängigkeit von der spezifischen Pd-Aktivität ( $A_{Pd}$ )

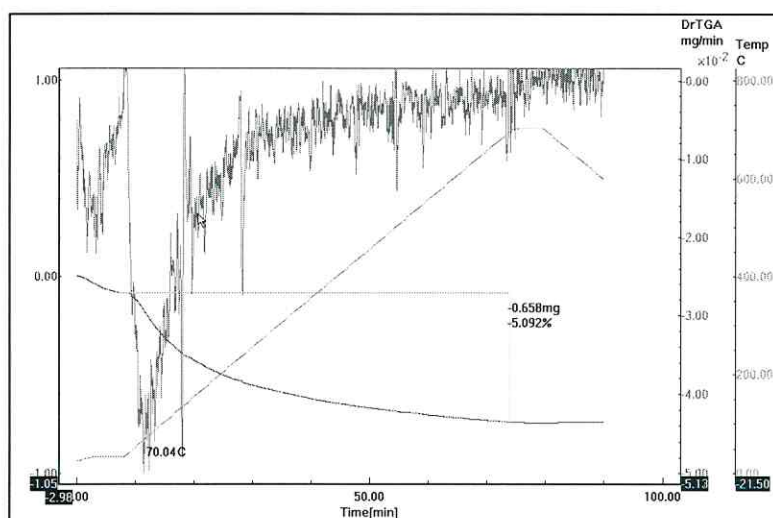
Analog verhält es sich mit den in Kap. 4.1.4.4 vorgestellten Dehalogenierungsreaktionen am Pd/AK-Katalysator. Zwar liegen hier die spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators mit  $1,0 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für BrPrOH und mit maximal  $8,2 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für TeCA höher als die des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators, dennoch überschreitet der Weisz-Modulus nicht den Wert 0,94, was einem Porennutzungsgrad von 71 % entspricht. Das bedeutet, auch am Pd/AK-Katalysator waren die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeiten der in Tab. 4.1-1 aufgeführten Substanzen nicht wesentlich transportlimitiert. Dies zeigt das Potenzial von Aktivkohle zur Aufkonzentrierung von *langsam reagierenden* organischen Verbindungen ohne deren Mobilität im Porengefüge für Reaktionen allzu stark einzuschränken. Im Gegensatz dazu zeigt Tab. 4.1-4 die spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators für Chlorbenzol und 4-Bromtoluol ( $A_{Pd} > 200 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) als Beispielsubstanzen, deren gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten sowohl durch innere wie äußere Transporteffekte signifikant beeinflusst werden.

Die gemessenen spezifischen Pd-Aktivitäten des PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators reichen von  $0,14 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für BrPrOH bis zu  $20 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für MBHA (vgl. Kap. 4.1.4.3). Die Reaktionsgeschwindigkeit von BrPrOH wird durch Transporteffekte praktisch nicht verringert (95 % Porennutzungsgrad). Anders verhält es sich mit den Substanzen CF ( $A_{Pd,CF} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) mit einem Porennutzungsgrad von 56 % und TeCA ( $A_{Pd,TeCA} = 1,9 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) mit einem Porennutzungsgrad von

46 %. Hier dürfte die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bereits messbar durch die inneren Transportwiderstände verringert worden sein. Erheblich stärker ist die Transportlimitierung der Dehalogenierung von MBHA: Bei einer spezifischen Pd-Aktivität von  $A_{\text{Pd,MBHA}} = 20 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  beträgt der Porennutzungsgrad weniger als 5 %. Folglich müssen bei der Interpretation von spezifischen Pd-Aktivitäten des PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators die teilweise erheblichen Transportlimitierungen berücksichtigt werden.

#### 4.1.3 Hydrophobierung des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit Silikonöl

Zur Hydrophobierung des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators wurde die Korngrößenfraktion 63...125  $\mu\text{m}$  mit Silikonöl (PDMS) imprägniert (Methode in Kap. 3.1.2). Die Mischung von 1 mL Silikonöl mit 4 g Katalysator erbrachte pulvrige, rieselfähige und stark wasserabweisende Katalysatorkörner. Nach der Imprägnierungsprozedur betrug die Gewichtszunahme des thermisch von Lösungsmitteln und wahrscheinlich auch von physisorbiertem Wasser vollständig befreiten Katalysators 17 %. Berücksichtigt man den Gehalt des luftgetrockneten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators an physisorbiertem Wasser von 3 Ma-% (Abb. 4.1-4), dann beträgt der Silikonanteil des imprägnierten Katalysators  $X_{\text{PDMS}} = 20 \text{ Ma-%}$ . Unter der Annahme einer vollständigen Füllung des gesamten Porenvolumens des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators ( $V_p = 0,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) mit Silikonöl würde der Silikonanteil des Katalysators 23 Ma-% betragen.

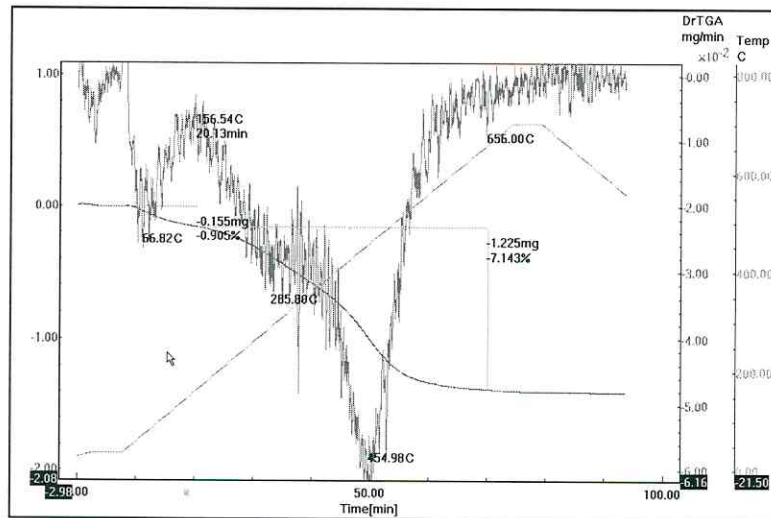


**Abb. 4.1-4:** Thermogramm für den luftgetrockneten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator im Vakuum ( $m_{\text{Kat}} = 12,5 \text{ mg}$ )

Um den Silikonanteil des imprägnierten Katalysators zu messen, wurden Katalysatorproben in einer Thermowaage (Shimadzu TGA 50) verbrannt (Methode in Kap. 3.2.5). Dazu wurden im Luftstrom (Normaldruck) im Temperaturbereich von 30 bis 700°C die Gewichtsabnahmen einer mit Silikonöl



imprägnierten Katalysatorprobe und einer luftgetrockneten Probe des  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators ohne Silikonöl (Referenz) aufgenommen.



**Abb. 4.1-5:** Thermogramm für den luftgetrockneten PDMS- $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator im Vakuum ( $m_{\text{Kat}} = 17,2 \text{ mg}$ )

Die Gewichtsabnahme im silikonfreien Referenzansatz bis  $100^\circ\text{C}$  von ca. 3 Ma-% wird dem Verlust von physisorbiertem Wasser zugeschrieben (Abb. 4.1-4). Die bis  $700^\circ\text{C}$  nachfolgenden 2 Ma-% Verlust dürften ihren Ursprung in der Abspaltung von Oberflächen-Hydroxylgruppen in Form von Wasser haben. Im Referenzansatz ist ab einer Temperatur von ca.  $290^\circ\text{C}$  die Gewichtsabnahme praktisch beendet.

Bei der Auswertung der Thermogramme muss berücksichtigt werden, dass der Wassergehalt der beiden luftgetrockneten Katalysatoren unterschiedlich ist, denn die mit Silikonöl imprägnierte Probe verliert bis zu einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  erheblich weniger physisorbiertes Wasser als der unbehandelte  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator im Referenzansatz (Abb. 4.1-5). Das erscheint plausibel, da die Imprägnierungsprozedur die thermische Entfernung des Lösungsmittels beinhaltet. Im Bereich von  $100$  bis  $700^\circ\text{C}$  verliert der imprägnierte Katalysator insgesamt 7,1 % seiner Masse. Die Gewichtsabnahme von  $100$  bis ca.  $290^\circ\text{C}$  beinhaltet wahrscheinlich wie im Referenzansatz die Austreibung von chemisorbiertem Wasser (ca. 2,6 Ma-%).

Wird Silikonöl (PDMS) in Luft bis  $700^\circ\text{C}$  erhitzt, kann man davon ausgehen, dass die Methylgruppen des PDMS zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbrennen, wobei  $\text{SiO}_2$  als Asche verbleibt. Bei einer vollständigen Verbrennung des PDMS würde der Masseverlust des eingewogenen Silikons  $1 - 60/74 = 19 \%$  betragen ( $MG[\text{SiO}_2] = 60 \text{ g mol}^{-1}$  und  $MG[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-] = 74 \text{ g mol}^{-1}$ ). Wie in Abb. 4.1-5 anhand der erneut

einsetzenden Gewichtsabnahme zu erkennen ist, beginnt die Verbrennung des Silikons bei einer Temperatur von ca. 380°C. Beim weiteren Hochheizen des imprägnierten Katalysators bis 700°C verliert die Probe weitere 4,6 % der Masse. Dieser Verlust wird der Verbrennung des Silikons zugeschrieben und umfasst wahrscheinlich auch noch geringe Anteile von chemisorbiertem Wasser. Deswegen ist der berechnete Anteil des Silikonöls von  $4,6 \text{ Ma-\%} / 0,19 = 24 \text{ Ma-\%}$  möglicherweise etwas überschätzt.

#### 4.1.3.1 Charakterisierung des Silikonfilms

Auch wenn die Thermogravimetrie bestätigt, dass der Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in der angenommenen Größe von ca. 20 Ma-% mit Silikonöl imprägniert wurde, so sagt sie nichts über Ort und Stärke des Silikonfilms aus. Somit bleibt die Frage offen, ob das Silikonöl in das Granulatinnere eingedrungen ist oder als äußerer Film aufgetragen wurde. Bei einer reinen Silikonölhülle um das Katalysatorkorn müsste damit gerechnet werden, dass eine Großzahl der im Porenvolumen liegenden Pd-Cluster nicht vom Silikonöl umgeben sind, wodurch der erwünschte Sorptionseffekt in Pd-Nähe verhindert wäre.

Anhand von Desorptionsexperimenten kann die Länge der Diffusionswege einer Substanz im Silikonöl abgeschätzt werden. Sind die gemessenen Diffusionsstrecken lang, dann ist das Silikonöl wahrscheinlich in das Porenvolumen des Katalysators eingedrungen. In diesem Fall kann die Länge des Diffusionsweges die Länge der mit PDMS gefüllten Poren erreichen. Sind die gemessenen Diffusionswege dagegen eher kurz, bildet das Silikon einen äußeren Film um das Korn, ohne in das Porensystem einzudringen.

Für den Fall, dass das Silikon nicht in das Porenvolumen des Katalysatorkorns eindringen konnte, ist die Dicke einer gleichmäßigen Silikonhülle ( $\delta_{\text{PDMS}}$ ) um das sphärische Katalysatorkorn nach folgender Formel berechenbar:

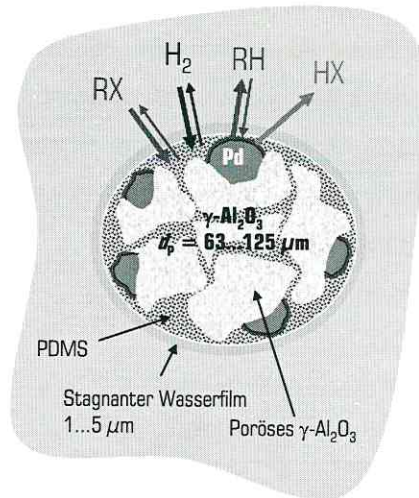
$$\delta_{\text{PDMS}} = 0,5 d_p \left[ \left( 1 + X_{\text{PDMS}} \cdot \rho_{\text{Korn}} / \rho_{\text{PDMS}} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (4.1-10)$$

Die Partikeldurchmesser  $d_p$  der silikonfreien Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner bewegen sich zwischen 63 und 125  $\mu\text{m}$ . Die Korndichte des unbehandelten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators beträgt  $\rho_{\text{Korn}} = 1,68 \text{ g cm}^{-3}$  (vgl. Tab. 3.5-1), die Dichte des Silikonöls ( $\rho_{\text{PDMS}}$ ) wird vom Hersteller mit  $0,98 \text{ g cm}^{-3}$  angegeben. Nach Gl. 4.1-10 müsste mit einem Silikonanteil des Katalysators von  $X_{\text{PDMS}} = 20 \text{ Ma-\%}$  die Silikonhülle nur wenige Mikrometer dick sein ( $\delta_{\text{PDMS}} = 3,3 \dots 6,5 \mu\text{m}$  für  $d_p = 63 \dots 125 \mu\text{m}$ ).

Im Lichtmikroskop konnte an den imprägnierten Katalysatorpartikeln im Vergleich zum Originalkatalysator kein Hinweis auf einen äußeren Silikonfilm entdeckt werden. Die imprägnierten Partikel klebten nicht zusammen, obwohl das verwendete Silikonöl bei Zimmertemperatur flüssig-viskos ist. Auch in

1000-facher Vergrößerung konnten Oberflächenrauigkeiten auf den imprägnierten Partikeln erkannt werden und es wurden keine Partikel mit größeren Korndurchmessern als  $125\ \mu\text{m}$  gefunden.

Die Schichtdicke eines Polymers kann durch Desorptionsexperimente ermittelt werden. Als Sorbens wurde ein ungemörsertes Pellet ( $d_p = 4,2\ \text{mm}$ ) des  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators mit Silikonöl imprägniert (skizzenhafte Darstellung eines imprägnierten Katalysatorpellets in Abb. 4.1-6). Der Massezuwachs des Katalysatorpellets betrug nach der Imprägnierung 19 Ma-%, was einem Silikonanteil von  $X_{\text{PDMS}} \approx 22\ \text{Ma-\%}$  entspricht. Das imprägnierte Pellet sah nach Trocknung dunkelgrau und glänzend aus, statt hellgrau und matt wie der unbehandelte Katalysator. Wäre das Silikonöl nicht in das Porenvolumen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingedrungen, müsste sich um das Katalysatorpellet ein äußerer Silikonfilm mit einer Dicke von  $\delta_{\text{PDMS}} \approx 240\ \mu\text{m}$  ausgebildet haben. Ein äußerer Silikonölfilm mit der genannten Dicke müsste zum Anhaften von Partikeln am Pellet oder zum Anhaften des Pellets an einer Oberfläche führen. Beides war nicht der Fall – ein Indiz mehr, dass das Silikonöl vollständig in das Porengefüge des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eingedrungen war.



**Abb. 4.1-6:** Skizze eines mit PDMS imprägnierten  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorpartikels

Als Referenzprobe für das Desorptionsexperiment diente reines Silikonöl, wie es für die Imprägnierung des Katalysators genutzt wurde. Das Silikonöl wurde in ein Aluminiumpfännchen gegeben und die Gewichtszunahme registriert. Anhand der Dichte des Silikonöls und der bekannten Geometrie des Aluminiumpfännchens kann die Schichtdicke des PDMS berechnet werden:  $\delta_{\text{PDMS,Ref}} = 1,16\ \text{mm}$ . Beide Proben wurden über Nacht in einer gesättigten Gasphase mit Benzol beladen. Danach wurden die Silikonproben in die Thermowaage verbracht. Während und nach der Evakuierung der Waage bis auf einen Druck von  $30\ \text{Pa}$  wurde die Gewichtsabnahme des Silikonöls verfolgt (Methode in Kap. 3.4.1).

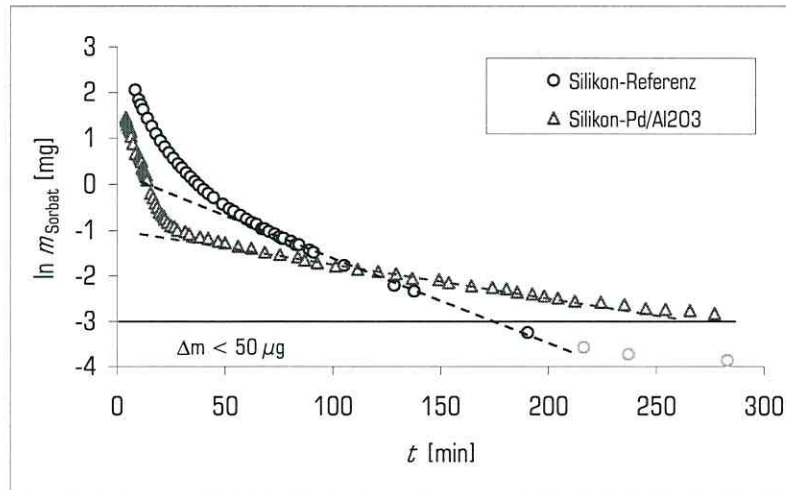
In Abb. 4.1-7 werden die Desorptionskinetiken des Benzols aus dem imprägnierten Katalysator (Silikon- $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und aus dem reinen Silikonöl (Silikon-Referenz) dargestellt. Zur Ermittlung des Filmeffektes auf die gemessene Desorptionskinetik wurde ein Vergleichsversuch unter Normaldruck durchgeführt. Es wurden unter Normaldruck nahezu identische Desorptionskinetiken wie unter reduziertem Druck ( $30\ \text{Pa}$ ) gefunden. Es wird daher ausgeschlossen, dass die in Abb. 4.1-7 dargestellten Desorptionskinetiken



durch Filmeffekte signifikant beeinflusst wurden. Die Auswertung der Messwerte der Desorptionsexperimente erfolgte in Analogie zur Methode nach Guo et al. (1992) nach der Formel

$$\frac{d(\ln m_{\text{Sorbit}})}{dt} = -D_0 \pi^2 \left( \frac{1}{\delta_{\text{PDMS}}^2} \right) \quad (4.1-11)$$

mit  $m_{\text{Sorbit}} = m_{\text{Probe},t} - m_{\text{Probe},t \rightarrow \infty}$  als zum Zeitpunkt  $t$  sorbierter Benzolmasse,  $D_0$  als Diffusionskoeffizient des Benzols bei unendlich kleiner Konzentration im Sorbat und  $\delta_{\text{PDMS}}$  als Dicke der Silikonschicht. Der berechnete Wert der Schichtdicke bezieht sich auf den kürzesten Diffusionsweg. Die kürzeste Diffusionsstrecke ist im Kornvolumen des Partikels entlang der Pore. Nach Auftragen von  $\ln m_{\text{Sorbit}}$  über die Desorptionszeit kann nach Gl. 4.1-11 aus der Steigung der Regressionsgeraden der Diffusionskoeffizient  $D_0$  berechnet werden.



**Abb. 4.1-7:** Desorption von Benzol aus einer Referenzprobe Silikonöl ( $m_{\text{PDMS}} = 27,1$  mg;  $\delta_{\text{PDMS,Ref}} = 1,16$  mm) und dem Silikonölanteil des imprägnierten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators ( $m_{\text{Kat}} = 70,6$  mg;  $d_p = 4,2$  mm) im Vakuum ( $p \approx 30$  Pa)

Anhand der Geradensteigungen in Abb. 4.1-7 können die Desorptionsraten der Referenzprobe  $d \ln m_{\text{Sorbit}} / dt = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mg s}^{-1}$  und des imprägnierten Katalysators  $d \ln m_{\text{Sorbit}} / dt = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mg s}^{-1}$  abgelesen werden. Der nichtlineare Verlauf der abgebildeten Desorptionskinetik im Referenzversuch deutet auf Quelleffekte des Silikonöls hin. Durch die Quellung werden die einzelnen Segmente des Polymers beweglicher. In der Literatur werden Beispiele aufgeführt, wie durch Quellung von Silikon mit einem hydrophoben Lösungsmittel die Diffusivität für andere Sorptive erhöht wurde (z.B. Doig et al., 1999). Folglich kann die nicht adäquate Linearisierung der Desorptionskinetik, wie sie im Referenzversuch ermittelt wurde, auf der Schrumpfungskinetik des Silikonöls beruhen. In diesem Fall kann nach Gl. 4.1-11

nicht der Diffusionskoeffizient des Benzols bei unendlich kleiner Konzentration im PDMS ( $D_0$ ) berechnet werden, sondern der von der Benzolkonzentration im PDMS abhängige Diffusionskoeffizient  $D_{\text{PDMS,Benzol}}$ . Der aus Abb. 4.1-7 abschätzbare Diffusionskoeffizient  $D_{\text{PDMS,Benzol}} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $t = 0 \dots 60 \text{ min}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ \text{C}$ ) liegt im Bereich des Diffusionskoeffizienten in einem handelsüblichen Silikon Schlauch, wie er bereits von Köhler (2000) bei etwas höherer Temperatur gemessen wurde ( $D_{\text{PDMS,Benzol}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $T = 26 \pm 2^\circ \text{C}$ ). Es sollte hervorgehoben werden, dass der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{PDMS,Benzol}}$  auf die Geometrie des ungequollenen Polymers bezogen ist. Hinweise zur Einbeziehung des Quellgrades in die Berechnung von Diffusivitäten in Silikon geben Blume et al. (1991).

Das Desorptionsmodell beruht auf der Annahme eines  $\delta$ -Wertes für die durch Diffusion zurückgelegte Wegstrecke. Zur einfacheren Berechnung von  $\delta_{\text{PDMS,Kat}}$  kann  $D_{\text{PDMS,Benzol}}$  mittels Relativmethode aus Gl. 4.1-11 eliminiert werden:

$$\delta_{\text{PDMS,Kat}} = \delta_{\text{PDMS,Ref}} \cdot \left[ \frac{\left( \frac{d \ln m_{\text{Sorbit}}}{dt} \right)_{\text{Ref}}}{\left( \frac{d \ln m_{\text{Sorbit}}}{dt} \right)_{\text{Kat}}} \right]^{1/2} \quad (\text{Gl. 4.1-12})$$

$$\Rightarrow \delta_{\text{PDMS,Kat}} = 1,16 \text{ mm} \cdot \left( \frac{3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mg s}^{-1}}{1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mg s}^{-1}} \right)^{1/2} = 1,8 \text{ mm}$$

Nach dieser Berechnung muss das Benzol im Silikonöl des imprägnierten Katalysators eine Weglänge von  $\delta_{\text{PDMS,Kat}} = 1,8 \text{ mm}$  zurückgelegt haben. Die Porenängen im Katalysatorkorn unterliegen jedoch sicher einer Verteilung, die nicht im  $\delta$ -Wert reflektiert werden kann. Auch wird im Desorptionsexperiment die Tortuosität  $\tau$  des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nicht berücksichtigt. Aber 1,8 mm Diffusionsweg sind deutlich mehr als 0,24 mm Hüllendicke, wie sie durch alleinige äußere Anhaftung des Silikonöls am Katalysatorkorn erwartet worden wäre (vgl. Gl. 4.1-10). Der geringe Unterschied zwischen der Diffusionsstrecke und dem Partikelradius von 2,1 mm macht deutlich, dass während der Imprägnierung das Silikonöl tief in das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Granulat eingedrungen ist und die Großzahl der katalytisch aktiven Pd-Cluster des "Egg-Shell"-Katalysators wahrscheinlich vom Silikonöl umgeben sind.

#### 4.1.4 Interaktion von Sorption und Reaktion

Eine synergistische Interaktion von Sorption am Trägermaterial und Reaktion am Pd ist möglich, wenn der sorbierte HKW-Anteil der katalytischen Reaktion zur Verfügung steht. Sorption könnte aber auch

eine negative Schutzwirkung vor der Reaktion entfalten und die messbare Reaktionsgeschwindigkeit senken.

Georgi & Kopinke (2004) berichten von der Sorption von MTBE und TCE an Aktivkohle als Schutz vor der Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bei der reduktiven katalytischen Dehalogenierung von schnell reagierenden Substanzen konnte in eigenen Batchexperimenten ebenfalls eine Schutzwirkung der Sorption an Aktivkohle als Pd-Träger nachgewiesen werden. So wurde am  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und am Pd/AK-Katalysator ein Gemisch aus Chlorbenzol (MCB) und 4-Bromtoluol (4-BT) umgesetzt (Versuchsmethode in Kap. 3.5.1; experimentelle Details in Tab. A1-3 im Anhang). Die Reaktionskinetik wurde anhand der dehalogenierten Reaktionsprodukte bis zu einem Umsatzgrad von ca. 80 % verfolgt und konnte im aufgenommenen Umsatzbereich mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ausgewertet werden.

Tab. 4.1-4 fasst die Katalysatoraktivitäten mit und ohne Voradsorption zusammen. Die spezifischen Pd-Aktivitäten der beiden Katalysatoren verbleiben mit oder ohne Sorption der HKW am Trägermaterial auf dem hohen Niveau von mehr als  $200 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (Tab. 4.1-4). Die Halbwertszeiten aller Reaktionen betrugen maximal 9 min. Beide Substanzen MCB und 4-BT werden am Pd/AK-Katalysator deutlich langsamer umgesetzt als am  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Die Sorption der beiden HKW an der Aktivkohle scheint der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit am Pd zu schaden. Optimistisch stimmt dagegen, dass die adsorbierten Stoffanteile des MCB und 4-BT nicht irreversibel an der Aktivkohle festgelegt sind und der Reaktion zur Verfügung stehen, wie es bereits von Schreier & Reinhard (1995) für Tetrachlorethen an einem gepulverten Pd/AK-Katalysator beschrieben wurde.

**Tab. 4.1-4:** Spezifische Pd-Aktivitäten ( $A_{\text{Pd}}$ ) des  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Pd/AK-Katalysators ( $a_{\text{Kat}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) für Chlorbenzol (MCB;  $\log K_{\text{OW}} = 2,84$ ) und 4-Bromtoluol (4-BT;  $\log K_{\text{OW}} = 3,42$ ) und die zugehörigen Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ )

| Katalysator                                              | $A_{\text{Pd, MCB}}$<br>[ $\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ] | $\tau_{1/2, \text{ MCB}}$<br>[min] | $A_{\text{Pd, 4-BT}}$<br>[ $\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ] | $\tau_{1/2, \text{ 4-BT}}$<br>[min] |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Pd/AK ohne Voradsorption                                 | 220                                                            | 9,0                                | 430                                                             | 4,7                                 |
| Pd/AK mit 17 h Voradsorption                             | 220                                                            | 9,0                                | 650                                                             | 3,1                                 |
| $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit 21 h Voradsorption | 420                                                            | 4,8                                | $\approx 4000$                                                  | $\approx 0,5$                       |

Alle in Tab. 4.1-4 dargestellten Daten sind durch innere und äußere Transporteffekte signifikant beeinflusst (vgl. Kap. 4.1.2). Wenn, wie in Kap. 4.1.2.1 geschrieben, bereits bei einer spezifischen Pd-Aktivität des  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators von  $110 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ein Filmwirkungsgrad von 50 % herrscht, so dürften mit diesem Katalysator maximale Aktivitätswerte von  $220 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  erreichbar sein. Demzufolge



erscheinen die gemessenen Aktivitäten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators insbesondere für 4-BT von  $A_{\text{Pd}} \approx 4000 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  unrealistisch hoch. Da an der Plausibilität von Messwerten (Katalysatoraktivität) nicht gezweifelt werden kann, sollten deshalb die quantitativen Abschätzungen von Filmeffekten nicht unkritisch auf die angewandten Bedingungen in den Batchexperimenten übertragen werden.

Nach 17 h Voradsorption am Pd/AK-Katalysator kann davon ausgegangen werden, dass annähernd Sorptionsgleichgewichte erreicht waren. Anhand der Gemischisothermen betrug der Stoffanteil im sorbierten Zustand für MCB 24 % und für 4-BT 76 % (Gemischisothermen:  $\log K_{\text{D,MCB}} = 3,5$ ;  $\log K_{\text{D,4-BT}} = 4,5$ ). Die Gegenüberstellung der spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators ohne und mit Voradsorption kann Rückschlüsse erlauben, ob Transportprozesse die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit begrenzen. Bei starken Transporteffekten sollte die Katalysatorsaktivität von der Voradsorption der HKW profitieren. So war die spezifische Pd-Aktivität des Pd/AK-Katalysators für 4-BT mit Voradsorption um den Faktor 1,5 höher als ohne Voradsorption (Tab. 4.1-4). Dieser Befund bestätigt, dass die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit von 4-BT durch innere und äußere Transporteffekte signifikant beschränkt wird.

Aufgrund der Transporteffekte ist es wahrscheinlich, dass die Netto-Aktivitäten von beiden Katalysatoren für schnell reagierende HKW wie 4-BT sehr viel höher sind als die gemessenen Brutto-Aktivitäten. Die dennoch schnellen Dehalogenierungsreaktionen von adsorbierten HKW am Pd/AK-Katalysator können mit zwei mechanistischen Vorstellungen erklärt werden:

1. Der am Pd aktivierte Wasserstoff ist auf der Aktivkohleoberfläche beweglich (H-Spillover) und reagiert abseits des Pd mit den sorbierten HKW-Molekülen oder
2. die sorbierte halogenorganische Verbindung ist auf der Aktivkohle mobil und reagiert mit dem am Pd aktivierten und festgelegten Wasserstoff.

Das Phänomen des H-Spillover auf Aktivkohle (These 1) ist bei der Gasphasenkatalyse mit Hydrierkatalysatoren wie Pt, Pd oder Ni bekannt (z.B. Conner & Falconer, 1995) und kann bereits bei Umgebungstemperatur zur Erhöhung der am Pd/AK-Katalysator sorbierbaren Menge Wasserstoff führen (Suh & Park, 1993). Aktuelle Untersuchungen zielen auf die Erhöhung der Wasserstoffspeicherfähigkeit von graphitischem Kohlenstoff im Nanometermaßstab (Nanotubes) zur Entwicklung neuartiger Trägermaterialien für "Nano"-Katalysatoren (Lueking & Yang, 2004). Der Effekt des H-Spillover von Pd auf dem Kohlenstoffträger von Pd/AK-Katalysatoren wird von Matatov-Meytal & Sheintuch (2002) bei Hydrodechlorierungsreaktionen in der Gas- und Flüssigphase als wichtiger Beitrag zur Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet.

Für These 2 sind mobile adsorbierte HKW-Moleküle, die durch freie Diffusion bzw. Oberflächendiffusion das katalytische Zentrum erreichen und am Pd mit dem aktivierten Wasserstoff reagieren, ein anschauliches Bild. In der Literatur ist beschrieben, dass beim Vergleich der Leistungsfähigkeit zweier Pd/AK-Katalysatoren, deren Aktivkohlen aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt wurden, der Katalysator mit der höheren HKW-Sorptionskapazität und der schnelleren HKW-Sorption die höhere katalytische Aktivität gegenüber 1,1,2-Trichlorethan zeigte (Kovenklioglu et al., 1992). Der Pd-Gehalt und die Dispersität des Palladiums waren bei beiden Katalysatoren nicht messbar verschieden. Die Katalysatoraktivität scheint in diesem Fall von den Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle abzuhängen. Die BET-Oberfläche des Katalysators mit der geringeren spezifischen Pd-Aktivität ( $S_{\text{BET}} = 1350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) war größer als die Oberfläche des Katalysators mit der höheren Aktivität ( $S_{\text{BET}} = 950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Jedoch konnten die Autoren keinen fundierten Bezug zwischen den Oberflächeneigenschaften der Aktivkohlen, der Mobilität der Sorbate und den gemessenen Katalysatoraktivitäten herstellen.

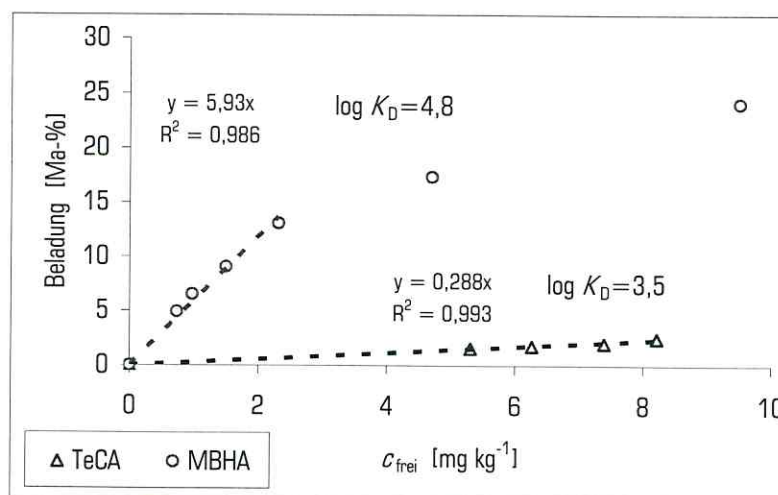
#### 4.1.4.1 Sorption von HKW an den Katalysatorträgern

Nach Schwarzenbach et al. (1993) ist in wässrigen Suspensionen die Sorption von HKW an hydrophilen Metalloxidträgern (wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ ) gering. Die Autoren geben für die Sorption von Chlorbenzol (MCB) an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  einen Sorptionskoeffizienten von  $K_0 = 0,8 \text{ L kg}^{-1}$  an. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte in keinem Sorptionsexperiment mit wässrigen Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen für folgende HKW eine messbare Abreicherung aus der wässrigen Phase festgestellt werden ( $K_0 < 2 \text{ L kg}^{-1}$ ): 1-Brom-3-Propanol (BrPrOH:  $\log K_{\text{OW}} = 0,7$ ), Chloroform (CF:  $\log K_{\text{OW}} = 1,97$ ); 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA:  $\log K_{\text{OW}} = 2,39$ ), Chlorbenzol (MCB:  $\log K_{\text{OW}} = 2,84$ ), 4-Bromtoluol ( $\log K_{\text{OW}} = 3,42$ ) und n-Bromhexan (MBHA:  $\log K_{\text{OW}} = 3,80$ ). Damit erscheint der Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator als geeignetes Modellsystem für die Hydrodehalogenierung mit möglichst hydrophilem Träger, an dessen Oberfläche die Aufkonzentrierung von HKW minimal ist.

Die Sorption des hydrophilen BrPrOH ( $\log K_{\text{OW}} = 0,7$ ) im Silikonöl ist vernachlässigbar gering ( $K_0 < 2 \text{ L kg}^{-1}$ ). Für CF wurde für die Sorption im Silikonanteil des PDMS-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators ein Sorptionskoeffizient von  $K_{0,\text{CF}} = 110 \text{ L kg}^{-1}$  und für TeCA ein höherer Wert von  $K_{0,\text{TeCA}} = 280 \text{ L kg}^{-1}$  bestimmt (Methode in Kap. 3.3 bzw. Tab. A1-2 im Anhang). Die gemessenen Sorptionskoeffizienten  $K_0$  sind ähnlich groß wie die Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{OW}}$  der Substanzen zwischen Oktanol und Wasser ( $K_{\text{OW,CF}} = 93$ ;  $K_{\text{OW,TeCA}} = 245$ ). Ein annähernd gleicher Befund für die Sorption von MCB im Silikon wurde auch von Köhler (2000) beschrieben ( $K_{0,\text{MCB}} = 417 \text{ L kg}^{-1}$  und  $K_{\text{OW,MCB}} = 690$ ). Ähnlich wie bei Georgi (1998) für die Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen in polymeren Huminstoffen wurde

eine Proportionalität zwischen den  $K_D$ - und  $K_{OW}$ -Werten gefunden:  $K_D = n \cdot K_{OW}$ . Für die Sorption von CF und TeCA im Silikonöl des PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators ergibt sich ein Proportionalitätsfaktor von  $n = 1,1 \dots 1,2$ . Der korrespondierende Sorptionskoeffizient von MBHA im Silikonöl beträgt  $\log K_D = 3,71$  und liegt wie die Sorptionskoeffizienten von CF und TeCA im Bereich des  $K_{OW}$ -Wertes ( $\log K_{OW,MBHA} = 3,80$ ).

Das in der Literatur verbreitete Bild der Adsorption von hydrophoben Verbindungen im Porensystem von Aktivkohlen beschreibt, dass durch bestimmte Oberflächeneigenschaften energetisch begünstigte Sorptionsplätze zuerst gefüllt werden (z.B. Li et al., 2002; Xiao et al., 2004). Sind im Wasser mehrere Sorptive gelöst, so konkurrieren die Substanzen um die verfügbaren Sorptionsplätze (Sorptionskonkurrenz). Dabei können Verbindungen mit starker Sorptionsneigung schlechter adsorbierbare Verbindungen verdrängen (Verdrängungssorption) (Vahdat, 1997). Das erklärt auch, warum sich Gemischisothermen häufig von Einzelisothermen unterscheiden (Kowalzik & Pilchowski, 1999). In Abb. 4.1-8 sind die Gemischisothermen von TeCA und MBHA am Pd/AK-Katalysator dargestellt (experimentelle Details in Tab. A1-2 im Anhang). Die HKW-Ausgangskonzentrationen wurden den Batch-experimenten zur Bestimmung der Reaktionskinetik angepasst, um die ermittelten Sorptionskoeffizienten auf die Verhältnisse in den Reaktionsansätzen übertragen zu können.



**Abb. 4.1-8:** Gemischisothermen der Sorption von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) und n-Bromhexan (MBHA) für den Pd/AK-Katalysator (experimentelle Details in Tab. A1-2 im Anhang)

Für die Adsorption an Aktivkohlen können die Sorptionsisothermen im Allgemeinen gut durch die empirische Freundlich-Gleichung  $c_{\text{sort}} = K_F \cdot c_{\text{frei}}^{1/n}$  beschrieben werden (Urano et al., 1991). Oft reicht es aber für eingeschränkte Konzentrationsbereiche aus, mit einer linearen Sorptionsisotherme zu arbeiten.



Es wird anstatt des Freundlich-Koeffizienten  $K_f$  und des Exponentialfaktors  $n$  für den linearen Bereich der Isotherme der Sorptionskoeffizient  $K_D$  berechnet:  $K_D = c_{\text{sorb}} / c_{\text{frei}}$ . Unter den Bedingungen, wie sie in den Kinetikversuchen herrschten, wurde anhand der Gemischisothermen aus Abb. 4.1-8 für TeCA ein Adsorptionskoeffizient von  $\log K_D = 3,5$  und für MBHA von  $\log K_D = 4,8$  bestimmt.

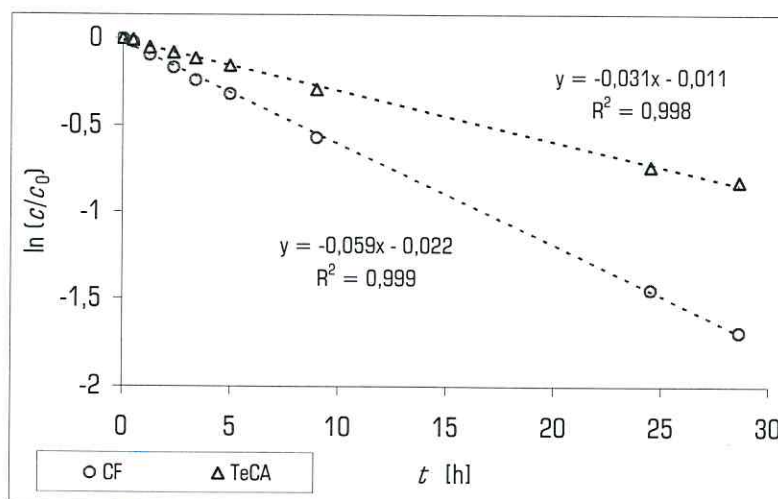
In der Literatur wird für BrPrOH ein  $K_{OW}$ -Wert von 5 angegeben (Syracuse Research Corp., 2004). Eine erste Versuchsreihe mit Pd/AK-Katalysator in reinem Wasser ergab einen Sorptionskoeffizienten von  $K_D \approx 800 \text{ L kg}^{-1}$  ( $\log K_D = 2,9$ ). Dieser Wert erscheint im Vergleich zum  $K_{OW}$ -Wert sehr hoch. Wiederholungsversuche mit Pd/AK-Suspensionen in 1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestätigten das vorherige Ergebnis annähernd mit  $\log K_D = 2,6 \dots 2,7$ . Um Analysenfehler zu minimieren, wurden Wasserproben direkt auf BrPrOH untersucht, aber auch Extrakte der Flüssigphase analysiert.

#### 4.1.4.2 Hydrodehalogenierung am Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

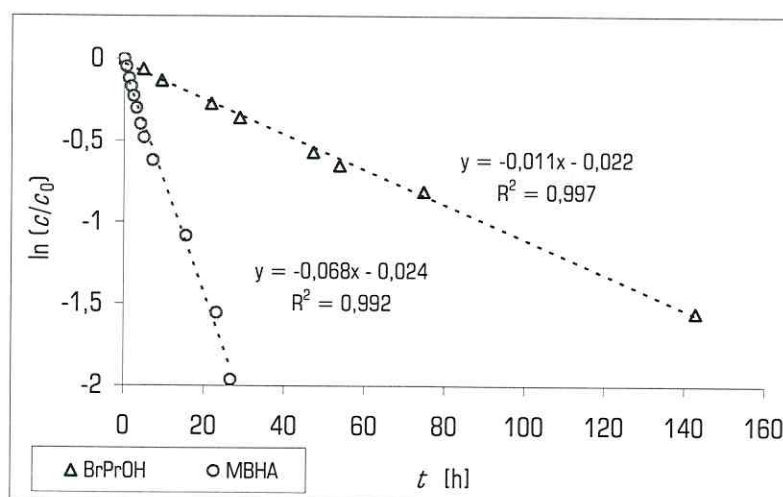
CF und TeCA werden an Pd-Katalysatoren vorzugsweise zu Methan und Ethan umgesetzt. Bei der Dechlorierung von TeCA konnte als Produkt einer Teildechlorierung auch Chlorethan im Spurenbereich nachgewiesen werden. Chlorethan ist gegenüber der Reduktion am Pd-Katalysator bei niedrigen Temperaturen stabil. Verglichen mit der Menge an vollständig dehalogenierten Produkten wie Methan und Ethan ist die Menge der teilhalogenierten Produkte wie Chlorethan verschwindend gering. Da die Sorption von Methan und Ethan am Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator vernachlässigbar ist, spiegeln die Konzentrationen der beiden Reaktionsprodukte Methan und Ethan in der Gasphase nahezu unverfälscht den Fortgang der Dechlorierungsreaktion wider und lassen sich leicht messen (Methode in Kap. 3.5.1).

Nach Abb. 4.1-9 verläuft die Dechlorierungskinetik von TeCA und CF im Gemisch trotz Konkurrenzadsorption der CKW am Pd nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Versuchsdetails in Tab. A1-4 im Anhang). Erwartet wurde, dass zumindest für die langsamer reagierende Verbindung die Reaktionskinetik vom Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung abweicht. Die Dechlorierung des TeCA erfordert eine Halbwertszeit von ca. 22 h. Dies entspricht einer spezifischen Pd-Aktivität des Katalysators für TeCA von  $A_{\text{Pd,TeCA}} = 0,4 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Eine Halbwertszeit des CF von ca. 12 h steht für eine Katalysatoraktivität von  $A_{\text{Pd,CF}} = 0,7 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Im Gemisch mit TeCA reagiert CF schneller als das TeCA. Anders verhält es sich mit den Katalysatoraktivitäten gegenüber den Einzelsubstanzen. Die spezifischen Pd-Aktivitäten gegenüber CF als Einzelsubstanz oder im Gemisch mit TeCA sind identisch (Einzelsubstanz:  $A_{\text{Pd,CF}} = 0,7 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Die Katalysatoraktivität für TeCA als Einzelsubstanz ist höher als im Gemisch mit CF (Einzelsubstanz:  $A_{\text{Pd,TeCA}} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Die Verschiebung der spezifischen Pd-Aktivitäten für HKW,

wenn diese im Gemisch vorliegen, könnte in der Konkurrenzsorption der HKW am Pd begründet liegen (vgl. Kap. 4.1.1.1; Mackenzie et al., 2005c).



**Abb. 4.1-9:** Umsatz von Chloroform (CF) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in 1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c_{\text{Kat}} = 407 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{CF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ )



**Abb. 4.1-10:** Umsatz von 1-Brom-3-Propanol (BrPrOH) und n-Bromhexan (MBHA) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in 1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c_{\text{Kat}} = 411 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{BrPrOH}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{MBHA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )

Die reduktive Debromierung von BrPrOH und MBHA wurde anhand der Freisetzung der Reaktionsprodukte n-Propanol und Hexan verfolgt (Abb. 4.1-10; Versuchdetails in Tab. A1-5 im Anhang). Für die Hexananalytik genügte eine einfache Beprobung der Gasphase und Analyse der Probe im GC/MS. Allerdings muss für die korrekte Auswertung der Messergebnisse die Vergrößerung des Headspace-

Volumens im Versuchsansatz durch die nachfolgende Beprobung der Katalysatorsuspension berücksichtigt werden. Zur Analyse des Propanols wurden gefilterte Wasserproben direkt in ein GC mit Tenax-Säule eingespritzt. Die resultierenden spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators waren  $A_{\text{Pd}} = 0,13 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für BrPrOH und  $A_{\text{Pd}} = 0,80 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  für MBHA.

Auch der Reaktionsverlauf von TeCA und MBHA, als Gemisch einer chlorierten und bromierten Verbindung, folgte im aufgenommenen Umsatzbereich ( $X \leq 87 \%$ ) einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (ohne Abb.; experimentelle Details in Tab. A1-6 im Anhang). Die Reaktionsgeschwindigkeit der chlorierten Verbindung TeCA scheint nicht von der Konzentration der bromierten Verbindung MBHA beeinflusst zu werden. Nach diesem Befund bestimmt wahrscheinlich nicht der Adsorptionsschritt am Pd, sondern die Halogenabspaltung die effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Effekt steht im Widerspruch zum oben beschriebenen Phänomen, dass die spezifischen Pd-Aktivitäten durch Konkurrenzsorption der HKW am Pd verändert werden, wenn die Substanzen einzeln oder im Gemisch vorliegen.

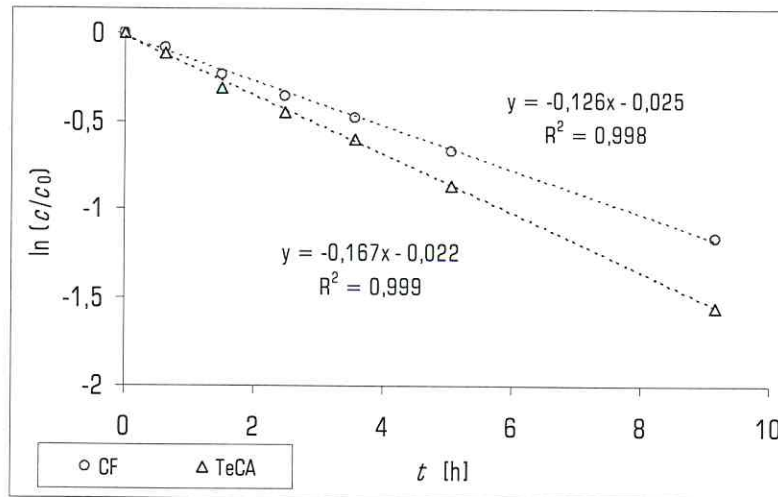
Rechnerisch konnte bei der Dehalogenierung von TeCA und MBHA in der Reaktionslösung eine Bromidkonzentration von maximal  $10,4 \text{ mg L}^{-1}$  erreicht werden. Nach Umsatz von 80 % des MBHA waren ca.  $8 \text{ mg L}^{-1}$  Bromid gelöst. Diese Bromidkonzentration reichte bei einer Katalysatorkonzentration von  $251 \text{ mg L}^{-1}$  für eine messbare Quenchung der Hydrodechlorierung von TeCA nicht aus. Dies würde sich mit dem Einfluss von Bromid decken, welches während der Quenchversuche mit MCB in das Reaktionsmedium zugegeben wurde (Kap. 4.1.1.2; signifikanter Quencheffekt ab  $50 \text{ mg L}^{-1}$  zudosiertes Bromid;  $q_{\text{Kat}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Für die Dehalogenierung im Gemisch wurde für TeCA eine Pd-spezifische Aktivität des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators von  $A_{\text{Pd,TeCA}} = 1,3 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und für MBHA von  $A_{\text{Pd,MBHA}} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  gefunden. Auffällig ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten des TeCA im Gemisch mit MBHA oder als Einzelsubstanz ähnlich sind (Einzelsubstanz  $A_{\text{Pd,TeCA}} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

#### 4.1.4.3 Hydrodehalogenierung am PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator

Die Dechlorierung von CF und TeCA am PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator kann ebenfalls als Freisetzung der Reaktionsprodukte Methan und Ethan verfolgt werden (experimentelle Details in Tab. A1-4). Eine mögliche Sorption von Methan und Ethan in die Silikonphase wurde bei der Erstellung der Kalibrierung berücksichtigt. Die anhand von Abb. 4.1-11 berechneten spezifischen Pd-Aktivitäten des imprägnierten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators belaufen sich für CF auf  $A_{\text{Pd,CF}} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und für TeCA auf  $A_{\text{Pd,TeCA}} = 1,9 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Die genannten Katalysatoraktivitäten beziehen sich auf Versuche ohne Vorsorption der CKW im Silikon. Eine Versuchsreihe mit Vorsorption der CKW über 16 h zeigte, dass die



Vorsorption keinen feststellbaren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hatte ( $A_{\text{Pd,CF}} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $A_{\text{Pd,TeCA}} = 1,9 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).



**Abb. 4.1-11:** Umsatz von Chloroform (CF) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) am PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in 1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c_{\text{Kat}} = 505 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{CF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ )

Durch die Imprägnierung des Katalysators wurde das reaktive System verändert. Konkret bedeutet das, dass die Desorption des Halogenwasserstoffs vom Pd in das hydrophobe Polymer viel weniger bevorzugt ist als in das wässrige Reaktionsmedium (fehlende Solvation durch Wasser, siehe Kap. 4.1.1.4). Zudem müssen die Edukte zur Reaktion am Pd die zusätzliche Silikonphase passieren, wodurch Transporteffekte stärker zum Tragen kommen sollten. Es könnte also erwartet werden, dass die Brutto-Katalysatoraktivität durch die Imprägnierung verringert wird. Der umgekehrte Effekt trat ein. Im Vergleich zum nicht imprägnierten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zeigte der silikonimprägnierte Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator für beide Substanzen deutlich höhere spezifische Pd-Aktivitäten. Zum Vergleich: die Aktivitäten des unbehandelten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators betrugen  $A_{\text{Pd,CF}} = 0,7 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und  $A_{\text{Pd,TeCA}} = 0,4 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (vgl. Kap. 4.1.4.2).

Die Reaktionsbeschleunigung durch Sorption im Silikonöl ist für beide Substanzen unterschiedlich. Die Dechlorierungsreaktion des hydrophoberen TeCA wird im Vergleich zum hydrophileren CF am imprägnierten Katalysator stärker beschleunigt. Die spezifische Pd-Aktivität für TeCA steigert sich um einen Faktor von 5,2. Die Katalysatoraktivität gegenüber CF wird um den Faktor 2,1 erhöht:

$$\text{TeCA: } \frac{A_{\text{PDMS-Pd/Al}_2\text{O}_3}}{A_{\text{Pd/Al}_2\text{O}_3}} = 5,2 \quad \text{CF: } \frac{A_{\text{PDMS-Pd/Al}_2\text{O}_3}}{A_{\text{Pd/Al}_2\text{O}_3}} = 2,1$$

Der gesamte Dehalogenierungsprozess besteht aus mehreren Schritten. Ein der Halogenabspaltung vorgelagerter Schritt ist die Adsorption der Edukte am Pd. Abb. 4.1-12 skizziert die Reaktionsschritte am Pd-Katalysator nach der sogenannten Michaelis-Menten-Kinetik als dem Standardszenario der Reaktionskinetik mit  $k_1$  als Geschwindigkeitskonstante der Adsorption des HKW am Pd,  $k_{-1}$  als der Geschwindigkeitskonstante der Desorption,  $k_2$  als die Geschwindigkeitskonstante des chemischen Dehalogenierungsschrittes und  $k_{\text{obs}}$  als die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [alle  $\text{s}^{-1}$ ]. Die Sorptionsgleichgewichtskonstante  $K$  ergibt sich als  $K = k_1 / k_{-1} = c_{\text{ads}} / c_{\text{gel}}$  mit  $c_{\text{ads}}$  als der HKW-Konzentration auf der Pd-Oberfläche und  $c_{\text{gel}}$  als der Konzentration des gelösten HKW in Wasser.



**Abb. 4.1-12:** Reaktionsschritte der Hydrodehalogenierung von HKW an Pd-Katalysatoren

Die Dehalogenierungsgeschwindigkeit kann durch den physikalischen Adsorptionsschritt oder durch den chemischen Reaktionsschritt bestimmt werden. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit als  $k_{\text{obs}}$  wird durch zweierlei Effekte des Sorptionsschritts beeinflusst:

1. Beeinflussung von  $k_{\text{obs}}$  durch die Sorptionsgleichgewichtskonstante  $K$ . Ein hoher Wert von  $K$  ermöglicht hohe HKW-Konzentrationen auf der Pd-Oberfläche. Eine Substanz mit höherer Sorptionsaffinität zum Pd sollte reaktiver sein als eine schlechter sorbierende Substanz (vgl. Kap. 4.1.1.1).
2. Steuerung von  $k_{\text{obs}}$  durch das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten des Adsorptions- und des Dehalogenierungsschrittes  $k_1 / k_2$ . Ist die Adsorption der Edukte im Vergleich zur Halogenabspaltung langsam ( $k_1 < k_2$ ), wird die Brutto-Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  durch den Sorptionsschritt dominiert. Im Gegensatz dazu wird  $k_{\text{obs}}$  durch den Dehalogenierungsschritt gesteuert, wenn die Adsorption im Vergleich zur chemischen Reaktion schnell ist ( $k_1 > k_2$ ).

Bei der thermodynamischen Beschreibung von vielen reversiblen Prozessen, wie der Einstellung von Adsorptionsgleichgewichten, ist die thermodynamische Aktivität  $a$  der betrachteten Substanz ein wichtiger Parameter ( $a = c \cdot \gamma$  mit  $\gamma$  als Aktivitätskoeffizient; die thermodynamische Aktivität einer Substanz darf nicht mit der spezifischen Pd-Aktivität eines Katalysators  $A_{\text{Pd}}$  verwechselt werden). Für

den Fall, dass die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  durch den Adsorptionsschritt der HKW an die Pd-Oberfläche limitiert wird, sollte geprüft werden, ob im Geschwindigkeitsgesetz die thermodynamischen Aktivitäten der HKW berücksichtigt werden müssen.

Die thermodynamische Aktivität einer sorbierenden Substanz ist im Sorptionsgleichgewicht in allen an der Sorption beteiligten Phasen gleich. D.h., unter der Voraussetzung, dass durch die Imprägnierung die Netto-Katalysatoraktivität nicht verändert wurde und durch die Sorption die Wasserphase nicht deutlich abgereichert wurde, dürfte unter Gleichgewichtsbedingungen die Aufkonzentrierung der HKW im Silikonöl die Brutto-Katalysatoraktivität nicht erhöhen. Es wurde aber gefunden, dass die Brutto-Aktivität des PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators für CF und TeCA höher ist als die des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators. Die spezifische Pd-Aktivität des Katalysators steigt durch den Silikonölfilm um so stärker an, je größer der Sorptionskoeffizient des HKW im Silikonöl  $K_{\text{D,PdMS}}$  ist.

Die Sorptionsprozesse am Pd haben zumindest bei den langsam reagierenden Substanzen CF und TeCA mit  $A_{\text{Pd}} < 2 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  keinen einschränkenden Einfluss auf die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  ( $k_1 > k_2$ ). Der Adsorptionsschritt ist hinreichend schnell, so dass die dynamische Gleichgewichtskonzentration der Edukte auf der Pd-Oberfläche durch die Reaktion nicht messbar herabgesetzt wird. Unter dieser Bedingung kann die Reaktionsgeschwindigkeit mit folgendem einfachen Geschwindigkeitsgesetz hinreichend genau berechnet werden:

$$-\frac{dc_{\text{HKW}}}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{ads}} = k_2 \cdot K \cdot c_{\text{PDMS}} \quad (4.1-13)$$

wobei  $c_{\text{ads}}$  die HKW-Konzentration auf der Pd-Oberfläche und  $c_{\text{PDMS}}$  die HKW-Konzentration innerhalb der Silikonölphase ist. Die Sorptionsgleichgewichtskonstante  $K$  für HKW am Pd darf nicht mit dem Sorptionskoeffizienten der HKW in der Silikonphase  $K_{\text{D,PdMS}}$  verwechselt werden.

In Gl. 4.1-13 kann der Term  $k_2 \cdot K$  durch  $k_{\text{obs}}$  ersetzt werden:  $k_{\text{obs}} = k_2 \cdot K$  (vgl. Abb. 4.1-12). Wie im Kap. 2.2.2 bei der Einführung der spezifischen Pd-Aktivität postuliert, kann das Geschwindigkeitsgesetz mit einer einzigen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung beschrieben werden. Im Fall des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator wird in das Geschwindigkeitsgesetz die HKW-Konzentration im Wasser  $r = k_{\text{obs}} \cdot c_{\text{gel}}$  und beim PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator die HKW-Konzentration in der Silikonphase  $r = k_{\text{obs}} \cdot K_{\text{D,PdMS}} \cdot c_{\text{gel}}$  bzw.  $r = k_{\text{obs}} \cdot c_{\text{PDMS}}$  eingesetzt.

Das Maß der Steigerung der Katalysatoraktivität spiegelt jedoch bei weitem nicht das Maß der Aufkonzentrierung der HKW im Silikonöl wider ( $\log K_{\text{D,CF}} = 2,0$ ;  $\log K_{\text{D,TeCA}} = 2,5$ ). Aus dem absoluten Wert des Sorptionskoeffizienten kann nicht ohne weiteres auf die entsprechende Reaktionsbeschleunigung



geschlossen werden. Das erscheint plausibel - verändert doch der Silikonfilm das Transport- und Reaktionsregime. Nun stellt sich die Frage: Wie gut kann das System die Aufkonzentrierung einer Substanz gegenüber einer anderen in eine höhere Katalysatoraktivität umsetzen? Zur Beantwortung wird ein sog. "Faktor der relativen Beschleunigung" eingeführt. Das ist der Faktor  $F_A$ , um dessen Betrag sich die relative Katalysatoraktivität im Ansatz mit imprägniertem Katalysator von der relativen Katalysatoraktivität im Ansatz ohne Silikon unterscheidet. Für TeCA und CF beträgt  $F_A$ :

$$F_A = \frac{A_{\text{Pd,TeCA},1}/A_{\text{Pd,CF},1}}{A_{\text{Pd,TeCA},2}/A_{\text{Pd,CF},2}} = 2,5$$

wobei der Index 1 für die spezifische Pd-Aktivität des imprägnierten Katalysators und der Index 2 für den Aktivitätswert des Originalkatalysators steht.

Wenn in das Geschwindigkeitsgesetz die HKW-Konzentration im PDMS eingeht ( $c_{\text{PDMS}}$ ), dann müsste bei optimalen Versuchsbedingungen (Reaktion ohne Transportlimitierung) der "Faktor der relativen Beschleunigung" gleich einem "Faktor der relativen Aufkonzentrierung" sein. Im vorliegenden Fall kann die relative Aufkonzentrierung ( $F_K$ ) des TeCA im Vergleich zum CF in eine nahezu gleich hohe Steigerung der spezifischen Pd-Aktivität umgesetzt werden. Die Faktoren  $F_A$  und  $F_K$  sind praktisch identisch:

$$F_K = \frac{K_{\text{OW,TeCA}}}{K_{\text{OW,CF}}} = 2,6 \quad \approx \quad \frac{K_{\text{D,TeCA}}}{K_{\text{D,CF}}} = 2,6$$

$$\Rightarrow \quad \frac{F_A}{F_K} \approx 1$$

Die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit von TeCA konnte im Vergleich zur Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit von CF durch Sorption in der Silikonphase annähernd um den Faktor  $F_A = K_{\text{D,TeCA}} / K_{\text{D,CF}}$  gesteigert werden. Die Sorption von HKW in Silikonöl ist für Reaktionen ohne signifikante Transportlimitierungen ein wirkungsvolles Mittel zur Optimierung von Hydrodehalogenierungsreaktionen an Pd-Katalysatoren.

Zur Charakterisierung der Hydrodebromierungskinetik von BrPrOH und MBHA am silikonölimprägnierten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator wurden im Batchexperiment spezifische Pd-Aktivitäten von  $A_{\text{Pd,BrPrOH}} = 0,14 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und  $A_{\text{Pd,MBHA}} = 20 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ermittelt (experimentelle Details in Tab. A1-5). Von allen untersuchten HKW konnte für MBHA die stärkste Sorption im Silikonölanteil des PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators gemessen werden ( $\log K_D = 3,7$ ). Im Gegensatz dazu kann BrPrOH im Silikonöl praktisch nicht aufkonzentriert werden ( $K_D < 2 \text{ L kg}^{-1}$ ). Folglich wird im Silikonöl MBHA gegenüber BrPrOH um einen Faktor von mehr als 1.000 aufkonzentriert:

$$F_K = \frac{K_{D,MBHA}}{K_{D,BrPrOH}} > 10^3$$

Vergleicht man die spezifischen Pd-Aktivitäten des imprägnierten mit dem unbehandelten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator wird deutlich, dass MBHA von allen untersuchten HKW durch die Imprägnierung des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit Silikonöl die stärkste Reaktionsbeschleunigung erfährt. Die Katalysatoraktivität des imprägnierten Katalysators gegenüber MBHA war um einen Faktor von ca. 25 höher als die Aktivität des unbehandelten Katalysators. Dagegen konnte die spezifische Pd-Aktivität für BrPrOH von der Imprägnierung praktisch nicht profitieren (unbehandelter Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator:  $A_{Pd,BrPrOH} = 0,13 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Der relative Faktor  $F_A$  der Erhöhung der spezifischen Pd-Aktivitäten ist

$$F_A = \frac{A_{Pd,MBHA,1}/A_{Pd,BrPrOH,1}}{A_{Pd,MBHA,2}/A_{Pd,BrPrOH,2}} = 23$$

mit den spezifischen Pd-Aktivitäten des PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators im Zähler (Index 1) und den Pd-Aktivitäten des unbehandelten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators im Nenner (Index 2).

Als Kriterium für eine signifikante Beschränkung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion wurde für den Weisz-Modulus ein Wert von 1 festgelegt (vgl. Kap. 4.1.2.2). Aus dem Nomogramm in Abb. 4-1-2 kann für die eingesetzten Katalysatoren der Weisz-Modulus in Abhängigkeit von der spezifischen Pd-Aktivität abgelesen werden. So entspricht der spezifischen Pd-Aktivität des PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators für MBHA von  $20 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ein Weisz-Modulus von 36. Dementsprechend beträgt nach Abb. 4.1-3 der Porennutzungsgrad weniger als 5 %, d.h., die Reaktion von MBHA wird im starken Maß durch intrapartikuläre Transportprozesse limitiert. Durch die stark limitierende Diffusion des MBHA im silikongefüllten Porenvolumen des PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators kann die große Aufkonzentrierung des MBHA nur zum Bruchteil in einen Zugewinn an Katalysatoraktivität umgesetzt werden ( $F_A \ll F_K$ ).

Erstaunlicherweise sind die spezifischen Pd-Aktivitäten des imprägnierten und unbehandelten Katalysators für BrPrOH fast deckungsgleich. Die Abweichung der Aktivitätswerte von ca. 7 % liegt im Fehlerbereich der Versuchs- und Analysenmethoden. Erwartet wurde, dass BrPrOH am PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator langsamer reagiert als am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator. Auf der einen Seite ist die Sorption von BrPrOH im Silikonöl gering ( $K_D < 2 \text{ L kg}^{-1}$ ). Als Folge werden im Silikonfilm keine deutlich höheren BrPrOH-Konzentrationen erreicht als in Wasser. Nach diesem Bild sollten die spezifischen Pd-Aktivitäten des imprägnierten und unbehandelten Katalysators gleich sein. Auf der anderen Seite sollte ein Silikonfilm die Anfälligkeit des Pd zur Selbstvergiftung durch Chlorwasserstoff und im stärkeren Maße durch

Bromwasserstoff erhöhen (vgl. Kap. 4.1.1.4), da die Desorption des gebildeten Halogenwasserstoffs vom Pd in die Silikonphase prinzipiell schlechter ist als in die Wasserphase. Nach diesem Bild sollte man erwarten, dass bei vergleichbaren Konzentrationen des BrPrOH im Silikonöl bzw. im Wasser die spezifische Pd-Aktivität des PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators geringer ist als die des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators.

Die Sorption von HKW wie CF, TeCA und MBHA in eine das Pd umgebende Silikonölphase kann eine effiziente Methode zur Beschleunigung von Hydrodehalogenierungsreaktionen an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sein. Das Beispiel des BrPrOH zeigt, dass der mit Silikonöl imprägnierte Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator trotz der geringen Sorption des BrPrOH im Silikonöl gegenüber dem unbehandelten Katalysator konkurrenzfähig ist. Dennoch muss die Gefahr des Aktivitätsverlustes beim technischen Einsatz von hydrophob imprägnierten Pd-Katalysatoren berücksichtigt werden. Bei schnelleren Reaktionen könnte der zusätzliche Transportwiderstand durch den Silikonölfilm die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich limitieren. Möglicherweise ist Aktivkohle (AK) als Trägermaterial eine sinnvolle Alternative.

#### 4.1.4.4 Hydrodehalogenierung am Pd/Aktivkohle-Katalysator

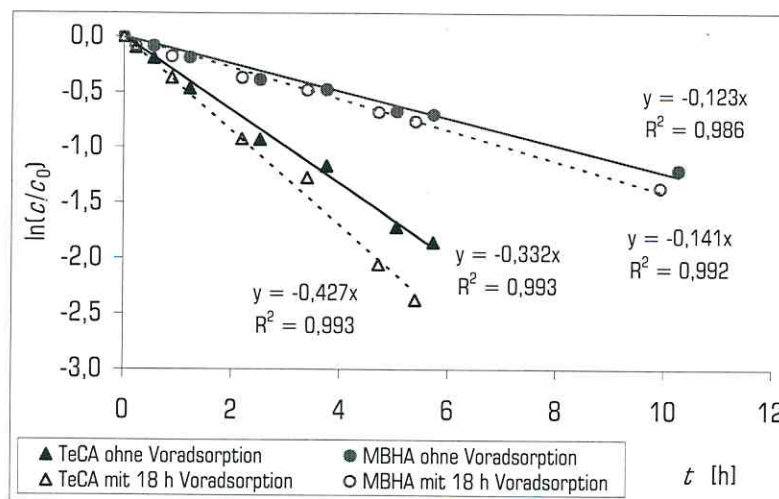
Der Einsatz von Pd/AK-Katalysatoren ermöglicht im Vergleich zum PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator geringere innere Transportwiderstände und es müsste nicht auf die Sorption von HKW am Trägermaterial verzichtet werden. Der am Pd/AK-Katalysator gebildete Halogenwasserstoff kann ohne Passage einer hydrophoben Silikonölphase sofort vom Wasser aufgenommen werden. Zusätzlich könnte analog zum hydrophob imprägnierten Katalysator das hydrophobe Porenvolumen der Aktivkohle das Pd vor ionischen Katalysatorgiften schützen.

Wie am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator folgt der Reaktionsverlauf von TeCA und MBHA im Gemisch am Pd/AK-Katalysator einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Abb. 4.1-13). Damit konnte für alle vier untersuchten Substanzgemische an keinem der Pd-Katalysatoren eine Abweichung der Reaktionskinetik vom Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung durch Konkurrenzsorption der HKW am Pd festgestellt werden.

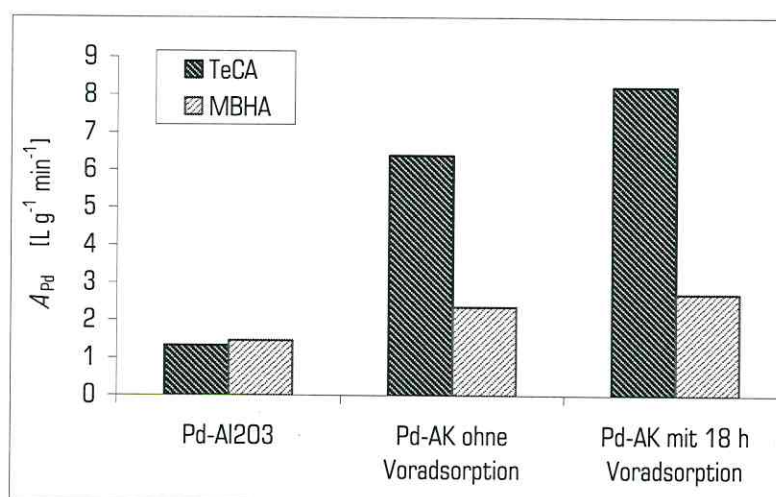
Die spezifische Pd-Aktivität des Pd/AK-Katalysators für TeCA betrug ohne Voradsorption  $A_{Pd} = 6,4 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und mit 18 h Voradsorption  $A_{Pd} = 8,2 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und ist damit um den Faktor 4,8 (ohne Voradsorption) bzw. um den Faktor 6,2 (mit Voradsorption) größer als die Aktivität des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators (experimentelle Details in Tab. A1-6). Ein ähnlicher Befund stellte sich für die Debromierung von MBHA heraus. Die spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators für MBHA von  $A_{Pd} = 2,4 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (ohne Voradsorption) und  $3,1 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (mit Voradsorption) sind größer als der



erreichte Aktivitätswert des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators ( $A_{\text{Pd}} = 1,5 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Die Sorption der HKW am Katalysatorträger Aktivkohle bewirkte im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator eine leichte Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.



**Abb. 4.1-13:** Umsatz von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) und n-Bromhexan (MBHA) am Pd/AK-Katalysator in 0,25 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit und ohne Voradsorption ( $c_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 12 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{MBHA}} = 22 \text{ mg L}^{-1}$ )



**Abb. 4.1-14:** Vergleich der spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Pd/AK-Katalysator ( $A_{\text{Pd}}$ ) für 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) und n-Bromhexan (MBHA) im Gemisch (Daten aus Kap. 4.1.4.2 und Abb. 4.1-13)

In Abb. 4.1-14 werden die spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit den Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators verglichen. Auffallend ist, dass die spezifische Pd-Aktivität für TeCA stärker von der

Sorption an der Aktivkohle profitiert als die Katalysatoraktivität für MBHA. Der Sorptionskoeffizient von TeCA am Pd/AK-Katalysator ist aber erheblich kleiner als der von MBHA (Gemischisotherme:  $\log K_{D, \text{TeCA}} = 3,5$  und  $\log K_{D, \text{MBHA}} = 4,8$ ; vgl. Kap. 4.1.4.1), so dass man den umgekehrten Befund erwarten würde: Die stärkere Aufkonzentrierung des MBHA sollte wie am PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator eine höhere Katalysatoraktivität nach sich ziehen.

Die Konzentration von MBHA auf der Oberfläche der Aktivkohle ist unter den gegebenen Bedingungen um den Faktor 19 größer als die des TeCA. Diese Aufkonzentrierung des MBHA konnte nicht effektiv zur Beschleunigung der Hydrodehalogenierung genutzt werden. Im Gegenteil, am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator werden TeCA und MBHA praktisch gleich schnell umgesetzt. Am Pd/AK-Katalysator ist die Reaktion des TeCA um den Faktor 2,6 (mit Voradsorption) bis 2,7 (ohne Voradsorption) schneller.

#### 4.1.5 Hydrodechlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Säulenversuch

Sorption an Aktivkohle ist ein geeignetes Mittel, die Verweilzeit von sorbierenden Reaktanden in einem Festbettreaktor zu erhöhen ( $R_F = \tau_{\text{HKW}} / \tau_{\text{H}_2\text{O}} = f(K_D)$ , siehe Gl. 2.2-3). Die hier beschriebenen Säulenversuche (Methode in Kap. 3.5.4) verfolgen das Ziel, die Retardierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) an Aktivkohle zu nutzen, um die spezifische Pd-Aktivität des Pd/AK-Katalysators im Vergleich zur Aktivität des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators zu erhöhen. Nach unserer Kenntnis der Literatur wurden bisher keine Untersuchungen zur Interaktion von Sorption und Reaktion an Pd-Katalysatoren im Festbettreaktor durchgeführt. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Bedingungen in Batch- und Säulenexperimenten sind folgende:

1. Der Turbulenzgrad des Wassers ist im Säulenversuch geringer als im geschüttelten Batchansatz. Die Folge sind dickere stagnante Grenzfilme und kleinere Filmwirkungsgrade als im Batchexperiment.
2. Die Konzentrationen der Reaktanden im Reaktionsraum der Säulenapparatur sind räumlich unterschiedlich. Im Batchansatz variieren die lokalen Konzentrationen zeitlich, dagegen sind im Säulenversuch unter stationären Betriebsbedingungen die lokalen Konzentrationen konstant.
3. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Batchexperimenten mit einer Headspace-Phase aus reinem H<sub>2</sub> durchgeführt. Durch das H<sub>2</sub>-Reservoir war während des Reaktionsverlaufs die H<sub>2</sub>-Konzentration in der wässrigen Lösung praktisch konstant 0,8 mM. Im Säulenversuch sinkt die H<sub>2</sub>-Konzentration im Elutionsmittel je nach H<sub>2</sub>-Verbrauch ab ( $c_{\text{H}_2} \leq 0,8 \text{ mM}$ ).

4. Im Säulenversuch kann das Verhältnis von Katalysatormenge zu Wasser in der reaktiven Zone sehr viel größer sein als im Batchversuch.
5. Die Gesamtmenge an durchgesetztem Elutionsmittel ist im Säulenversuch unbegrenzt. Deshalb eignen sich Säulenversuche zur Untersuchung von Effekten der Katalysatoralterung.

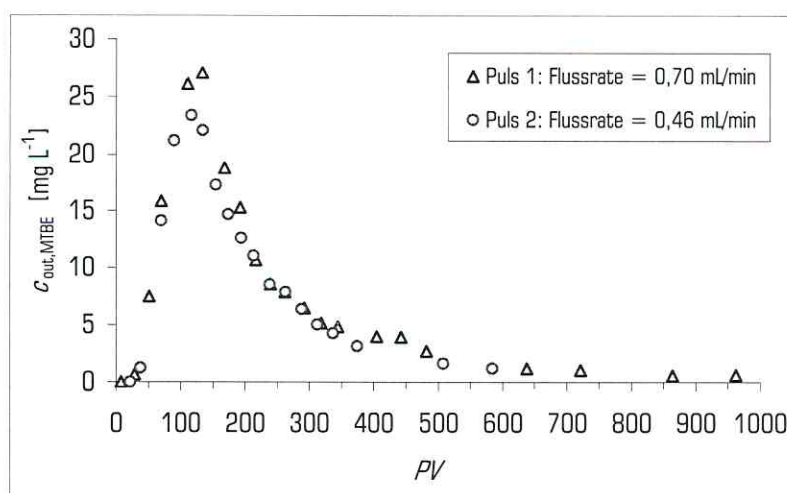
Es wurden jeweils zwei Säulenversuche parallel durchgeführt. In einer Säule bestand das Säulenbett aus Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (minimale Sorption von TeCA am Katalysatorträger:  $K_D < 2 \text{ L kg}^{-1}$ ). Die spezifische Pd-Aktivität des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators diente als Referenz für die Leistungsfähigkeit eines Pd-Katalysators ohne Aufkonzentrierung von TeCA am Katalysatorträger. Die zweite Säule fasste eine Schüttung aus Pd/AK-Katalysator. Wie bereits mehrfach erwähnt, zeigt TeCA am Katalysatorträger Aktivkohle eine ausgeprägte Sorption. Der Sorptionskoeffizient für TeCA als Einzelsubstanz am Pd/AK-Katalysator von  $K_{D, \text{Batch}} \approx 2.500 \text{ L kg}^{-1}$  wurde mit Hilfe geschlossener Ansätze ermittelt (Methode in Kap. 3.3 und Tab. A1-2 im Anhang) und stellt einen über mehrere Gleichgewichtskonzentrationen gemittelten Orientierungswert dar. Bei Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser von mehr als  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TeCA sinkt der Sorptionskoeffizient unter den angegebenen Wert ab, bei kleineren TeCA-Gleichgewichtskonzentrationen kann der Sorptionskoeffizient deutlich größere Werte annehmen.

#### 4.1.5.1 Ausschluss von Kurzschlussströmung

Die gewünschte Retardierung von Reaktanden würde in einer schlecht gepackten Katalysatorschüttung durch die Existenz von bevorzugten Fließwegen (Kurzschlussströmung) verringert werden. Tab. 3.5-1 enthält Angaben zur Charakterisierung der Katalysatorschüttungen in den Säulenapparaturen. Um die gleichmäßige Durchströmung der Säulenschüttung mit Pd/AK-Katalysator zu überprüfen, wurden Retardierungsversuche mit Methyl-tert-Butylether (MTBE) als Tracer durchgeführt. Dafür wurde die Säule mit Wasser gespült, wobei am Säulenzulauf in den Eluentenstrom  $50 \mu\text{L}$  einer hochkonzentrierten wässrigen MTBE-Lösung ( $c_{\text{MTBE}} = 25,4 \text{ g L}^{-1}$ ) eingespritzt und anschließend am Säulenablauf die MTBE-Konzentration verfolgt wurde. Abb. 4.1-15 zeigt typische Durchbruchkurven ohne Hinweise auf bevorzugte Fließwege, wie z.B. Randströmung, nach zwei Injektionen bei Flussraten von  $0,46$  und  $0,70 \text{ mL min}^{-1}$ .

Der Durchbruch erreichte das Maximum nach Austausch von 130 bis 140 Porenvolumina (PV). Eine Erhöhung der Flussrate von  $0,46$  auf  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  führte weder zu einem schnelleren Erstdurchbruch noch verschob sich das Maximum des Durchbruchpeaks. Die höhere Flussrate führte nicht zur Ausbildung von bevorzugten Strömungskanälen, d.h. die Bildungsgefahr von Kurzschlussströmungen in der Katalysatorschüttung ist minimal.





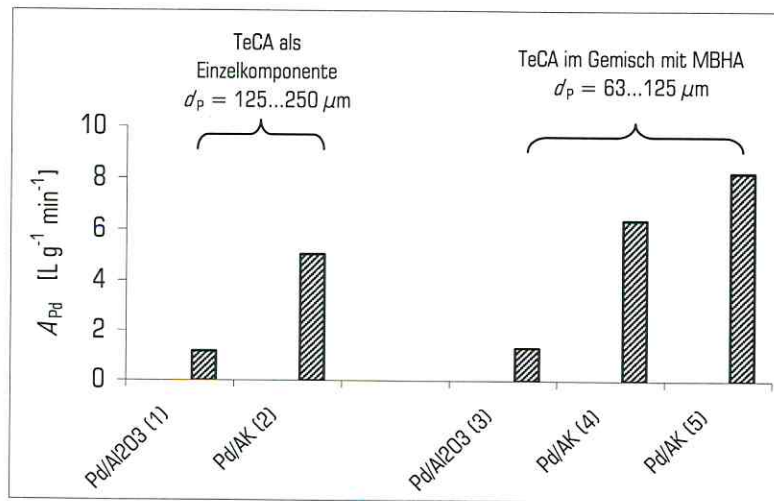
**Abb. 4.1-15:** Retardierung von Methyl-tert-Butylether (MTBE) im Säulenbett mit Pd/AK-Katalysator anhand der MTBE-Konzentration am Säulenablauf ( $m_{\text{Kat}} = 84 \text{ mg}$ ;  $PV = 0,186 \text{ cm}^3$ )

#### 4.1.5.2 Reaktivität von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Batchversuch

Um die Katalysatoreffizienz im Säulenversuch einschätzen zu können, ist ein Vergleich der spezifischen Pd-Aktivitäten in Batch- und Säulenversuchen sinnvoll. In Batchexperimenten mit TeCA als Einzelsubstanz wurde die gleiche Korngrößenfraktion des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und des Pd/AK-Katalysators wie in den Säulenversuchen eingesetzt ( $d_p = 125 \dots 250 \mu\text{m}$ ). Die Katalysatorvorbehandlung sollte im Batch- und Säulenversuch möglichst vergleichbar sein. Deshalb wurde der Katalysator für die Batchversuche ebenfalls für mindestens 1 h durch H<sub>2</sub>-Spülung der Katalysatorsuspension (1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) vorreduziert. Das TeCA wurde 15 h an den Katalysatoren in 1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Argon-Atmosphäre voradsorbiert. Nach der Voradsorption wurde das Inertgas im Headspace-Volumen der Batchansätze durch Wasserstoff ausgetauscht. Reaktionsstart war die H<sub>2</sub>-Zufuhr in die Lösung durch Aufschütteln der Ansätze. Der Reaktionsverlauf wurde anhand der Chloridfreisetzung verfolgt (Methode in Kap. 3.5.3 und experimentelle Details im Anhang in Tab. A1-7).

Wie bei den Versuchen mit Substanzgemischen (Ergebnisse in Kap. 4.1.4) beschreibt ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung die gemessene Dechlorierungskinetik über einen weiten Umsatzbereich bis  $X > 90 \%$  gut. Die spezifischen Pd-Aktivitäten der beiden getesteten Katalysatoren für TeCA allein sind geringfügig kleiner als bei den Batchversuchen mit TeCA im Gemisch mit MBHA, was wahrscheinlich durch die unterschiedlichen eingesetzten Korngrößenfraktionen der Katalysatoren begründet ist (TeCA

als Einzelsubstanz:  $d_p = 125 \dots 250 \mu\text{m}$  vs. TeCA im Gemisch mit MBHA:  $d_p = 63 \dots 125 \mu\text{m}$ ). Der Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ( $d_p = 125 \dots 250 \mu\text{m}$ ) setzte das TeCA mit einer spezifischen Pd-Aktivität von  $1,2 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  um. Die spezifische Pd-Aktivität des Pd/AK-Katalysators ( $d_p = 125 \dots 250 \mu\text{m}$ ) war mit einem Wert von  $5,1 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  deutlich höher als die des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators.



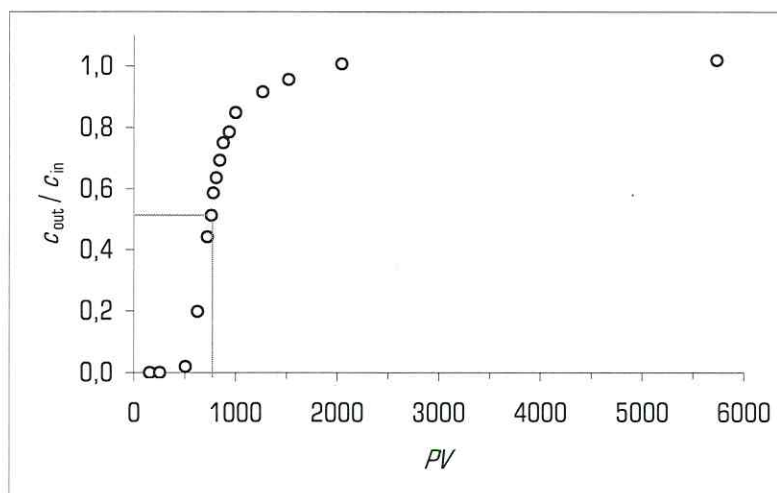
**Abb. 4.1-16:** Übersicht über die spezifischen Pd-Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{Pd}}$ ) im Batchversuch - (1) mit H<sub>2</sub>-Vorreduktion des Kat.; (2) mit Voradsorption am Kat.; (3) mit NaBH<sub>4</sub>-Vorreduktion des Kat.; (4) ohne Voradsorption am Kat.; (5) mit Voradsorption am Katalysator

Abb. 4.1-16 gibt einen Überblick über die spezifischen Pd-Aktivitäten für TeCA in Batchversuchen. Die spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators für TeCA waren in beiden Versuchsreihen um Faktoren von 4,3 bis 6,2 höher als die des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators. Bei beiden Katalysatoren wird die spezifische Pd-Aktivität durch die Partikelgröße beeinflusst. Mit kleineren Katalysatorpartikeln lassen sich schnellere Reaktionen erreichen als mit größeren. Dies erscheint plausibel, denn mit sinkendem Partikeldurchmesser steigt der Stoffübergangskoeffizient  $k_L$  normalerweise an (vgl. Kap. 4.1.2.1).

#### 4.1.5.3 Untersuchungen zum Reaktionsregime im Säulenversuch

Vorraussetzung für einen ungestörten Reaktionsablauf im Säulenversuch ist ein ausreichendes Angebot von Wasserstoff am Katalysator. Ein Problem ist die limitierte Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser. Bei Zimmertemperatur können in Wasser maximal 0,8 mM H<sub>2</sub> gelöst werden (Lide, 2004;  $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$ ). Während des Versuches strömte H<sub>2</sub> mit sinkendem Füllstand in das Eluenten-Vorratsgefäß durch die Gaspuffergefäße nach. Die H<sub>2</sub>-Konzentration im Vorratsgefäß sank über die gesamte Versuchsdauer nicht messbar ab ( $p_{\text{H}_2} > 97 \text{ kPa}$ ). Während der Reaktion sollte also am Säulenablauf stets überschüssiger

Wasserstoff nachweisbar sein, was bei den eingesetzten TeCA-Konzentrationen der Fall war. Üblicherweise war die TeCA-Zulaufkonzentration nicht größer als  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ( $c_{\text{in,TeCA}} \leq 0,12 \text{ mM}$ ;  $c_{\text{in,H}_2} \leq 0,8 \text{ mM}$ ). Unter diesen Bedingungen ist die  $\text{H}_2$ -Zehrung durch die Hydrodechlorierung des TeCA maximal 60 %. In einem Versuch betrug die Konzentration am Zulauf zur Pd/AK-Schüttung jedoch  $c_{\text{in,TeCA}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ . Die zugeführte Menge  $\text{H}_2$  hätte nicht zur vollständigen Umsetzung des TeCA ausgereicht. Der maximal erreichbare Umsatzgrad von TeCA war formal 84 %. Daher wurde in diesem Versuch die Flussrate so hoch gewählt, dass sich ein effektiver TeCA-Umsatzgrad von 58 % einstellte und am Säulenablauf überschüssiger  $\text{H}_2$  nachgewiesen werden konnte. Bei keinem der Versuche sank die Wasserstoffkonzentration am Säulenablauf unter das Äquivalent eines Partialdruckes von 5 kPa. Aus Ergebnissen der Arbeitsgruppe ist bekannt, dass bereits Spuren von gelöstem Wasserstoff ausreichen ( $p_{\text{H}_2} \geq 4 \text{ kPa}$ ), um das Pd so weit zu sättigen, dass ein schneller Chlorbenzolumsatz nicht beeinträchtigt wurde (Kopinke et al., 2003a). Eine Hemmung der TeCA-Dechlorierung durch  $\text{H}_2$ -Mangel kann trotzdem nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Es könnte insbesondere am Anfang der Katalysatorschüttung (mögliche hohe CKW-Konzentrationen) aufgrund beträchtlicher Reaktionsgeschwindigkeiten zu lokalem  $\text{H}_2$ -Mangel am Pd kommen, der jedoch experimentell nur schwer nachgewiesen werden kann.



**Abb. 4.1-17:** Eine typische Durchbruchskurve für 1,1,2,2-Tetrachlorethan durch eine Schüttung aus Pd/AK-Katalysator ( $m_{\text{Kat}} = 64 \text{ mg}$ ;  $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\dot{V} = 0,54 \text{ mL min}^{-1}$ )

In Abb. 4.1-17 ist der Durchbruchgrad des TeCA (als  $c_{\text{out}} / c_{\text{in}}$ ) über die Anzahl der in der Pd/AK-Säule ausgetauschten Porenvolumina  $PV$  aufgezeichnet. 1000  $PV$  entsprechen einer Versuchsdauer von ca. 4,3 h ( $\dot{V} = 0,54 \text{ mL min}^{-1}$ , Charakterisierung der Katalysatorschüttung in Tab. 3.5-1). Nach dem Durchfluss von ca. 250  $PV$  konnte am Säulenablauf noch kein TeCA nachgewiesen werden. Erst nach 510  $PV$



brachen weniger als 2 % der zugeführten Konzentration durch. Die starke Verzögerung des TeCA-Durchbruchs bestätigt den Befund aus den MTBE-Tracerversuchen, dass die Katalysatorschüttung keine bevorzugten Fließwege bietet. Um die Aktivkohle bis zum nahezu vollständigen Durchbruch ( $c_{\text{out}} / c_{\text{in}} > 99 \%$ ) mit TeCA zu beladen, war der Austausch von ca. 2000 PV notwendig.

Als Maß für die Retardierung wird der Retardierungsfaktor als die Anzahl der ausgetauschten Porenvolumina beim Wendepunkt der Durchbruchskurve angenommen:  $R_f \approx 800$  ( $R_f = \tau_{\text{TeCA}} / \tau_{\text{H}_2\text{O}}$  mit  $\tau_{\text{TeCA}}$  als TeCA-Verweilzeit im reaktiven System und  $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$  als hydraulische Verweilzeit). Der Sorptionskoeffizient einer Substanz am Pd/AK-Katalysator im Säulenbett  $K_{\text{D,Säule}}$  lässt sich mit der Schüttdichte ( $\rho_{\text{Schütt}} = 0,36 \text{ g cm}^{-3}$ ) und der Gesamtporosität von  $\varepsilon_{\text{ges}} = 0,81$  (vgl. Tab. 3.5-1) berechnen als:

$$K_{\text{D,Säule}} = (R_f - 1) \cdot \rho_{\text{Schütt}} / \varepsilon_{\text{ges}} \quad (4.1-14)$$

Nach Gl. 4.1-14 ergibt sich ein Sorptionskoeffizient von TeCA am Pd/AK-Katalysator im Säulenbett von  $\log K_{\text{D,Säule}} = 2,6 \text{ L kg}^{-1}$ . Dieser Wert erscheint im Vergleich zum Sorptionskoeffizienten im Schüttelansatz von  $\log K_{\text{D,Batch}} = 3,4 \text{ L kg}^{-1}$  niedrig (vgl. Kap. 4.1.5). Allerdings kann ein im Säulenversuch ermittelter Sorptionskoeffizient aus folgenden Gründen nicht oder nur unter Einschränkungen mit Sorptionskoeffizienten verglichen werden, die in geschlossenen Ansätzen gemessen wurden:

1. Im Säulenversuch ist der Stoffaustausch zwischen Bulkphase und Grenzfilm oft unvollständig. Das bedeutet, dass die durchflusswirksame bzw. effektive Porosität normalerweise kleiner ist als die Gesamtporosität ( $\varepsilon_{\text{eff}} < \varepsilon_{\text{ges}}$ ).
2. Bei nichtlinearen Sorptionsisothermen variiert der Sorptionskoeffizient  $K_D$  mit der Konzentration des Sorptivs. Im Batchversuch herrschen unter Sorptionsgleichgewichtsbedingungen im gesamten Ansatz bekannte Konzentrationsverhältnisse. Vor dem vollständigen Substanzdurchbruch sind im Säulenversuch die Konzentrationen normalerweise lokal unterschiedlich, wodurch kein für das gesamte Säulenbett geltender Sorptionskoeffizient bestimmt werden kann.

#### 4.1.5.4 Bestimmung und Auswertung der Reaktionskinetik

Für die Bestimmung des TeCA-Umsatzgrades im Säulenversuch wurden die Chlorid- und TeCA-Konzentrationen am Zu- und Ablauf analysiert (Versuchsmethode in Kap. 3.5.4). Die TeCA-Konzentration im Eluenten-Vorratsgefäß wurde regelmäßig überprüft, zum einen direkt mittels GC/MS, zum anderen wurden ein Aliquot des Zulaufs mit NaOH alkalisiert ( $\text{pH} > 12$ ) und die Hydrolyseprodukte TCE (GC/MS) und Chlorid (IC) analysiert.

Als Leitparameter für die Bestimmung der Reaktionskinetik wurde die Chloridkonzentration verwendet, da sie am wenigsten durch Sorptionseffekte beeinflusst wird. Im stationären Versuchsregime kann insbesondere bei hohen Umsatzgraden dieser auch mit den TeCA-Konzentrationen am Säulenzu- und -ablauf berechnet werden. Der nach Gl. 4.1-15 mit  $n_{in}$  als der Stoffmenge am Säulenzulauf und  $n_{out}$  als der Stoffmenge am Säulenablauf berechnete TeCA-Umsatzgrad  $X$  wurde zur Bestimmung der entsprechenden spezifischen Pd-Aktivität in das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, geltend für einen idealen Rohrreaktor (Strömungsröhr) im stationären Zustand, eingesetzt (Gl. 4.1-16):

$$X = \frac{n_{out, Cl^-} - n_{in, Cl^-}}{4 \cdot n_{in, TeCA}} = 1 - \frac{n_{out, TeCA}}{n_{in, TeCA}} \quad (4.1-15)$$

$$\ln(1 - X) = -k \cdot \tau_{H_2O} \quad (4.1-16)$$

Gl. 4.1-16 unterstellt eine Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich des TeCA. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bezieht sich auf die formale hydraulische Verweilzeit  $\tau_{H_2O}$  ( $\tau_{H_2O} = PV/\dot{V}$ ) und nicht auf die am Pd/AK-Katalysator sehr viel längere reale Verweilzeit des TeCA. Wie in Gl. 4.1-17 geschrieben, kann  $k$  durch die spezifische Pd-Aktivität ausgedrückt werden:

$$k = \frac{A_{Pd} \cdot m_{Pd} \cdot 0,69}{V_{H_2O}} \quad (4.1-17)$$

Wird nun Gl. 4.1-17 in Gl. 4.1-16 eingesetzt, kann die Katalysatoraktivität im Säulenreaktor nach Gl. 4.1-18 berechnet werden:

$$A_{Pd, Säule} = \frac{-\ln(1 - X) \cdot \dot{V}}{m_{Pd} \cdot 0,69} \quad (4.1-18)$$

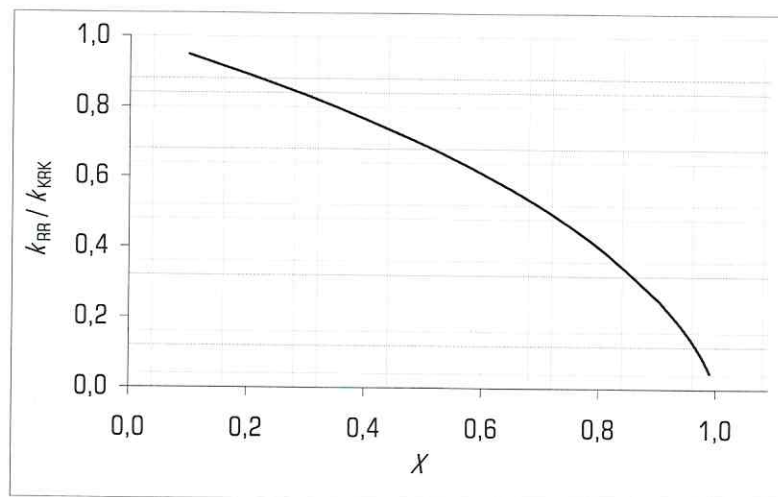
Die Reaktionskinetik in einem Strömungsröhr kann nur dann mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ausgewertet werden, wenn im Reaktor ideale Pfropfenströmung angenommen wird, d.h., es tritt zwischen den Katalysatorpartikeln keine Rückvermischung des Eluenten auf. In einer technischen Katalysatorschüttung ist ideale Pfropfenströmung kaum realisierbar. Durch die Abweichung vom idealen Strömungsprofil werden nach Gl. 4.1-18 zu niedrige "scheinbare" Katalysatoraktivitäten berechnet. Das maximale Ausmaß der Unterschätzung ist abhängig vom gemessenen Umsatzgrad. Betrachtet man die beiden Extremfälle – idealer Rohrreaktor (RR) und kontinuierlich durchströmter idealer Rührkessel (KRK) – so gelten folgende Gleichungen für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung aus den gemessenen Umsätzen  $X$  und der bekannten Verweilzeit  $\tau$  im Reaktor:

$$k_{RR} = -\frac{\ln(1-X)}{\tau} \quad \text{und} \quad k_{KRK} = \frac{X}{(1-X) \cdot \tau} \quad (4.1-19 \text{ und } 4.1-20)$$

Daraus folgt für das Verhältnis der beiden berechneten Geschwindigkeitskonstanten:

$$\frac{k_{RR}}{k_{KRK}} = \frac{(X-1) \cdot \ln(1-X)}{X} \quad (4.1-21)$$

Zur Auswertung der Reaktionskinetik in den nachfolgend beschriebenen Säulenversuchen werden die Geschwindigkeitskonstanten nach Gl. 4.1-19 bzw. die spezifischen Pd-Aktivitäten nach Gl. 4.1-18 berechnet. Je größer der Umsatzgrad im Säulenreaktor ist, desto stärker kann die nach Gl. 4.1-19 berechnete Geschwindigkeitskonstante bzw. die spezifische Pd-Aktivität unterschätzt werden. Abb. 4.1-18 zeigt die Abweichung der Geschwindigkeitskonstanten (als  $k_{RR} / k_{KRK}$ ) im idealen Strömungsrohr (RR) und im kontinuierlich durchströmten idealen Rührkessel (KRK) bei jeweils gleichem Umsatzgrad  $X$  am Reaktorablauf nach Gl. 4.1-21.



**Abb. 4.1-18:** Die maximal mögliche Abweichung der Geschwindigkeitskonstanten (Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung) im idealen Strömungsrohr ( $k_{RR}$ ) und im kontinuierlich durchströmten idealen Rührkessel ( $k_{KRK}$ ) bei jeweils gleichem Umsatzgrad  $X$  am Reaktorablauf

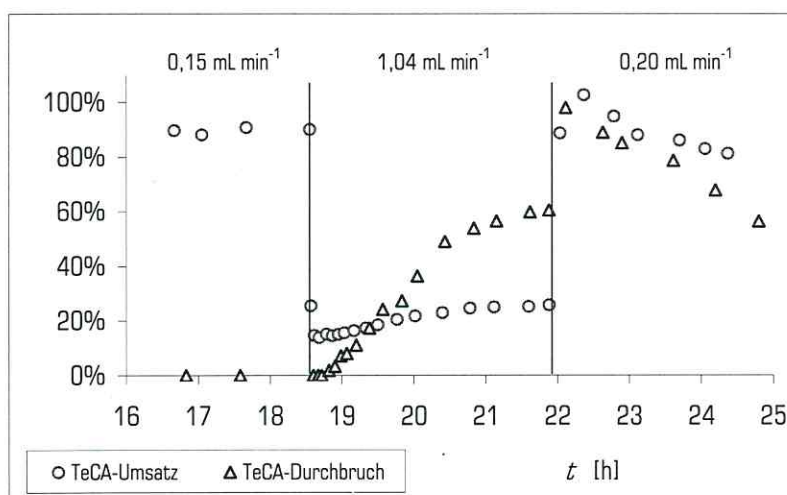
Aus Abb. 4.1-18 kann entnommen werden, dass bei einem gemessenen Umsatzgrad des TeCA von z.B. 50 % die Katalysatoraktivität, wie sie nach Gl. 4.1-18 berechnet wird, um bis zu 30 % zu niedrig sein kann, wenn der Säulenreaktor kontinuierlich durchmischt würde ( $k_{RR} = 0,7 \cdot k_{KRK}$ ). Noch problematischer wird die Berechnung von Katalysatoraktivitäten bei hohen Umsatzgraden. So kann bei einem ermittelten Umsatzgrad von 90 % durch Rückvermischung des TeCA im Säulenbett die reale



Geschwindigkeitskonstante um einen Faktor von maximal 3,8 höher sein als sie nach Gl. 4.1-18 berechnet wird ( $k_{RR} = 0,26 \cdot k_{RRK}$ ).

#### 4.1.5.5 Instationäre und stationäre Betriebszustände

Beim Betrieb von Festbettreaktoren wird zwischen instationären und stationären Zuständen unterschieden. Instationäre Bedingungen zeichnen sich durch im Säulenbett "wandernde" Konzentrationsveränderungen aus ( $dc/dt \neq 0$ ). Bei instationären Zuständen können die unterschiedlichen Beiträge der Sorptionsprozesse und der chemischen Reaktion zur Stoffbilanz nicht mit einem Messwert allein unterschieden werden. Durch die vernachlässigbare Sorption von TeCA am  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator waren instationäre Zustände in der  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule von untergeordneter Bedeutung. Dagegen kann die starke Sorptionsaffinität des TeCA zum  $\text{Pd}/\text{AK}$ -Katalysator zum Aufbau von hohen Beladungen der Aktivkohle führen. Je nach Be- oder Entladung der Aktivkohle ist die TeCA-Konzentration am Säulenablauf größer oder kleiner als sie nach dem Umsatzgrad sein müsste. Die gleichzeitige Messung von TeCA- und Chloridkonzentrationen ermöglicht die Unterscheidung der Beiträge der Sorption und der chemischen Reaktion.



**Abb. 4.1-19:** Das charakteristische Ansprechverhalten einer  $\text{Pd}/\text{AK}$ -Säule bei Variation der Flussrate. Der Umsatzgrad wurde anhand von Chloridkonzentrationen und der Durchbruchgrad mit TeCA-Konzentrationen am Säulenzu- und -ablauf berechnet ( $m_{\text{Kat}} = 82 \text{ mg}$ ;  $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

In Abb. 4.1-19 wird beispielhaft das charakteristische Ansprechverhalten des Umsatz- und Durchbruchgrads in einer  $\text{Pd}/\text{AK}$ -Säule auf Erhöhung und Senkung der Flussrate gezeigt. Der TeCA-Durchbruch wurde anhand der TeCA-Konzentration am Zu- ( $c_{\text{in,TeCA}}$ ) und Ablauf ( $c_{\text{out,TeCA}}$ ) verfolgt (Durchbruchgrad =  $c_{\text{out,TeCA}} / c_{\text{in,TeCA}}$ ). Der TeCA-Umsatzgrad  $X$  basiert auf Messungen der Chloridkonzentrations-

differenz zwischen Zu- und Ablauf und wurde nach Gl. 4.1-15 berechnet. Die erste Flussrate des Elutionsmittels ( $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) wurde so gewählt ( $\dot{V} = 0,15 \text{ mL min}^{-1}$ ), dass sich nach 16 h Betriebsdauer ein hoher Umsatzgrad ( $\approx 90 \%$ ) und ein vernachlässigbarer Durchbruch ( $< 1 \%$ ) eingestellt hatten. Die Bilanzlücke (als  $1 - X - c_{\text{out,TeCA}} / c_{\text{in,TeCA}}$ ), die sich innerhalb der 16 h Säulenbetrieb auf ca. 10 % verringert hatte, ist Ausdruck eines noch instationären Säulenregimes. Anschließend wurde die Flussrate auf  $1,04 \text{ mL min}^{-1}$  angehoben. Der Umsatzgrad sank sprunghaft auf 15 %. Mit steigender Beladung der Aktivkohle mit TeCA, die in Abb. 4.1-19 durch den wachsenden Durchbruch repräsentiert wird, erholte sich der Umsatzgrad auf ein Niveau von 26 %. Schlussendlich wurde die Flussrate auf  $0,20 \text{ mL min}^{-1}$  herabgesetzt. Ein Teil des adsorbierten TeCA reagierte schnell mit dem zur Verfügung stehenden  $\text{H}_2$ -Überschuss, wodurch der formale Umsatzgrad kurzfristig über 100 % ausstieg. Anschließend sank der Durchbruchgrad stärker als der Umsatzgrad.

Um die Reaktionskinetik möglichst exakt bestimmen zu können, wurden die Säulen vorzugsweise im stationären Zustand betrieben. Im Säulenreaktor ist der stationäre Zustand erreicht, wenn die *lokalen* TeCA-Konzentrationen ( $c_{\text{frei}}$  und  $c_{\text{sorb}}$ ) konstant sind ( $dc/dt = 0$ ). Als Kriterium eines stationären Zustandes wurde festgelegt, dass am Säulenablauf die Chlorid- und die TeCA-Konzentrationen über einen Zeitraum von 2 h konstant sein müssen, sowie die anhand der Chlorid- und TeCA-Konzentrationen berechneten Umsatzgrade des TeCA übereinstimmen. Um in der Aktivkohlesäule stationären Zustand zu erreichen, waren Betriebszeiten mit gleicher Flussrate von teilweise mehr als 24 h notwendig. In der Säule mit  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wurden stationäre Bedingungen deutlich schneller erreicht. Zur besseren Vergleichbarkeit der Gesamtmenge an durchgesetztem Eluenten (Katalysatoralterung) wurden die  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Pd/AK}$ -Säule gleich lang betrieben, bevor die Flussrate umgeschaltet wurde. Nach ca. 150 bis 200 h Betriebsdauer färbte sich der  $\text{Pd/AK}$ -Katalysator im zuerst durchflossenen Teil der Katalysatorschüttung von schwarz zu rot-braun. Die Ursache für die Farbänderung ist unbekannt und wurde nicht weiter untersucht. Zeitgleich zum Auftreten der rot-braunen Färbung sank die Katalysatoraktivität um bis zu 50 %. Am  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wurden keine Alterungserscheinungen bemerkt. Um eine Verfälschung der Versuchsergebnisse durch Alterungseffekte zu vermeiden, wurden bei Farbänderung oder entsprechendem Aktivitätsverlust des  $\text{Pd/AK}$ -Katalysators die Katalysatorschüttungen sowohl der  $\text{Pd/AK}$ - als auch der  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Säule erneuert.

Vor Start der Reaktion wurde der  $\text{Pd/AK}$ -Katalysator mit TeCA bis zum vollständigen Durchbruch beladen ( $c_{\text{out}} \approx c_{\text{in}}$ ). Während der Beladungsphase wurde mit einem  $\text{H}_2$ -freien Eluent ( $1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ ) gearbeitet, der vor der Dotierung des TeCA mit Helium gespült wurde ( $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ). Im  $\text{H}_2$ -freien System findet keine Reaktion des TeCA am Pd statt. Die gesamte zugeführte TeCA-Menge kann zur Beladung der

Aktivkohle genutzt werden. Um den gleichen Alterungszustand der Säule zu simulieren, wurden die Katalysatoren in beiden Säulen der gleichen Vorbehandlung unterzogen.

#### 4.1.5.6 Katalysatoraktivitäten unter stationären Bedingungen

Im Säulenversuch wurde die katalytische Dechlorierung von TeCA gestartet, indem der He-gespülte Eluent entfernt und durch  $\text{H}_2$ -gesättigtes Elutionsmittel (1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ersetzt wurde, welches ebenfalls  $20 \text{ mg L}^{-1}$  TeCA enthielt. Da bei der Erhöhung der Flussrate der Staudruck durch das Säulenbett ansteigt, konnten zum zuverlässigen Säulenbetrieb nur Flussraten von maximal  $1 \dots 1,5 \text{ mL min}^{-1}$  genutzt werden. Die Durchlässigkeit des Katalysatorbetts kann durch Einbau einer größeren Korngrößenfraktion verbessert werden. Der Einsatz größerer Partikel bedeutet aber auch eine kleinere geometrische Katalysatoroberfläche und stärkere Transporteffekte, wodurch normalerweise die Katalysatoraktivität herabgesetzt wird. Der mit kleineren Partikeln wachsende Staudruck der Katalysatorschüttung ist ein grundlegender Nachteil von Festbettreaktoren.

Nach der Einstellung von stationären Zuständen wurde an beiden Säulen der TeCA-Umsatzgrad ermittelt, wobei sowohl die Chloridkonzentrationen als auch die TeCA-Konzentrationen zur Berechnung in den jeweils relevanten Konzentrationsbereichen herangezogen wurden. Die Flussraten wurden im Reaktionsverlauf sukzessive verringert. Alternativ hätte die Flussrate auch schrittweise erhöht werden können. Diese Herangehensweise hätte jedoch den Nachteil gehabt, dass am Pd/AK-Katalysator die Einstellung von stationären Bedingungen teilweise sehr lange gedauert hätte. So steht bei einem angenommenen Umsatzgrad von 99 % der Beladung der Aktivkohle nur 1 % des zugeführten TeCA zur Verfügung. Bei Verringerung der Flussrate ist die Entladung der Aktivkohle durch Abreaktion von adsorbiertem TeCA durch die katalytische Dechlorierung vergleichsweise schnell. Die Tabellen 4.1-5 und 4.1-6 zeigen die angewandten Flusseinstellungen, die erreichten TeCA-Umsatzgrade und die resultierenden spezifischen Pd-Aktivitäten des  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ - und des Pd/AK-Katalysators.

Die spezifischen Pd-Aktivitäten beider Katalysatoren sind über einen weiten Bereich der Flussrate annähernd konstant. Danach ist der äußere Transportwiderstand (Filmdiffusion) nicht der entscheidende Parameter für die gemessenen Katalysatoraktivitäten. Es kann die spezifische Pd-Aktivität von beiden Katalysatoren für TeCA nach Gl. 4.1-18 berechnet werden. Bei sehr kleinen Flussraten (wie im Versuch mit  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei  $\dot{V} = 0,07 \text{ mL min}^{-1}$  andeutungsweise zu erkennen) werden Filmeffekte wahrscheinlich so stark wirksam, dass die effektive Katalysatoraktivität sinkt.

Die gemittelte spezifische Pd-Aktivität des  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators für TeCA ist  $0,31 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Der



Pd/AK-Katalysators ist bedeutend aktiver:  $A_{\text{Pd}} = 7,2 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . In den Abbildungen 4.1-20 und 4.1-21 sind die Umsatzgrade und Katalysatoraktivitäten aus den Tabellen 4.1-5 und 4.1-6 abhängig von den eingestellten Flussraten aufgezeichnet.

**Tab. 4.1-5:** Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{Pd,TeCA}}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Flussraten ( $\dot{V}$ ) ( $m_{\text{Kat}} = 198 \text{ mg}$ ;  $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )

| $\dot{V}$<br>[mL min <sup>-1</sup> ] | $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$<br>[s] | $X$<br>[%] | $A_{\text{Pd,TeCA}}$<br>[L g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------------------|------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------|
| 0,96                                 | 9,2                                | 20         | 0,32                                                           |
| 0,69                                 | 13                                 | 28         | 0,33                                                           |
| 0,32                                 | 27                                 | 48         | 0,31                                                           |
| 0,15                                 | 59                                 | 78         | 0,33                                                           |
| 0,07                                 | 126                                | 93         | 0,26                                                           |

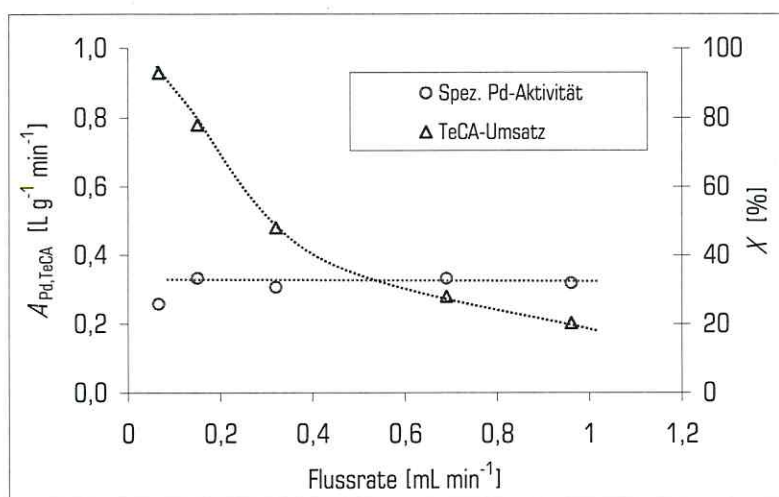
**Tab. 4.1-6:** Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{Pd,TeCA}}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Flussraten ( $\dot{V}$ ) ( $m_{\text{Kat}} = 64 \text{ mg}$ ;  $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )

| $\dot{V}$<br>[mL min <sup>-1</sup> ] | $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$<br>[s] | $X$<br>[%] | $A_{\text{Pd,TeCA}}$<br>[L g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------------------|------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------|
| 1,49                                 | 5,5                                | 65         | 7,1                                                            |
| 1,40                                 | 5,9                                | 67         | 7,0                                                            |
| 0,97                                 | 8,5                                | 81         | 7,3                                                            |
| 0,74                                 | 10                                 | 88         | 7,1                                                            |
| 0,59                                 | 14                                 | 93         | 7,1                                                            |
| 0,25                                 | 33                                 | 99,9       | 7,6                                                            |

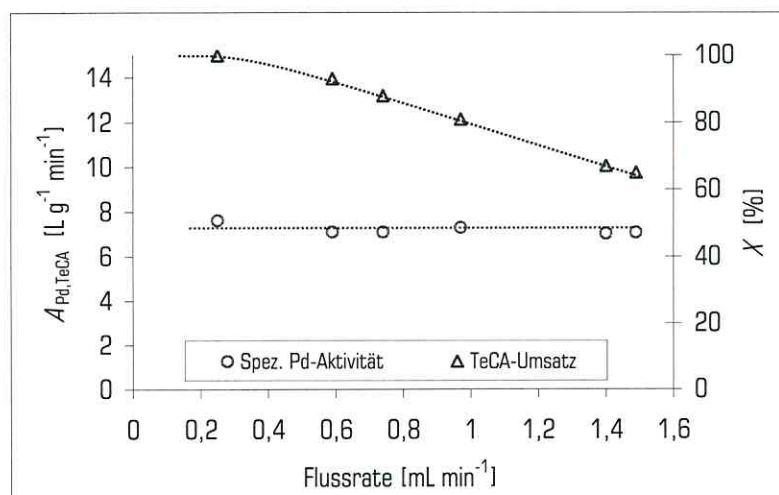
Aus den Ergebnissen der Batchexperimente (Abb. 4.1-16) kann für die beiden Katalysatoren und TeCA der folgende Quotient ermittelt werden:  $A_{\text{Pd,Pd/AK,Batch}} / A_{\text{Pd,Pd/Al}_2\text{O}_3,\text{Batch}} = 5,1$ . Für die Säulenversuche ergibt sich bei einer TeCA-Konzentration am Säulenzulauf von  $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$  eine relative Katalysatoraktivität von  $A_{\text{Pd,Pd/AK,Säule}} / A_{\text{Pd,Pd/Al}_2\text{O}_3,\text{Säule}} = 23$ . Formal lässt sich aus diesen beiden Quotienten die relative Steigerung der Katalysatoraktivität im Säulenversuch  $F_0$  wie folgt ausdrücken:

$$F_0 = \frac{A_{\text{Pd,Pd/AK,Säule}} / A_{\text{Pd,Pd/Al}_2\text{O}_3,\text{Säule}}}{A_{\text{Pd,Pd/AK,Batch}} / A_{\text{Pd,Pd/Al}_2\text{O}_3,\text{Batch}}} \quad (4.1-22)$$

Die Retardierung des TeCA am Pd/AK-Katalysator ( $R_f \approx 800$  bzw.  $\log K_{D,S\ddot{a}ule} = 2,6$ ) f\ddot{u}hrte im Vergleich zum Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zu einer relativen Steigerung der Katalysatoraktivit\ddot{a}t im S\ddot{a}ulenversuch um den Faktor  $F_0 = 4,5$ . Die Reaktionsbeschleunigung durch Sorption von TeCA am Tr\ddot{a}germaterial Aktivkohle kann in einem Festbettreaktor zwar technische Relevanz erreichen, jedoch liegt der Faktor  $F_0$  mit einem Wert von 4,5 bei weitem nicht in der Gr\ddot{o}Benordnung des Retardierungsfaktors, sondern zwei Gr\ddot{o}Benordnungen darunter.



**Abb. 4.1-20:** Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivit\ddot{a}ten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators f\ddot{u}r 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{Pd,TeCA}$ ) im S\ddot{a}ulenversuch bei unterschiedlichen Flussraten ( $m_{Kat} = 198$  mg;  $c_{in,TeCA} = 20$  mg L<sup>-1</sup>). Daten aus Tab. 4.1-5.



**Abb. 4.1-21:** Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivit\ddot{a}ten des Pd/AK-Katalysators ( $A_{Pd,TeCA}$ ) im S\ddot{a}ulenversuch f\ddot{u}r 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei unterschiedlichen Flussraten ( $m_{Kat} = 64$  mg;  $c_{in,TeCA} = 20$  mg L<sup>-1</sup>). Daten aus Tab. 4.1-6.

Die Sorptionsisotherme von TeCA am Pd/AK-Katalysator ist nicht linear (Freundlich-Isotherme). Dies führt dazu, dass die Aufkonzentrierung an der Aktivkohle umso stärker ist, je geringer die TeCA-Konzentration ist. Folglich ist die Retardierung von HKW am Pd/AK-Katalysator bei niedrigen Konzentrationen deutlich effizienter als bei höheren Konzentrationen. Um die Aufkonzentrierung und Retardierung des TeCA an der Aktivkohle zu verstärken und damit die spezifische Pd-Aktivität des Pd/AK-Katalysators zu erhöhen, wurde die TeCA-Konzentration im Eluenten-Vorratsgefäß in mehreren Schritten von  $40 \text{ mg L}^{-1}$  auf  $1 \text{ mg L}^{-1}$  verringert. Die Auswirkung von veränderten TeCA-Konzentrationen auf die spezifischen Pd-Aktivitäten sind in den Tabellen 4.1-7 (Säule mit  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator) und 4.1-8 (Säule mit Pd/AK-Katalysator) wiedergegeben.

**Tab. 4.1-7:** Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{Pd,TeCA}}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Konzentrationen am Zulauf ( $c_{\text{in,TeCA}}$ ) ( $m_{\text{Kat}} = 198 \text{ mg}$ )

| $c_{\text{in,TeCA}}$<br>[mg L <sup>-1</sup> ] | $\dot{V}$<br>[mL min <sup>-1</sup> ] | $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$<br>[s] | $X$<br>[%] | $A_{\text{Pd,TeCA}}$<br>[L g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------|
| 20,0 <sup>[1]</sup>                           | 0,07...0,96                          | 9,2...126                          | 20...93    | 0,31                                                           |
| 4,8                                           | 0,15                                 | 59                                 | 79         | 0,34                                                           |

<sup>[1]</sup> siehe Tab. 4.1-5

**Tab. 4.1-8:** Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{Pd,TeCA}}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Konzentrationen am Zulauf ( $c_{\text{in,TeCA}}$ ) ( $m_{\text{Kat}} = 64 \text{ mg}$ )

| $c_{\text{in,TeCA}}$<br>[mg L <sup>-1</sup> ] | $\dot{V}$<br>[mL min <sup>-1</sup> ] | $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$<br>[s] | $X$<br>[%]           | $A_{\text{Pd,TeCA}}$<br>[L g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------|
| 40,0                                          | 1,29                                 | 6,4                                | 58                   | 5,1                                                            |
| 37,8                                          | 1,39                                 | 5,9                                | 56                   | 5,1                                                            |
| 20,0 <sup>[1]</sup>                           | 0,25...1,49                          | 5,5...33                           | 65...99,9            | 7,2                                                            |
| 9,5                                           | 1,45                                 | 5,7                                | 86                   | 13                                                             |
| 4,0                                           | 0,84...1,05                          | 7,9...9,8                          | 99,0...99,5          | 20                                                             |
| 1,0                                           | 1,03                                 | 8,0                                | 99,95 <sup>[2]</sup> | 36                                                             |

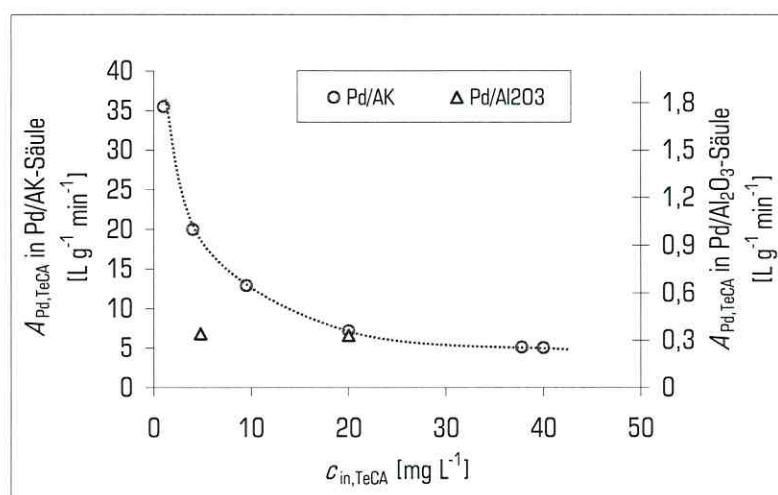
<sup>[1]</sup> siehe Tab. 4.1-6

<sup>[2]</sup> Nach 44 h unveränderter Betriebsbedingungen war im Verlauf von weiteren 22 h die TeCA-Konzentration am Säulenablauf konstant und ein Berechnungsfehler des TeCA-Umsatzgrades durch Sorptionsprozesse wird ausgeschlossen.

Die spezifische Pd-Aktivität des  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators reagiert praktisch nicht auf eine Konzentrationsabstufung des TeCA im Elutionsmittel um den Faktor 4. Dieser Befund wurde erwartet – ist doch die Sorption von TeCA an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vernachlässigbar klein. Der Anstieg der spezifischen Pd-Aktivität des



Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators von  $A_{\text{Pd}} = 0,31 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bei  $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$  auf  $A_{\text{Pd}} = 0,34 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bei  $c_{\text{in,TeCA}} = 4,8 \text{ mg L}^{-1}$  liegt im Fehlerbereich der Analysenmethoden.



**Abb. 4.1-22:** Spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und des Pd/AK-Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{Pd,TeCA}}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Konzentrationen am Säulenzulauf ( $c_{\text{in,TeCA}}$ ) (Daten aus den Tabellen 4.1-7 und 4.1-8)

Anders verhält es sich mit dem Pd/AK-Katalysator. Je kleiner die TeCA-Konzentration am Säulenzulauf, desto größer ist die spezifische Pd-Aktivität des Pd/AK-Katalysators. Die Katalysatoraktivität konnte von  $A_{\text{Pd}} = 5,1 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ( $c_{\text{in,TeCA}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ) auf einen Wert von  $36 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ( $c_{\text{in,TeCA}} = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ) optimiert werden. In Abb. 4.1-22 ist eindeutig die Tendenz zu erkennen, dass mit der Verringerung der TeCA-Zulaufkonzentration die Aktivität des Pd/AK-Katalysators stark ansteigt. Eine plausible Erklärung dafür ist die Verstärkung der Sorption und damit auch der Retardierung des TeCA am Katalysator durch die Verringerung der Konzentration im Eluenten. Allerdings ist es trotz Nachweis von H<sub>2</sub> am Säulenausgang nicht ausgeschlossen, dass im anfänglichen Schüttungsbereich mit hohen TeCA-Beladungen der Aktivkohle hohe lokale H<sub>2</sub>-Verbräuche entstehen, die zum lokalen H<sub>2</sub>-Mangel führen könnten. Ein solcher lokaler H<sub>2</sub>-Mangel könnte ebenfalls das Phänomen erzeugen, dass mit steigender TeCA-Konzentration am Zulauf die spezifische Pd-Aktivität des Pd/AK-Katalysators fällt.

Als Maß für die Steigerung der Reaktoreffizienz im Säulenreaktor können für die unterschiedlichen TeCA-Konzentrationen am Säuleneingang die Veränderungen der relativen Katalysatoraktivitäten als Faktor  $F_0$  berechnet werden. Diese reichen unter der Annahme, dass für die spezifische Pd-Aktivität des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators im Festbettreaktor für alle TeCA-Konzentrationen ein Wert im Bereich von  $A_{\text{Pd}} = 0,31 \dots 0,34 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  angenommen werden kann, von  $F_0 = 4,5$  ( $c_{\text{in,TeCA}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ) bis zu

$F_0 = 22$  ( $c_{\text{in, TeCA}} = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Bei der Interpretation von  $F_0$  sollte beachtet werden, dass  $F_0$  durch nicht ideale Strömungsverhältnisse wie der Rückvermischung des Elutionsmittels in der Katalysatorschüttung höher sein kann als angegeben. Nach Abb. 4.1-18 kann die spezifische Pd-Aktivität des Pd/AK-Katalysators insbesondere bei geringen TeCA-Konzentrationen am Säuleneingang ( $X \rightarrow 100\%$ ) sogar um Größenordnungen höher sein als diese formal nach Gl. 4.1-18 berechnet wurde.

Pd-Katalysatoren mit Aktivkohle als Trägermaterial bieten durch deren Sorptionseigenschaften großes Potenzial für den Einsatz in neuartigen und effizienten Reinigungsverfahren. Dies gilt besonders für Wasserströme mit umweltrelevanten HKW-Konzentrationen im Bereich von wenigen  $\mu\text{g L}^{-1}$  bis zu  $\text{mg L}^{-1}$ .

## 4.2 Dehydrochlorierungsreaktionen an Aktivkohlen

### 4.2.1 Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan

Ausgewählte Teile der hier beschriebenen Ergebnisse wurden publiziert in Mackenzie et al. (2005a).

#### 4.2.1.1 Homogene Hydrolyse in wässrigen Lösungen

Die Hydrolyse bzw. Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) in homogenen NaOH-Lösungen wie auch in Carbonatpuffern wurde in Batchversuchen untersucht (Methode in Kap. 3.6.1). Die bei Raumtemperatur ( $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung als  $k_B = -dc_{\text{TeCA}} / (c_{\text{TeCA}} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot dt)$  sind mit den relevanten Versuchsdetails in Tab. 4.2-1 aufgelistet.

Die ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten von  $k_B = 0,60 \dots 1,10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  decken sich gut mit Werten aus der Literatur. So gibt Schwarzenbach (1993) für reines Wasser ( $\text{pH} = 7$ ) und einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_B = 2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  an. Laut Wolfe (1985) ist im alkalischen Medium die Geschwindigkeitskonstante  $k_B = 0,7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) und Cooper et al. (1987) maßen bei pH-Werten von 8,9 ( $0,1 \text{ M K}_2\text{HPO}_4$ ) und einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  in sechs Wiederholungsexperimenten:  $k_B = 1,26 \dots 2,09 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Jeffers et al. (1989) ermittelten in einem  $0,1 \text{ M}$  Phosphatpuffer ( $\text{pH} = 7$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) eine Halbwertszeit von 16 Tagen ( $k_B = 0,50 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Auch von Joens et al. (1995) werden die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bestätigt ( $k_B = 1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 30^\circ\text{C}$ ). In einem Reviewartikel werteten Roberts et al. (1993) die Literatur bis zum Jahr 1993 aus und geben die Geschwindigkeitskonstante von  $k_B = 0,81 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  als unter Umweltbedingungen relevant

an. In dieser Arbeit wird für die Hydrolyse von TeCA in homogener Lösung standardmäßig eine Geschwindigkeitskonstanten von  $k_B = 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angenommen.

**Tab. 4.2-1:** Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) in homogenen synthetischen Lösungen ( $c_{0,\text{TeCA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ )

| pH-Wert zu<br>Reaktionsbeginn /<br>Reaktionsende                                           | $\tau_{1/2}$ | Geschwindigkeitskonstanten <sup>[2]</sup><br>$k_B \text{ [M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ |                              | Geschwindigkeitskonstanten <sup>[2]</sup><br>$k_{\text{obs}} = k_B \cdot c_{\text{OH}^-} \text{ [10}^3 \text{ s}^{-1}]$ |                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
|                                                                                            |              | aus TeCA-<br>Abnahme                                                               | aus Cl <sup>-</sup> -Bildung | aus TeCA-<br>Abnahme                                                                                                    | aus Cl <sup>-</sup> -Bildung |
| 9,17 / 9,16 <sup>[1]</sup><br>(0,1 M NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) | 16 h         | 0,91                                                                               | 0,82                         | 0,013                                                                                                                   | 0,012                        |
|                                                                                            |              | aus TeCA-<br>Abnahme                                                               | Aus TCE-<br>Bildung          | aus TeCA-<br>Abnahme                                                                                                    | Aus TCE-<br>Bildung          |
| 11.05 / 11.01<br>(1 mM NaOH)                                                               | 720 s        | 0.90                                                                               | 1.10                         | 0.96                                                                                                                    | 1.18                         |
| 12.00 / 11.98 <sup>[3]</sup><br>(10 mM NaOH)                                               | 90 s         | 0.79                                                                               | 0.65                         | 7.7                                                                                                                     | 6.4                          |
| 13.03 / 12.87<br>(100 mM NaOH)                                                             | 10 s         | 0.75                                                                               | 0.60                         | 67                                                                                                                      | 53                           |

<sup>[1]</sup>  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$

<sup>[2]</sup> Mittelwerte aus Doppelansätzen

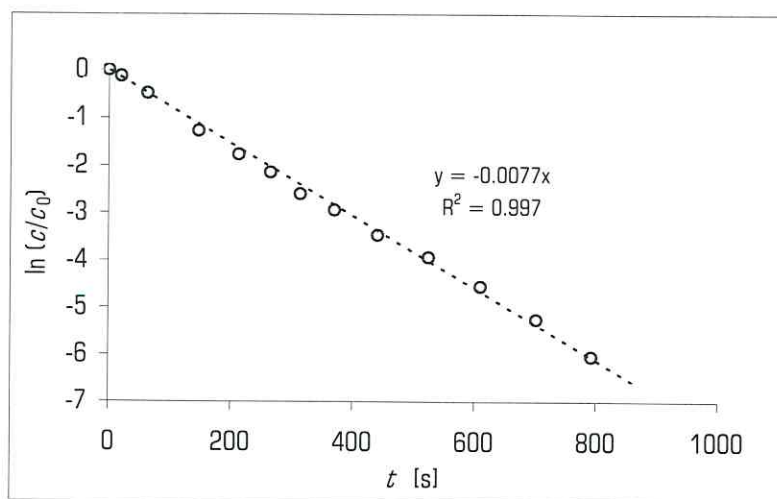
<sup>[3]</sup> siehe Abb. 4.2-1

Einer Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion von  $k_B = 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei einer Temperatur von 22°C entspricht im neutralen Wasser und bei einer für das Grundwasser typischen Temperatur von etwa 8...12°C eine Halbwertszeit des TeCA von ca. 400 d. Um einen Umsatzgrad von 97 % zu erreichen, wären rund 5 Halbwertszeiten erforderlich, was unter grundwassertypischen Bedingungen mehr als 5 Jahren Reaktionszeit entspricht. Da bei einer Reinigungsmaßnahme der Erhöhung des pH-Wertes und der Temperatur des Grundwassers enge Grenzen gesetzt sind, ist die Hydrolyse von TeCA in homogener Lösung für eine umwelttechnische Nutzung zu langsam.

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik ist die Betrachtung der TeCA-Abnahme für höhere Umsatzgrade ( $X \geq 0,5$ ) präziser als die Betrachtung der TCE-Freisetzung, die bei geringen Umsatzgraden ( $X < 0,5$ ) präzisere Analysen ermöglicht. Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen pH-Werten miteinander, kann die Hydrolyse in homogener Lösung als Modellreaktion zur Überprüfung des Einsatzbereiches der Headspace-Analysentechnik genutzt werden. Die Hydrolyse bei pH = 13



( $\tau_{1/2} = 10$  s) war so schnell, dass nur drei Messwerte aufgenommen werden konnten, bevor das TeCA nicht mehr nachweisbar war. Bei pH = 11 und einer Halbwertszeit von 720 s waren während des Reaktionsverlaufs praktisch beliebig viele Analysen möglich. Es war daher anzunehmen, dass die Geschwindigkeit der langsamen Reaktion präziser als die der schnellen Reaktion zu messen war. Dennoch unterscheiden sich die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_b$  kaum. Das bedeutet, dass die einfache Headspace-Messtechnik auch zur Analyse von schnellen Reaktionen genutzt werden kann. Wie in Abb. 4.2-1 beispielhaft für den pH-Wert 12 dargestellt ist, folgt die Reaktionskinetik der alkalischen Hydrolyse von TeCA in homogenen Lösungen bis zu sehr großen Umsatzgraden ( $\geq 99,9$  %) einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.



**Abb. 4.2-1:** Die Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) in 0,01 N NaOH dargestellt als Verbrauch von TeCA ( $c_{0,\text{TeCA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ )

Die zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten benötigte Konzentration der Hydroxidionen wurde aus dem gemessenen pH-Wert berechnet. Der gemessene pH-Wert ist ein Maß für die thermodynamische Aktivität der Hydroniumionen. Diese ist abhängig von der Temperatur und der Ionenstärke der Lösung. Der Aktivitätskoeffizient der Hydronium- und Hydroxidionen ist bei höheren Ionenstärken kleiner als 1. Folglich ist die Konzentration einer Spezies größer als deren thermodynamische Aktivität. Gerade im moderat alkalischen Bereich bis pH = 9 könnten nach Mabey & Mill (1978) schwankende Ionenstärken des Reaktionsmediums die Geschwindigkeitskonstante  $k_b$  der Gesamtreaktion beeinflussen, wie es auch von Joens et al. (1995) beschrieben wurde. Eigene Batchexperimente (vgl. Tab. 4.2-1) zeigten, dass die Ionenstärke (100 mM  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  vs. 1 mM NaOH) keinen *signifikanten* Einfluss auf die Größe der Geschwindigkeitskonstanten  $k_b$  ausübt. In 0,1 M Carbonatpuffer mit einem pH-Wert von

9,2 betrug die gemittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_g = 0,91 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Doppelansätze). Die für die einzelnen Ansätze berechneten Geschwindigkeitskonstanten schwanken um ca. 20 % ( $k_{g,1} = 0,80 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{g,2} = 1,02 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Bei der Steigerung der NaOH-Konzentration von 1 auf 100 mM wurde eine Herabsetzung der Geschwindigkeitskonstanten von  $k_g = 0,90 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  auf  $k_g = 0,75 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  beobachtet. Diese Schwankung wird ebenfalls dem Fehlerbereich zugeordnet. In allen weiteren Versuchen wird in Übereinstimmung mit Haag & Mill (1988) die Konzentration der Hydroxidionen unabhängig von der Ionenstärke der Lösung oder Suspension mit Hilfe des gemessenen pH-Werts formal mit einem Aktivitätskoeffizienten von 1 berechnet.

#### 4.2.1.2 Dehydrochlorierung in Aktivkohlesuspensionen

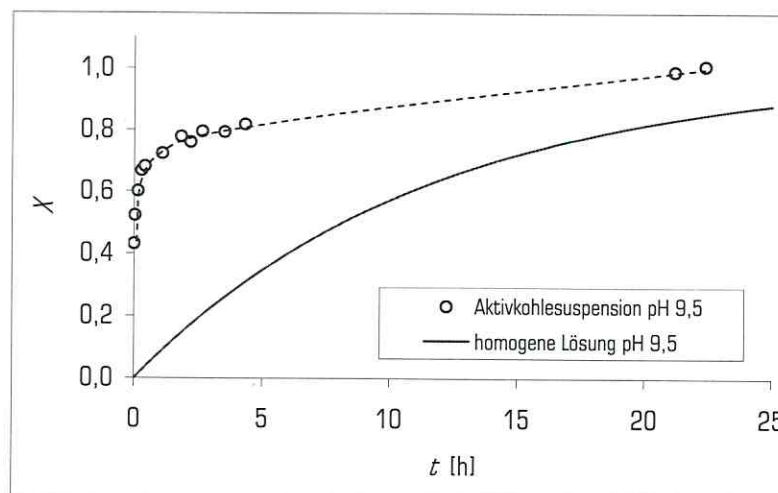
In homogenen Lösungen ist bei moderat alkalischen pH-Werten die Dehydrochlorierung von TeCA für eine effiziente umwelttechnische Anwendung zu langsam. Durch die Retardierung des TeCA an einem sorptionsaktiven Material wie Aktivkohle ließe sich belastetes Grundwasser effektiv reinigen. Die Adsorption von hydrophoben Kontaminanten an Aktivkohle ist eine weit verbreitete Technologie zur Wasserreinigung. Nach der Beladung der Aktivkohle bis zum Durchbruch des TeCA ist die Regeneration der Aktivkohle wünschenswert. Zur Regeneration der Aktivkohle bietet sich als Alternative zu herkömmlichen Aufbereitungsmethoden die chemische Umsetzung des TeCA mittels Hydrolyse an.

Bisher wurden Hydrolysereaktionen in Anwesenheit von Aktivkohlen wenig untersucht. Bekannt sind einzelne Beispiele, wie der Einsatz von speziell vorbehandelten (metallbeladenen) Aktivkohlen bei der sauer katalysierten Hydrolyse von Estern, polymeren Zuckern, Trifluormethylbenzalchlorid und Methylchloroform (Budinova et al., 1998; Heinen et al., 2001; Kondow et al., 1982; Ustyuga et al., 1987). Um nennenswerte Umsatzgrade zu erzielen, mussten die Reaktionen bei erhöhten Temperaturen von bis zu 100°C durchgeführt werden. Für die alkalische Regeneration von mit Nitrotriazinen beladener Aktivkohle sind ebenfalls drastische Reaktionsbedingungen notwendig ( $T = 80^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 12$ ). Wie von Heilmann et al. (1996) beschrieben, war die Hydrolyse der adsorbierten Nitrotriazine langsamer als die Reaktion in homogener Lösung. Die Aktivkohle wirkt hier demnach als Transportbarriere hemmend auf die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Untersuchung des Einflusses von Aktivkohle auf die Dehydrochlorierung von TeCA wurden Batch-experimente mit Aktivkohlesuspensionen (Chemviron Filtrasorb TL830) bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Der Reaktionsverlauf kann prinzipiell durch vier unabhängige Messparameter verfolgt werden: die TeCA-Abnahme, die TCE-Zunahme, die Erhöhung der Chloridkonzentration und bei ungepufferten Systemen durch die pH-Wert-Änderung. TeCA und TCE sorbieren stark an Aktivkohle und sind

somit zum großen Teil einer Analyse in der Flüssig- oder Gasphase entzogen. Dagegen besitzt Chlorid nur eine geringe Sorptionsaffinität zu Aktivkohle. Da das gebildete TCE auch in Gegenwart von Aktivkohle weder im sauren noch im alkalischen Milieu weiter dechloriert wird und das freigesetzte Chlorid somit ausschließlich der TeCA-Hydrolyse entstammt, ist in Gegenwart von Aktivkohle die Chloridkonzentration der geeignete Messparameter, der den momentanen Zustand der Hydrolysereaktion zuverlässig anzeigt. In Gegenwart von Aktivkohle beinhaltet die erfasste Reaktionskinetik immer auch Transportprozesse. Unter dem Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit wird deshalb die *effektive* Reaktionsgeschwindigkeit verstanden, die neben der chemischen Reaktion auch Transportprozesse beinhaltet. Um sich im Labor nicht zu weit von der Materialanforderung der technischen Anwendung zu entfernen, wurde in den Versuchen normalerweise Aktivkohlegranulat mit Partikeldurchmessern von 1...1,6 mm eingesetzt.

In Abb. 4.2-2 wird die Hydrolysekinetik von TeCA in einer Aktivkohlesuspension bei einem pH-Wert von 9,5 dargestellt. Zu Vergleichszwecken wurde in die Abbildung der berechnete Reaktionsverlauf in homogener Lösung ( $k_b = 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) bei pH = 9,5 eingefügt. Vor Reaktionsstart wurde die Aktivkohle ( $c_{AK} = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 1...1,6 \text{ mm}$ ) 24 h in einer sauren Lösung mit TeCA vorbeladen ( $c_{0, \text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 3...4). Die Hydrolyse wurde durch Alkalisierung der Suspension gestartet (Zugabe von  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  und NaOH) und der Reaktionsverlauf anhand der Chloridfreisetzung verfolgt.



**Abb. 4.2-2:** Die Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Gegenwart von gekörnter Aktivkohle bei pH = 9,5 nach 24 h Voradsorption ( $0,01 \text{ M NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $c_{AK} = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 1...1,6 \text{ mm}$ ;  $c_{0, \text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) und der berechnete Hydrolyseverlauf von TeCA bei pH = 9,5 in homogener Lösung ( $k_b = 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).



Heterogene Reaktionen sind immer mit Sorption verbunden. Um an der Aktivkohle zu sorbieren, müssen die Reaktanden Transportwiderstände überwinden. Es wurde also erwartet, dass die Hydrolyse in einer Aktivkohlesuspension bei gleichen pH-Werten langsamer ist als in einer homogenen wässrigen Lösung. Das war nicht der Fall - TeCA reagiert, wie in Abb. 4.2-2 dargestellt, bei  $\text{pH} = 9,5$  in Gegenwart von Aktivkohle erheblich schneller als in einer homogenen Lösung mit gleichem pH-Wert. In der Aktivkohlesuspension war die Hälfte des TeCA bereits wenige Minuten nach der Alkalisierung umgesetzt. Die Halbwertszeit in einer homogenen Lösung mit gleichem pH-Wert würde ca. 8 h betragen. Die Hydrolyse wird beschleunigt und nicht gehemmt, obwohl das TeCA im Batchansatz zum größten Teil ( $\approx 98\%$ ) sorbiert vorlag ( $\log K_D = 4,5$ ).

Die Gegenwart von Aktivkohle bewirkt eine Abweichung der Reaktionskinetik von einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Der Reaktionsverlauf unterteilt sich in eine anfänglich schnelle Phase und geht ab einem Umsatzgrad von ca. 70 % in eine langsamere Phase über. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_g$  während der langsamen Phase ist mit der Geschwindigkeitskonstanten in homogener Lösung vergleichbar. Als Grund für die Verlangsamung käme die zunehmende Beladung der Aktivkohle mit dem Reaktionsprodukt TCE in Betracht. Jedoch wurde die schnelle Reaktionsphase auch in Versuchen beobachtet, bei denen die Aktivkohle vor der Hydrolyse mit 27 Ma-% TCE beladen wurde. Hier wurde gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht messbar durch den Beladungsgrad der Aktivkohle mit TCE beeinflusst wird. Es wird also angenommen, dass die in der Aktivkohlesuspension beobachtete beschleunigte Dehydrochlorierung des TeCA auf einer katalytischen Wirkung der Aktivkohle beruht.

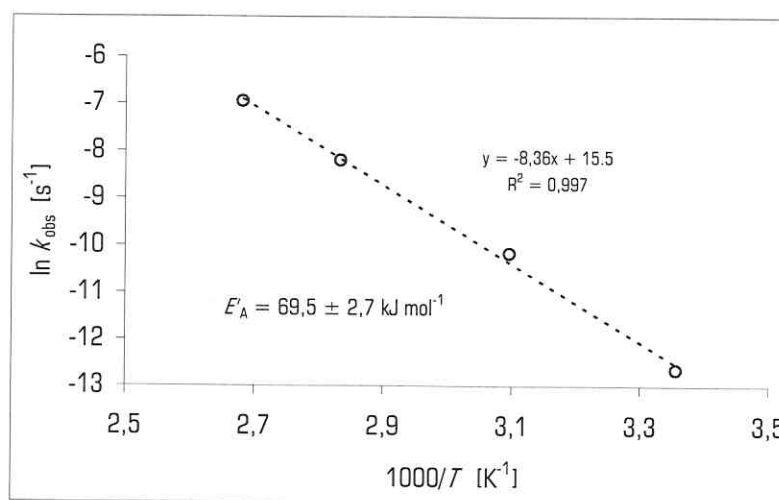
Im Allgemeinen kann die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Gesetz von Arrhenius als Aktivierungsenergie  $E_A$  beziffert werden ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ):

$$E_A = R \cdot d(\ln k_{\text{obs}}) / d(1/T) \quad (4.2-1)$$

Bei Reaktionen in heterogenen Systemen bestimmt die Temperatur nicht nur die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$ , sondern auch im unterschiedlichen Maß die Gleichgewichtspunkte der Sorption sowie die Stofftransportgeschwindigkeiten, wodurch Abweichungen vom Arrhenius-Gesetz möglich sind. Dennoch kann für heterogene Reaktionen in einem bestimmten Temperaturfenster oft eine formale Aktivierungsenergie  $E'_A$  berechnet werden. Wie von Mackenzie et al. (2005a) beschrieben, wurden in Anwesenheit von partikulärer Aktivkohle ( $c_{\text{AK}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1,0 \text{ mm}$ ) die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  der TeCA-Hydrolyse ( $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) im Temperaturbereich von 25 bis  $100^\circ\text{C}$  und bei einem pH-Wert von 7 ermittelt (0,1 M Phosphatpuffer; pH-Wert bei  $25^\circ\text{C}$  gemessen; Messungen der Chloridkonzentrationen). Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2-2 und Abb. 4.2-3 dargestellt.

**Tab. 4.2-2:** Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ) und beobachtete Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{obs}}$ ) der Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Gegenwart von Aktivkohle bei unterschiedlichen Temperaturen und pH = 7 (0,1 M Phosphatpuffer;  $c_{\text{AK}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1,0 \text{ mm}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ )

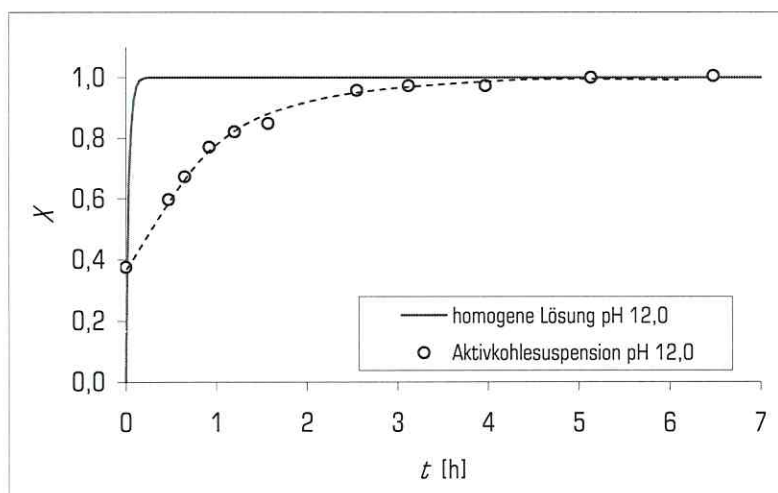
| $T$ [°C] | $\tau_{1/2}$ [h] | $k_{\text{obs}}$ [ $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ] |
|----------|------------------|-----------------------------------------------|
| 25       | 60               | 3.2                                           |
| 50       | 5                | 39                                            |
| 65       | 1.9              | 100                                           |
| 80       | 0.7              | 280                                           |
| 100      | 0.2              | 960                                           |



**Abb. 4.2-3:** Die formale Aktivierungsenergie  $E_A'$  der Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Gegenwart von Aktivkohle bei einem pH-Wert von 7 (0,1 M Phosphatpuffer;  $c_{\text{AK}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1,0 \text{ mm}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ )

Für die Hydrolyse von TeCA in einer homogenen Lösung ermittelten Joens et al. (1995) eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 95,0 \pm 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (0,1 M Phosphatpuffer; pH = 7 bei 25°C). In der Aktivkohlesuspension beträgt die formale Aktivierungsenergie  $E_A' (\pm 2\sigma) = 69,5 \pm 2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abb. 4.2-3). Unter der Annahme, dass der direkte Vergleich der Aktivierungsenergien von beiden Reaktionssystemen zulässig ist, scheint die Aktivkohle die Aktivierungsenergie verringert zu haben. Mackenzie et al. (2005b) zeigten, dass mögliche Verunreinigungen der Aktivkohle, wie reduzierende Metalle (z.B. Fe), als aktive Komponenten in der TeCA-Hydrolyse ausscheiden. Es wäre also möglich, dass die Aktivkohle selbst in das Reaktionsgeschehen eingreift und einen anderen Reaktionsmechanismus eröffnet.

Wie in Abb. 4.2-4 am Beispiel eines Batchversuches mit  $\text{pH} = 12,0$  dargestellt ist, wird die Reaktion bei höheren  $\text{pH}$ -Werten ( $\text{pH} > 11$ ) durch Aktivkohle verzögert. Grund für die Reaktionshemmung dürften die mit der heterogenen Reaktion verbundenen Transportprozesse sein. Der in die Abbildung eingefügte berechnete Reaktionsverlauf zeigt, dass in homogener Lösung die Hydrolyse bei sehr hohen  $\text{pH}$ -Werten extrem schnell wird (z.B.  $\tau_{1/2} = 87 \text{ s}$  bei  $\text{pH} = 12$ ). Will man den Vorteil der Aktivkohle in einem technischen Verfahren optimal ausnutzen, sollte die Hydrolyse bei leicht alkalischen  $\text{pH}$ -Werten zwischen 8 und 9 durchgeführt werden, was auch aus ökonomischer Sicht sinnvoll erscheint.



**Abb. 4.2-4:** Gegenüberstellung des Hydrolyseverlaufs von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Gegenwart von gekörnter Aktivkohle bei  $\text{pH} = 12,0$  nach 24 h Voradsorption ( $10 \text{ mM NaOH}$ ;  $c_{\text{AK}} = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) und des berechneten Reaktionsverlaufs der Hydrolyse in einer homogenen Lösung bei  $\text{pH} = 12,0$  ( $k_h = 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

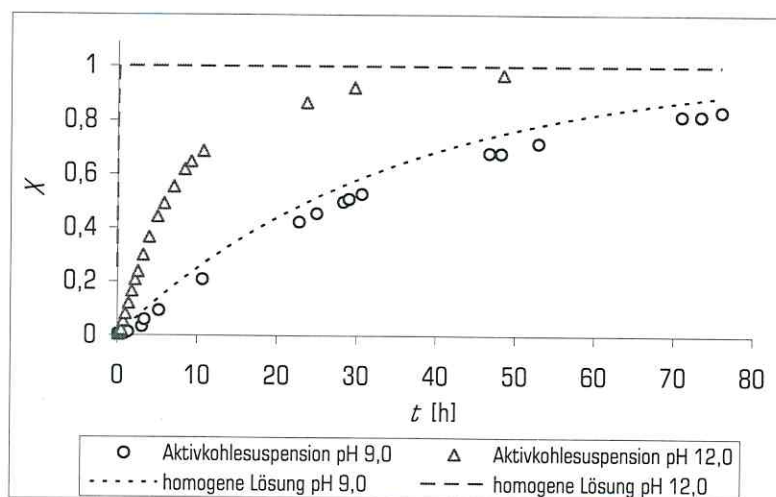
Wie in den Abbildungen 4.2-2 und 4.2-4 zu sehen ist, wurden bereits vor der Alkalisierung signifikante Mengen Chlorid nachgewiesen (Alkalisierung;  $t = 0$ ). Obwohl die Voradsorption im sauren Milieu ( $1 \text{ mM HNO}_3$ ) durchgeführt wurde, entsprachen die freigesetzten Chloridmengen Umsatzgraden des TeCA von 3...38 %. In einem Vergleichsversuch mit ebenfalls saurer homogener Lösung ( $1 \text{ mM HNO}_3$ ) konnte keines der Reaktionsprodukte TCE oder Chlorid nachgewiesen werden. Zur Klärung der Herkunft des Chlorids in der Aktivkohlesuspension wurde die Ursprungsbeladung der Aktivkohle mit Chlorid bestimmt. Weder nach einer alkalischen ( $1 \text{ M NaOH}$ ) noch nach einer sauren ( $1 \text{ M Ameisensäure}$ ) Wäsche der originären Aktivkohle ( $c_{\text{AK}} = 50 \text{ g L}^{-1}$ ) konnte im Filtrat des Überstandes argentometrisch Chlorid nachgewiesen werden. Die Ursprungsbeladung der Aktivkohle mit Chlorid ist demnach vernachlässigbar klein. Ein weiteres Indiz darauf, dass in der sauren Aktivkohlesuspension TeCA dechloriert wurde, ist, dass nach einer analogen Voradsorption im Extrakt der Aktivkohle eine signifikante Menge TCE gefunden



wurde, die allerdings nicht quantifiziert wurde. Somit verdichten sich die Hinweise, dass die Dehydrochlorierung von TeCA an reaktiven Oberflächenstellen der Aktivkohle ohne Beteiligung von Hydroxidionen ("katalytische Neutralreaktion") ablaufen kann.

#### 4.2.1.3 Dehydrochlorierung nach Beladung der Aktivkohle in Grundwasser

Grundwasserinhaltsstoffe könnten die Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle in der Weise modifizieren, dass die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt wird. Aus diesem Grunde wurde die Aktivkohle mit Greppiner Grundwasser in Kontakt gebracht (CKW-Zusammensetzung des Grundwasser in Tab. 2.3-1). Die Aktivkohle ( $d_p = 0,5 \dots 1,0$  mm) wurde in Grundwasser suspendiert ( $c_{AK} = 0,4$  g L<sup>-1</sup>) und über eine Zeitdauer von 22 h mit den hydrophoben Grundwasserkontaminanten wie TeCA beladen. Ein möglicher Hydrolyseanteil vor Reaktionsstart (Alkalisierung) konnte wegen des hohen "Chloridsockels" im Grundwasser nicht nachgewiesen werden. Die so behandelte Aktivkohle wurde vom Grundwasser abgetrennt, mehrfach gewaschen und zur Reaktion in dest. Wasser resuspendiert ( $c_{AK} = 2,5$  g L<sup>-1</sup>). Abb. 4.2-5 zeigt den Reaktionsverlauf für zwei Hydrolysereaktionen bei pH = 9,0 (0,1 M NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und pH = 12,0 (0,01 N NaOH), verfolgt durch Bestimmung der Chloridkonzentration.



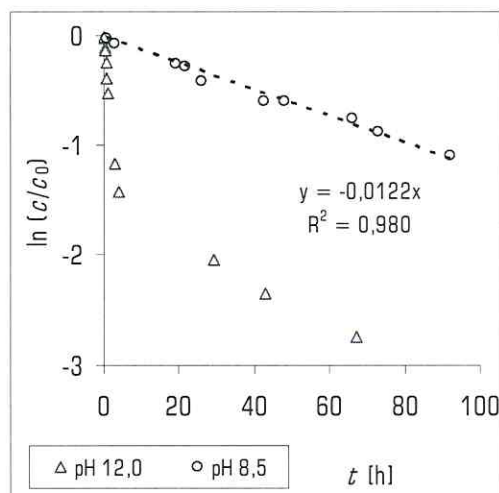
**Abb. 4.2-5:** Vergleich der Reaktionsverläufe für 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen bei pH = 9,0 (0,1 M NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und pH = 12,0 (0,01 N NaOH) ( $c_{AK} = 2,5$  g L<sup>-1</sup>;  $d_p = 0,5 \dots 1$  mm) nach 22 h Voradsorption in Greppiner Grundwasser ( $c_{AK} = 0,4$  g L<sup>-1</sup>) mit den berechneten Verläufen der Hydrolyse in homogener Lösung bei pH = 9,0 und pH = 12,0 ( $k_g = 0,8$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

Sowohl bei pH = 9,0 als auch bei pH = 12,0 kann die Reaktionskinetik annähernd mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ausgedrückt werden. Die Reaktion in der Aktivkohlesuspension

ist nach 22 h Voradsorption in Grundwasser bei  $\text{pH} = 9,0$  anhand ihrer formalen Geschwindigkeitskonstante von  $k_g = 0,68 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  kaum langsamer als die Reaktion in einer homogenen Lösung mit gleichem pH-Wert ( $k_g = 0,80 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Allerdings konnte der im entionisierten Wasser auftretende katalytische Effekt nach Kontakt der Aktivkohle mit originalem Grundwasser nicht beobachtet werden.

Durch den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten in den unterschiedlich stark alkalisierten Suspensionsansätzen kann auf den Einfluss von Transportprozessen geschlossen werden. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung als  $k_{\text{obs}} = dc/(c \cdot dt)$  im Ansatz mit  $\text{pH} = 12$  ( $k_{\text{obs}} = 0,54 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) ist nur um den Faktor 8 größer als im Ansatz mit  $\text{pH} = 9$  ( $k_{\text{obs}} = 0,68 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Die Konzentration der Hydroxidionen ist jedoch bei  $\text{pH} = 12$  um drei Größenordnungen höher als bei einem pH-Wert von 9. Das spricht dafür, dass bei steigendem pH-Wert und damit schnellerer Hydrolyse Transportprozesse die effektive Reaktionsgeschwindigkeit immer stärker limitieren.

Um den Einfluss der Beladungsdauer auf die Reaktionsgeschwindigkeit einschätzen zu können, sollte eine Voradsorption über die Dauer von 37 Tagen einen möglichst intensiven Kontakt der gesamten äußeren wie inneren Oberfläche der Aktivkohle mit den Grundwasserinhaltsstoffen gewährleisten. Dennoch war in der Aktivkohlesuspension die anschließende Hydrolyse bei einem pH-Wert von 8,5 sogar geringfügig schneller ( $k_g = 1,1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Abb. 4.2-6) schneller als in einer homogenen Lösung mit gleichem pH-Wert. Das bedeutet, dass auch nach langer Beladung der Aktivkohle in Grundwasser die Reaktionsgeschwindigkeit in der Aktivkohlesuspension bei  $\text{pH} < 9$  größer ist als in einer homogenen Lösung mit gleichem pH-Wert. Wenn die Reaktion bei pH 12 durchgeführt wurde, bewirkte



**Abb. 4.2-6:** Reaktionsverläufe für 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen bei  $\text{pH} = 8,5$  ( $0,1 \text{ M NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und  $\text{pH} = 12,0$  ( $0,01 \text{ N NaOH}$ ) ( $c_{\text{AK}} = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ) nach 37 d Voradsorption in Greppiner Grundwasser ( $c_{\text{AK}} = 1,25 \text{ g L}^{-1}$ )

die lange Voradsorption im Vergleich zur kurzen Voradsorption von 22 h zur Reaktionsbeginn ebenfalls keine relevante Herabsetzung der effektiven Hydrolysegeschwindigkeit. Wie aber in Abb. 4.2-6 sichtbar, hemmen nach langer Voradsorption Transporteffekte im Porensystem die Reaktion bei pH 12 ab einem Umsatzgrad von ca. 80 % stärker als bei geringeren Umsatzgraden und damit höherer Beladung der Aktivkohle.

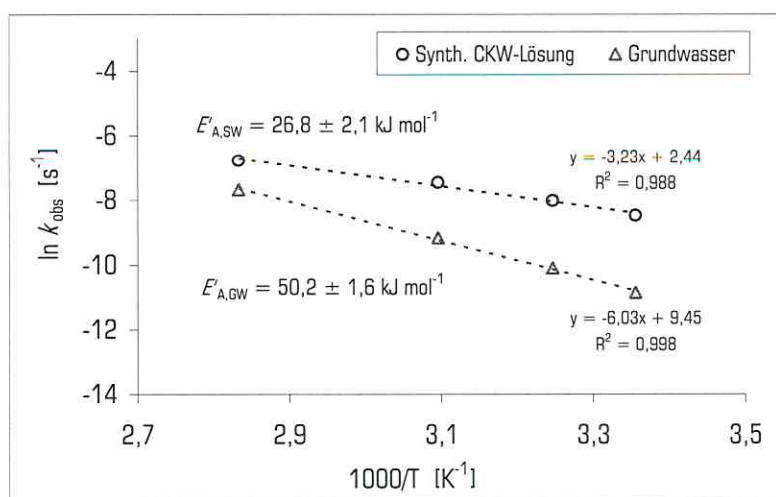
Nach den Abbildungen 4.2-5 und 4.2-6 führt der Kontakt der Aktivkohle mit dem Grundwasser zur Einbuße der anfänglich schnellen Reaktionsphase, wie sie nach der Voradsorption in synthetischen Lösungen gefunden und einer katalytischen Wirkung der Aktivkohle zugeschrieben wurde. Die Grundwasserinhaltsstoffe scheinen die katalytische Aktivität der Aktivkohle nachhaltig zu unterdrücken. Dies spiegelt sich nach Mackenzie et al. (2005a) in alkalischen Aktivkohlesuspensionen als eine durch das Grundwasser erhöhte formale Aktivierungsenergie  $E_A'$  wider. Wie von den Autoren geschildert, wurden in einem Temperaturbereich von 25 bis 80°C die Reaktionsgeschwindigkeiten der TeCA-Hydrolyse nach Voradsorption der CKW in einer synthetischen CKW-Lösung (20 mg L<sup>-1</sup> cis-DCE; 30 mg L<sup>-1</sup> TCE; 20 mg L<sup>-1</sup> PCE und 100 mg L<sup>-1</sup> TeCA) und in Greppiner Grundwasser gemessen. Die Voradsorption an 500 mg Aktivkohle erfolgte über 18 h in jeweils 1 L der synthetischen CKW-Lösung und Grundwasser. Nach Alkalisierung der abgetrennten, gewaschenen und resuspendierten Aktivkohle mit NaOH auf pH = 11,0 (pH-Wert bei  $T = 25^\circ\text{C}$  gemessen) wurden die Aktivkohlesuspensionen temperiert und die Chloridbildung verfolgt.

**Tab. 4.2-3:** Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ) und beobachtete Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{obs}}$ ) der Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen nach Voradsorption in synthetischer CKW-Lösung (SW) und Greppiner Grundwasser (GW) bei unterschiedlichen Temperaturen und pH = 11,0 ( $c_{\text{AK}} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1,0 \text{ mm}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ )

| $T$ [°C] | $\tau_{1/2,\text{SW}}$ [h] | $\tau_{1/2,\text{GW}}$ [h] | $k_{\text{obs,SW}}$ [ $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ] | $k_{\text{obs,GW}}$ [ $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ] |
|----------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 25       | 55                         | 600                        | 2,1                                              | 0,19                                             |
| 35       | 35                         | 280                        | 3,3                                              | 0,41                                             |
| 50       | 20                         | 110                        | 5,8                                              | 1,1                                              |
| 80       | 10                         | 25                         | 12                                               | 4,6                                              |

In Tab. 4.2-3 ist angegeben, dass die Hydrolysereaktion bei einer Temperatur von 25°C nach dem Kontakt der Aktivkohle mit Grundwasser um den Faktor 11 langsamer ist als nach der Beladung der Aktivkohle in der synthetischen CKW-Lösung. Die formale Aktivierungsenergie für die TeCA-Hydrolyse erscheint in der synthetischen CKW-Lösung bei pH = 11 (Abb. 4.2-7) erheblich kleiner zu sein als bei pH = 7 (Abb. 4.2-4). Dies kann als Indiz für unterschiedliche Reaktionsmechanismen gedeutet werden. So weist die im neutralen Medium höhere formale Aktivierungsenergie auf die Dominanz des Wassers als Reaktionspartner hin (langsame Neutralreaktion). Bei höheren pH-Werten scheint die schnelle Dehydrochlorierung mittels Hydroxidionen zu überwiegen, wobei die Neutralreaktion keinen signifikanten Beitrag zur Gesamtreaktion leistet.





**Abb. 4.2-7:** Die formale Aktivierungsenergien  $E'_A$  der Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen nach Voradsorption in synthetischer CKW-Lösung (SW) und Greppiner Grundwasser (GW) bei unterschiedlichen Temperaturen und pH = 11,0 ( $c_{AK} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1,0 \text{ mm}$ ;  $c_{0,TeCA} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ )

Nach Abb. 4.2-7 ist die formale Aktivierungsenergie nach Beladung der Aktivkohle im Grundwasser ( $E'_{A,GW} (\pm 2\sigma) = 50,2 \pm 1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) deutlich größer als nach der Beladung der Aktivkohle in der synthetischen CKW-Lösung ( $E'_{A,SW} (\pm 2\sigma) = 26,8 \pm 2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), was ein weiterer Anhaltspunkt dafür ist, dass unbekannte Grundwasserinhaltsstoffe die Oberfläche der Aktivkohle so modifizieren, dass die Reaktivität des TeCA verringert wird.

#### 4.2.1.4 Reaktivität von adsorbiertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan

Hinsichtlich der technischen Anwendbarkeit der Hydrolysereaktion in Gegenwart von Aktivkohle ist es wichtig zu wissen, ob der sorbierte Anteil des TeCA der Dehydrochlorierung zugänglich ist. Das ist nicht selbstverständlich, denn die hydrophilen Hydroxidionen müssten in das hydrophobe Porensystem der Aktivkohle eindringen. Wenn das TeCA durch Sorption vor den Hydroxidionen geschützt ist, kann nur der frei gelöste Teil des TeCA reagieren. Durch die große Sorptionsneigung des TeCA ist bei einer ausreichenden Menge Aktivkohle der frei gelöste Anteil im Vergleich zur sorbierten Menge sehr klein ( $\log K_D = 4,5$ ). Die Hydrolyse könnte nur so schnell wie die Desorption sein.

Eine Möglichkeit zur Messung der Desorptionskinetik ist das Ausblasen von TeCA aus einer gut durchmischten Aktivkohlesuspension durch Spülung der Suspension mit Inertgas. Durch Analyse des Spülgases können die desorbierten Stoffmengen quantifiziert und die Desorptionskinetik verfolgt werden. Die Desorptionskinetik kann dann mit der Reaktionskinetik in einer Aktivkohlesuspension verglichen werden.

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner oder gleich der Desorptionsgeschwindigkeit, so kann davon ausgegangen werden, dass in einer Aktivkohlesuspension nur der frei gelöste Anteil des TeCA der Hydrolyse-reaktion zur Verfügung steht. Wenn die Reaktion schneller als die Desorption ist, dann muss der adsorbierte TeCA-Anteil den Hydroxidionen zugänglich sein.

Für eine sinnvolle Messung der Desorptionskinetik ist es notwendig, dass die Überführung des TeCA von der Wasser- in die Gasphase (Strippung) schneller ist als die Desorption selbst. Ansonsten wird die Desorption durch die langsame Strippung limitiert. Bei einer angenommenen maximalen Strippeffizienz (sofortige Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Wasser- und Gasphase) kann die Halbwertszeit einer Verbindung in Wasser nach Gl. 4.2-2 berechnet werden.

$$\tau_{1/2, \text{Stripp}} = (0,69 \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}) / (K_{\text{H}} \cdot \dot{V}_{\text{Gas}}) \quad (4.2-2)$$

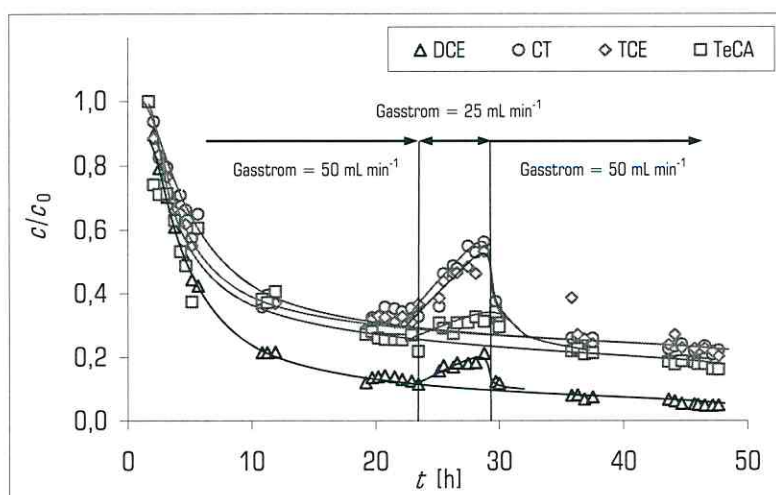
Bei gleichem Strippgastrom ( $\dot{V}_{\text{Gas}}$ ) und Wasservolumen ( $V_{\text{H}_2\text{O}}$ ) fällt die Halbwertszeit einer Verbindung im Wasser proportional zum Ansteigen ihres Henrykoeffizienten ( $\tau_{1/2} \sim K_{\text{H}}^{-1}$ ). So wäre die formale Halbwertszeit von TeCA um den Faktor  $K_{\text{H, TCE}} / K_{\text{H, TeCA}} = 30$  länger als die des TCE.

Durch Variation des Gasstromes lässt sich die Strippeffizienz überprüfen. Das Strippen ist dann effizient, wenn bei einer Verringerung des Gasstromes die Konzentration in der Gasphase im gleichen Verhältnis ansteigt. Steigt die Konzentration des Stoffes bei Verringerung des Gasstromes nicht proportional an, dann ist der Konzentrationsgradient der Verbindung zwischen Aktivkohle und wässriger Phase nicht maximal und die Triebkraft zur Desorption geringer. In diesem Fall wäre die Strippung ineffizient.

Zur Untersuchung der Strippeffizienz verschiedener CKW aus einer Aktivkohlesuspension wurde partikuläre Aktivkohle ( $m_{\text{AK}} = 300 \text{ mg}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ) mit einer CKW-Beladung von nominell 30 Ma-% 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA), 20 Ma-% cis-Dichlorethen (DCE) und je 10 Ma-% Trichlorethen (TCE) und Tetrachlormethan (CT) beladen (Methode in Kap. 3.4.2). Die Aktivkohle wurde in verdünnter  $\text{HNO}_3$  suspendiert ( $\text{pH} = 3$ ) und die Suspension mit Stickstoff durchströmt. Nach 25 h wurde der Gasstrom von 50 auf  $25 \text{ mL min}^{-1}$  halbiert und ca. 5 h beibehalten, bevor er wieder auf  $50 \text{ mL min}^{-1}$  zurück gestellt wurde. Abb. 4.2-8 zeigt den Verlauf der auf den Zeitpunkt der Ursprungsbeladung ( $t = 0$ ) bezogenen relativen Konzentrationen der CKW in der Gasphase.

Die Konzentration des gasförmigen DCE stieg bei der Halbierung des Gasstromes um den Faktor 2,0 an. Die Strippeffizienz von DCE erreichte somit das theoretische Maximum. Auch die Strippung von TCE und CT ist mit einer Steigerung der Konzentrationen im Strippgas um den Faktor 1,9 noch effizient genug, so dass die Strippung die Desorptionsgeschwindigkeit nicht wesentlich begrenzt. Die TeCA-Konzentration im

Strippgas stieg bei Halbierung des Gasstromes nur um den Faktor 1,4 an, was als Zeichen für uneffiziente Strippung gedeutet wird. Unklar ist, warum, wie in Abb. 4.2-8 gezeigt, die Erhöhung der Gasphasenkonzentration der CKW mehrere Stunden benötigte und nicht, wie erwartet, schnell erfolgte.



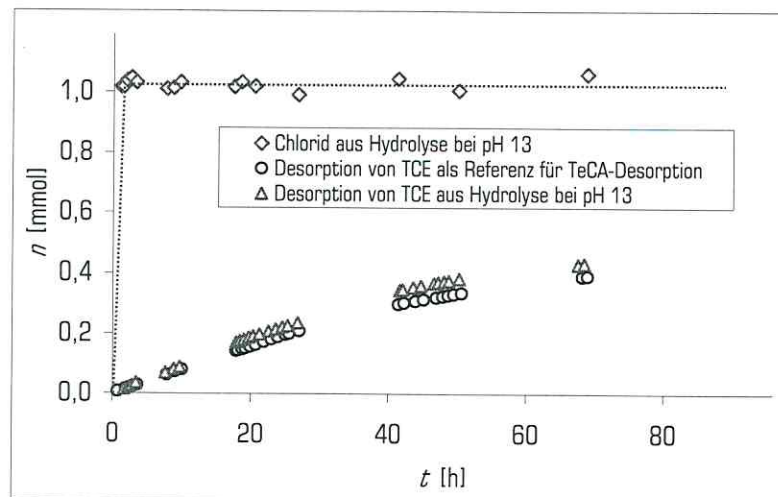
**Abb. 4.2-8:** CKW-Strippung aus einer Aktivkohlesuspension mit Änderung des Strippgasstromes ( $m_{AK} = 300 \text{ mg}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ;  $V_{H_2O} = 15 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $\dot{V}_{N_2} = 25 \text{ oder } 50 \text{ mL min}^{-1}$ )

Die Strippung von TCE und CT ist weniger effizient als die Strippung des DCE, obwohl TCE und CT deutlich flüchtiger sind als DCE (DCE:  $K_H = 0,14$ ; TCE:  $K_H = 0,3$ ; CT:  $K_H = 0,3$ ). Grund dafür sind die unterschiedlichen Sorptionskoeffizienten der Substanzen. Der Sorptionskoeffizient des DCE ist vergleichsweise klein, so dass bei einer Erhöhung der Konzentration im Wasser das Sorptionsgleichgewicht weniger auf die Seite der Aktivkohle verschoben wird als bei TCE und CT mit den höheren Sorptionskoeffizienten (DCE:  $\log K_D = 3,5$ ; TCE:  $\log K_D = 4,6$ ; CT:  $\log K_D \approx 5$ ). Die fast identischen Konzentrationsverläufe des TCE und CT weisen darauf hin, dass die Desorptionskinetiken stark vom Sorptionskoeffizienten abhängen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Desorptionskinetiken zweier Substanzen mit ähnlichen Sorptionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung liegen. Dies ermöglicht, die verlässlich messbare Desorptionskinetik des TCE heranzuziehen, um die Desorptionskinetik des TeCA zu simulieren. Auf diese Weise können Hydrolysekinetik und Desorptionskinetik auch des TeCA miteinander verglichen werden. Abb. 4.2-9 zeigt die Hydrolysekinetik anhand der Chloridfreisetzung und die Desorption des gebildeten TCE anhand der TCE-Konzentration im Strippgas, nachdem gekörnte Aktivkohle ( $m_{AK} = 1,0 \text{ g}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ) mit TeCA vorbeladen (nominell 20 Ma-%) und die Aktivkohlesuspension alkalisiert wurde (0,1 N NaOH). Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, dass mehr als 98 % des TeCA an der Aktivkohle sorbiert vorlagen (Methode in Kap. 3.6.2). Die Hydrolyse in der Flüssigphase sollte bei



pH = 13 ( $\tau_{1/2} \approx 9$  s) sicher schneller sein als die Desorption. Nach der Beladung einer analogen Charge Aktivkohle mit nominell 20 Ma-% TCE wurde durch Strippung des TCE aus der Aktivkohlesuspension die Desorptionskinetik des TeCA simuliert und ebenfalls in Abb. 4.2-9 eingetragen (Referenz).



**Abb. 4.2-9:** Vergleich der Hydrolyse- und Desorptionskinetik von sorbiertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen ( $m_{AK} = 1,0$  g;  $d_p = 1 \dots 1,6$  mm; nominelle Beladung der Aktivkohle im Hydrolyseansatz: 20 Ma-% TeCA; im Referenzansatz für Desorption: 20 Ma-% TCE; Strippung bei pH = 13:  $V_{H_2O} = 20$  mL; 0,1 M NaOH;  $\dot{V}_{N_2} = 50$  mL min<sup>-1</sup>)

Anhand des Desorptionsverlaufs von TCE im Referenzansatz kann der TeCA-Desorption eine Halbwertszeit von ca. 70 h zugeordnet werden (Abb. 4.2-9). Im Hydrolyseansatz konnte gestripptes TeCA nur im Spurenbereich nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur vernachlässigbaren TeCA-Desorption erfolgte im Hydrolyseansatz die Freisetzung des Chlorids schnell. Bereits nach dem ersten Messpunkt bei  $t = 1$  h wurde kein weiteres Chlorid mehr freigesetzt. Die Dehydrochlorierung des adsorbierten TeCA erfolgte mit einer Halbwertszeit im Minutenbereich. Die Hydrolysereaktion verläuft also sehr viel schneller als die Desorption des TeCA von der Aktivkohle in die Wasserphase. Dieser Befund ist nur dadurch zu erklären, dass das TeCA im Porenvolumen der Aktivkohle dechloriert worden sein muss.

Für transportgesteuerte Reaktionen sind bei Partikeldurchmesser von 1 bis 1,6 mm die Diffusionswege der Reaktanden im Porengefüge der Aktivkohle verhältnismäßig lang. Dennoch muss das hydrophobe TeCA im hydrophoben Porensystem der Aktivkohle für die hydrophilen Hydroxidionen aus der Wasserphase leicht erreichbar sein. Die Aktivkohle wurde vor Reaktionsbeginn mit ca. 20 Ma-% TeCA beladen. Dieser Beladung entspricht einer Gesamtporenfüllung von ca. 25 Vol-% bzw. einer stärkeren Füllung der sorptionsrelevanten Mikroporen von ca. 50 Vol-%. Bei diesem Beladungsgrad liegt das TeCA in den

Mikroporen höchstwahrscheinlich als Phase vor. Da das Reaktionsprodukt TCE nur stark zeitverzögert von der Aktivkohle desorbiert, bleiben die Poren im Reaktionsverlauf mit CKW als Phase gefüllt. Dennoch bleibt die Dehydrochlorierung des TeCA schnell, so dass die folgende Frage offen bleibt: Wie kann man einen katalytischen Effekt der Aktivkohle bei einem erheblichen Anteil Porenfüllung mit CKW, wie nach Vorbeladung der Aktivkohle mit 27 Ma-% TCE (vgl. Kap. 4.2.1.2), verstehen? Wie kommen TeCA, Aktivkohle und Hydroxidionen miteinander in Kontakt, dass Aktivkohle als Katalysator wirken kann? Auch wenn diese Frage nicht schlüssig beantwortet werden kann, sollte die hohe Reaktivität des sorbiert vorliegenden TeCA für die effiziente Regeneration einer mit TeCA beladenen Aktivkohle genutzt werden.

#### 4.2.2 Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Festbettreaktor

Mit Hilfe von Säulenversuchen wurde die TeCA-Hydrolyse im Festbettreaktor im Labormaßstab untersucht (Versuchsmethode in Kap. 3.6.3). Durch die Retardierung von TeCA an einem sorptionsaktiven Material wie Aktivkohle lassen sich im Festbettreaktor dramatisch längere Verweilzeiten als im gleichen Volumen Flüssigkeit eines ungefüllten Rohrreaktors erreichen (vgl. Gl. 2.3-3). Die mit TeCA beladene Aktivkohle kann in einem Säulenreaktor in zwei unterschiedlichen Betriebsweisen regeneriert werden:

1. Die *kontinuierliche* Regeneration der Aktivkohle erfolgt durch Alkalisierung des Grundwassers vor Reaktoreintritt.
2. Bei der *diskontinuierlichen* Betriebsweise wird der Reaktor in abwechselnden Phasen mit Grundwasser oder Base durchströmt, wodurch Grundwasser und Base räumlich getrennt bleiben.

Durch die räumliche Trennung von Grundwasser und Base kann der pH-Wert im Säulenbett effizient angehoben werden und durch einen hohen, einstellbaren pH-Wert die Hydrolyse drastisch beschleunigt werden. Der Vorteil der kontinuierlichen Verfahrensweise ist der geringe apparate-technische Aufwand, wenn lediglich eine Einrichtung zur Dosierung der Base benötigt wird. Dieser Vorteil wird gemindert, wenn bei Basenüberschuss eine nachgeschaltete Säuredosierung zur Neutralisation des behandelten Wassers benötigt wird oder Präzipitate abgefiltert werden müssen.

##### 4.2.2.1 Kontinuierlich betriebene Dehydrochlorierung

Die Reinigungseffizienz eines kontinuierlich betriebenen Festbettreaktors wird am besten im stationären Zustand betrachtet. Stationärer Zustand heisst, es herrschen konstante lokale Beladungsgrade der Aktivkohle. Am schnellsten wird der stationäre Zustand durch Vorbeladung der Aktivkohle und an-

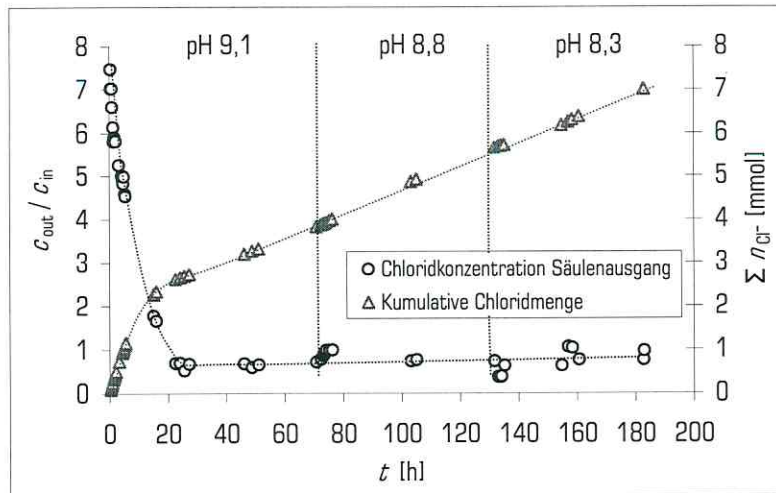
schließende Zuschaltung des alkalischen Eluenten erhalten. Während der Sorptionsphase sollte Hydrolyse vermieden werden, da ansonsten die Beladungsgeschwindigkeit durch den TeCA-Verbrauch der Reaktion verringert würde.

Zur Minimierung der Sorptionsphase erfolgte die Beladung einer Charge Aktivkohle ( $m_{AK} = 1,3 \text{ g}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ) in der Säule mit einer neutralen TeCA-Lösung ( $\text{pH} = 7$ ;  $c_{0, \text{TeCA}} = 1,19 \text{ mM}$ ;  $\dot{V} = 0,52 \text{ mL min}^{-1}$ ). Bei einer Gesamtbeladung der Aktivkohle von 31 Ma-% durchbrachen nach 64 h Beladungsdauer 7 % des zugeführten TeCA die Aktivkohleschüttung. Der pH-Wert fiel von  $\text{pH} = 7,2$  am Zulauf auf  $\text{pH} 3,7$  am Ablauf. Somit wurden innerhalb der Säule  $0,20 \text{ mM}$  messbare Hydroniumionen gebildet. Der Freisetzung von  $0,25 \text{ mM Cl}^-$  im Aktivkohlebett entspricht ein Umsatz von 21 % des zugeführten TeCA. Da ausser der TeCA-Hydrolyse eine weitere Chloridquelle ausgeschlossen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das TeCA ohne relevante Zufuhr von Hydroxidionen im Aktivkohlebett dechloriert wurde ( $c_{\text{OH}^-} \leq 10^{-4} \text{ mM}$ ). Das ist ein weiterer Hinweis auf eine relevante Dechlorierung von TeCA im heterogenen Reaktionssystem ohne Beteiligung von Hydroxidionen (katalytische Neutralreaktion).

Zur Erstellung einer Stoffbilanz im kontinuierlich betriebenen Säulenreaktor wurde die mit 31 Ma-% TeCA vorbeladene Aktivkohlecharge ( $m_{AK} = 1,3 \text{ g}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ) mit einer alkalisierten TeCA-Lösung durchströmt. Zur Herstellung des Elutionsmittels wurde eine TeCA-Lösung ( $\dot{V} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $c_{\text{TeCA}} = 400 \text{ mg L}^{-1}$ ) kurz vor dem Säuleneingang in einer Mischkammer kontinuierlich mit Pufferlösung vermischt ( $\dot{V} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mM NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{pH} = 9,1$ ), d.h. die TeCA-Konzentration am Säulenzulauf betrug  $c_{\text{in}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ . Als Ergebnis sank die TeCA-Beladung der Aktivkohle innerhalb von 20 h von 31 Ma-% auf 17 Ma-% (Abb. 4.2-10).

Das "überschüssige" TeCA wurde bei moderaten pH-Werten schnell hydrolysiert. Danach stellten sich stationäre Bedingungen ein. Die auflaufende Beladung der Aktivkohle mit TCE stört die Hydrolysereaktion offensichtlich nicht (geschätzte TCE-Beladung im stationären Zustand: ca. 25 Ma-%). Innerhalb der ersten schnellen Phase war der pH-Wert am Säulenauflauf trotz Pufferung des Eluenten auf  $\text{pH} = 7$  abgesunken. In den ersten 16 h wurden etwas mehr als  $2,4 \text{ mmol}$  Hydroxidionen zugeführt und  $2,3 \text{ mmol}$  TeCA umgesetzt. Durch die unzureichende Pufferkapazität des Elutionsmittels wurde die erreichte Reaktionsgeschwindigkeit durch die verfügbare Menge an Hydroxidionen limitiert.





**Abb. 4.2-10:** Die kumulative Chloridfreisetzung und die relative Chloridkonzentration am Ausgang einer Aktivkohlesäule ( $m_{AK} = 1,3 \text{ g}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ), nachdem die Aktivkohle mit 31 Ma-% 1,1,2,2-Tetrachlorethan vorbeladen wurde. Die Hydrolyse erfolgte kontinuierlich durch Zuführung eines 1:1-Gemisches aus TeCA-Lösung ( $\dot{V} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $c_{TeCA} = 400 \text{ mg L}^{-1}$ ) und einer Pufferlösung ( $\dot{V} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mM NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{pH} = 9,1$ ). Die Pufferlösung wurde mit  $\text{HNO}_3$  nach 72 h auf  $\text{pH} = 8,8$  und nach 132 h auf  $\text{pH} = 8,3$  angesäuert.

Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es wichtig, die Hydrolyse bezüglich ihres Alkaliverbrauches zu optimieren. Ziel ist es, den notwendigen TeCA-Umsatzgrad mit einem möglichst geringen Einsatz von Base zu erhalten. Wie in Abb. 4.2-10 dargestellt, wird der nahezu vollständige Umsatz beibehalten, wenn der pH-Wert von  $\text{pH} = 9,1$  schrittweise auf  $\text{pH} = 8,8$  und  $\text{pH} = 8,3$  reduziert wird. Mit der Effizienz eines Rohrreaktors  $k'$  als

$$k' = \ln \frac{c_{in}}{c_{out}} \cdot \frac{\dot{V}}{V_R} \quad (4.2.3)$$

kann die Leistungsfähigkeit verschiedener Reaktoren und Reaktorbetriebsweisen miteinander verglichen werden. Zum Vergleich der Effizienz der Aktivkohlesäule  $k'_{AK}$  mit der eines (leeren) Strömungsrohres  $k'_{H_2O}$  als  $k'_{AK} / k'_{H_2O}$  wird angenommen, dass beide Reaktoren das gleiche Volumen beinhalten, mit gleichen Eluentströmen beschickt werden und in beiden Reaktoren der gleiche pH-Wert herrscht. Legt man für die Aktivkohlesäule bei  $\text{pH} = 8,3$  einen TeCA-Umsatz von 99 % zugrunde, ist die Aktivkohlesäule mehr als 10.000 mal effizienter als das leere Strömungsrohr ( $V_R = 2,32 \text{ cm}^3$ ;  $\dot{V}_{ges} = 0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $\tau_{H_2O} = 280 \text{ s}$ ;  $k_B = 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,3$ ;  $X = 0,04 \text{ \%}$ ). Für die kontinuierliche Hydrolyse von TeCA

wird damit die These bestätigt, dass durch Sorption einer reaktiven Substanz an Aktivkohle die Reaktoreffizienz drastisch steigen kann.

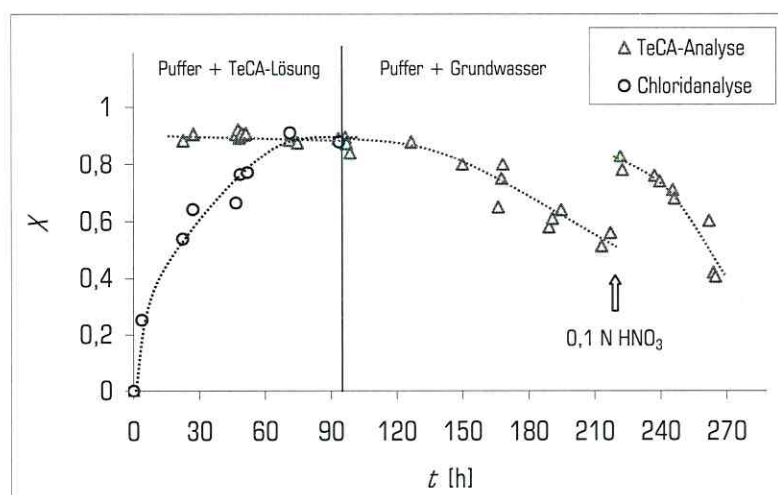
#### 4.2.2.2 Einfluss von Grundwasser auf die kontinuierliche Dehydrochlorierung

Ziel der Experimente war die Entwicklung einer robusten Methode, die innerhalb eines Feldversuches erprobt werden konnte. Im Folgenden wird der Einfluss von realem Greppiner Grundwassers auf die kontinuierlich betriebene TeCA-Hydrolyse im Säulenversuch beschrieben. Ein Nachteil der kontinuierlichen Betriebsweise ist, dass zur Alkalisierung des Grundwassers die Pufferkapazität des Grundwassers überwunden werden muss. Das Greppiner Grundwasser kann im Bereich  $\text{pH} = 7 \dots 9$  eine  $\text{OH}^-$ -Konzentration von  $4 \dots 4,5 \text{ mM}$  puffern. Nach Alkalisierung des Grundwassers traten häufig Ausfällungen von Grundwasserinhaltsstoffen am Säulenzulauf oder schlimmer im Aktivkohlebett auf. Bei einer Verblockung der Säule durch Ausfällungen müsste die Säulenschüttung entweder gereinigt oder ausgetauscht werden.

Zur Charakterisierung der Ausfällungen aus dem Greppiner Grundwasser wurde in einem Batchexperiment (unter Luftabschluss) der pH-Wert des Grundwassers stufenweise angehoben. Zuerst erschien ein schwarzer Niederschlag, vermutlich hauptsächlich Fe(II)-Sulfid, das bei  $\text{pH} \approx 8 \dots 9$  auszufallen beginnt. Eine Röntgenfluoreszenzmessung bestätigte die Annahme, dass FeS die Hauptkomponente ist und zeigte außer Eisen und Schwefel noch Mangan und Calcium an. Pro Liter Grundwasser fielen bei diesem pH-Wert ca.  $1,5 \text{ g}$  Präzipitate. Bei höheren pH-Werten bildete sich ein weiterer Niederschlag mit heller, beiger Farbe. Eine Handanalyse wies als Anionenkomponente Carbonat nach. Obwohl prinzipiell zusätzliche Verfahrensschritte vermieden werden sollten, ist es technisch möglich, die Präzipitate vor Eintritt in den Säulenreaktor abzufiltrieren.

Der Einfluss von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Effizienz eines kontinuierlich betriebenen Säulenreaktors wurde nach dem Wechsel des Elutionsmittels von einer synthetischen TeCA-Lösung zum Greppiner Grundwasser untersucht. Ein hemmender Effekt der Grundwasserinhaltsstoffe müsste die Reaktion verlangsamen, wodurch dann innerhalb der Säule geringere Umsatzgrade zu verzeichnen sind.

Zur Konditionierung von Aktivkohle ( $m_{\text{AK}} = 0,5 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ) war diese zuvor mit 28 Ma-% TeCA vorbeladen worden. Der Umsatz wurde bestimmt, nachdem die Säule mit einem 1:1-Gemisch aus TeCA-Lösung ( $\dot{V} = 0,13 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $c_{\text{TeCA}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ) und 0,1 M Carbonatpuffer ( $\dot{V} = 0,13 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 8,9$ ) mehrere Tage kontinuierlich durchströmt wurde, bis die Stoffbilanz anhand der TeCA- und Chloridkonzentration am Säulenausgang übereinstimmte ( $t = 70 \text{ h}$ ).



**Abb. 4.2-11:** Der Umsatzgrad von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) berechnet aus der TeCA- und Chloridbilanz bei kontinuierlicher Elution einer vorbeladenen Aktivkohlesäule mit einem 1:1-Gemisch aus Carbonatpuffer und TeCA-Lösung und nach 93 h mit einem 1:1-Gemisch aus Puffer und Greppiner Grundwasser. Nach 220 Betriebsstunden wurde die Säule mit ca. 50 PV 0,1 N  $\text{HNO}_3$  gespült. ( $m_{\text{AK}} = 0,5 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ; Carbonatpuffer: 0,1 M  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\dot{V} = 0,13 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH = 8,9; TeCA-Lösung:  $\dot{V} = 0,13 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $c_{\text{TeCA}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; Grundwasser:  $\dot{V} = 0,13 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $c_{\text{TeCA}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{\Sigma\text{CKW}} \approx 200 \text{ mg L}^{-1}$ )

Wie in Abb. 4.2-11 dargestellt ist, verblieb bei Zuspelung des Gemischs aus synthetischer TeCA-Lösung und Carbonatpuffer der Umsatzgrad konstant auf einem hohen Niveau von ca. 90 %. Dennoch war die Reaktoreffizienz geringer als erwartet, da die Versuchsbedingungen in diesem Versuch denen im vorherig beschriebenen Säulenexperiment, in dem ein Umsatzgrad von ca. 99 % erreicht wurde, ähnlich waren (vgl. Abb. 4.2-10). Ein Umsatzgrad von 90 % bedeutet im Vergleich zu einem Umsatzgrad von 99 % eine um den Faktor 10 höhere TeCA-Konzentration am Reaktorablauf. Wahrscheinlich war in diesem Versuch das Säulenbett nicht ideal gepackt. Sollten sich im Säulenbett bevorzugte Fließwege gebildet haben, kann die Verweilzeit der TeCA-Moleküle so kurz wie die des Elutionsmittels sein. Mit der Kurzschlussströmung würde ein Teil des TeCA ohne Sorption und Reaktion durch das Säulenbett geschleust.

Wechselt man vom synthetischen Elutionsmittel zu einem 1:1-Gemisch aus Greppiner Grundwasser ( $\dot{V} = 0,13 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $c_{\text{TeCA}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{\Sigma\text{CKW}} \approx 200 \text{ mg L}^{-1}$ ) und einem 0,1 M Carbonatpuffer ( $\dot{V} = 0,13 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH = 8,9), nimmt nach ca. 30 h der erreichte Umsatzgrad kontinuierlich ab. Zeitgleich mit dem Umsatzgrad verringerte sich der pH-Wert am Säulenausgang trotz Pufferung des Eluenten von vormals konstant pH 8,9 auf pH 8,6 und verblieb die gesamte restliche Versuchsdauer auf diesem Niveau.



Nach der Mischkammer wurden vor dem Säulenbett weiß-graue Ausfällungen beobachtet, die die hydraulische Durchlässigkeit des Festbetts kontinuierlich verringerten. Nach 220 Betriebsstunden musste die Säule mit 0,1 N  $\text{HNO}_3$  gespült werden. Dabei schäumten die Ausfällungen und lösten sich schnell auf, was auf carbonatische Präzipitate schließen lässt. Nach der Säurespülung wurde der Säulenbetrieb wieder aufgenommen. Der Umsatzgrad war zu Beginn mit 85 % hoch, fiel aber schnell wieder ab. Die TeCA-Startkonzentration im synthetischen Elutionsmittel ( $c_{\text{in,TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) war doppelt so hoch wie im Grundwasser-Puffergemisch ( $c_{\text{in,TeCA}} \approx 50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Würden die Grundwasserinhaltsstoffe die Dehydrochlorierung nicht hemmen, müsste der anhand der TeCA-Konzentration am Säulenausgang berechnete Umsatzgrad (bezogen auf die Konzentration am Zulauf von  $c_{\text{in}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) nach dem Eluentenwechsel erst fallen (Desorption von TeCA aus dem "Speicher" Aktivkohle) und allmählich wieder auf ein konstantes Niveau ansteigen. Das war nicht der Fall. Der Umsatzgrad fiel länger als 100 h. Nicht nur im Batchansatz, sondern auch im Säulenversuch hemmen Grundwasserinhaltsstoffe die Dehydrochlorierung von TeCA in Gegenwart von Aktivkohle.

Sind wie im Grundwasser mehrere Sorptive gelöst, so konkurrieren die Substanzen an der Aktivkohle um die verfügbaren Adsorptionsplätze (Konkurrenzadsorption). Wird durch die Aktivkohlesäule ein CKW-Gemisch gefördert, werden stärker sorbierende Substanzen wie PCE oder MCB die schwächer sorbierenden Substanzen wie DCE von der Aktivkohle verdrängen. Die Konkurrenzadsorption führt dazu, dass die durchschnittliche Verweilzeit eines CKW-Moleküls in der Aktivkohleschüttung durch die Anwesenheit einer stärker sorbierenden Substanz verkürzt wird (Wolborska & Pustelnik, 1995; Vahdat, 1997). Es ist nicht bekannt, inwieweit nach dem Wechsel des Elutionsmittels von synthetischer TeCA-Lösung zu Grundwasser das adsorbierte TeCA durch Konkurrenzeffekte verdrängt und dadurch die TeCA-Konzentration am Säulenablauf erhöht wurde. Wegen des hohen Chloridsockels des Grundwassers konnte die Chloridfreisetzung als verlässlicher Indikator des TeCA-Umsatzes nicht verfolgt werden. Durch die langen Betriebszeiten mussten jedoch stationäre Bedingungen erreicht worden sein, wodurch die Berechnung des Umsatzgrades anhand der TeCA-Konzentrationen gerechtfertigt sein müsste.

In Abb. 4.2-11 ist zu erkennen, dass nach ca. 240 h Säulenbetrieb der TeCA-Umsatzgrad stark abfiel. Nach einer Verblockung der Säule musste der Eluentendurchfluss sogar vollständig abgebrochen werden. Es ist anzunehmen, dass in der Mischkammer vor dem Säulenbett (obwohl stark gerührt) pH-Inhomogenitäten herrschten, die zum Ausfällen der carbonatischen Salze führten. Um den Ursprung der ausgefallenen Carbonate zu klären, wurde die  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung durch 0,01 M NaOH ersetzt. Zuvor wurde die Säule zur Auflösung der Präzipitate mehrere Stunden lang mit 0,1 M  $\text{HNO}_3$  und danach mit destilliertem Wasser gespült. Als Elutionsmittel wurde anschließend ein 1:1-Gemisch aus Greppiner

Grundwasser ( $\dot{V} = 0,13 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $c_{\text{TeCA}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{\Sigma\text{CKW}} \approx 200 \text{ mg L}^{-1}$ ) und  $0,01 \text{ M NaOH}$  ( $\dot{V} = 0,13 \text{ mL min}^{-1}$ ) durch die Säule gefördert. Dabei nahm der beobachtete TeCA-Umsatzgrad von ca. 85 % nach einer anfänglich konstanten Phase langsam ab. Das Problem der Ausfällungen wurde durch den Austausch des Carbonatpuffers durch NaOH-Lösung nicht behoben. Folglich muss das gefallene Carbonat aus dem Grundwasser stammen.

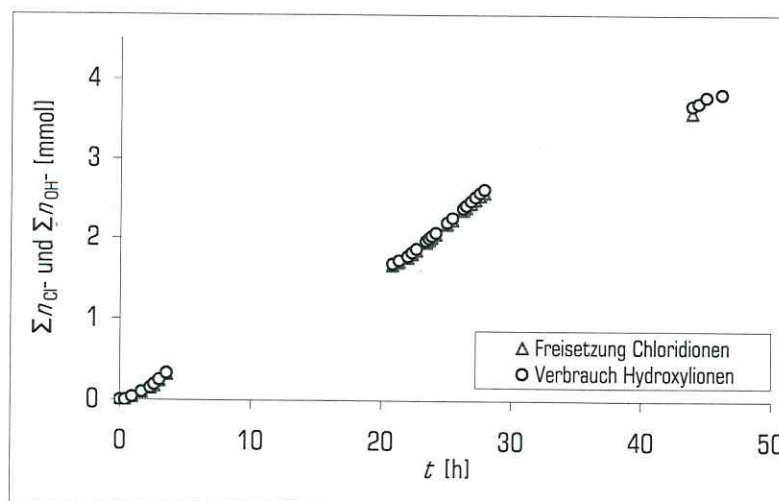
Wie im Kap. 4.2.1.3 anhand von Batchexperimenten gezeigt wurde, vermindern Inhaltsstoffe des Greppiner Grundwassers die Reaktionsgeschwindigkeit des TeCA. Der hemmende Effekt des Grundwassers wirkt auch in kontinuierlich betriebenen Aktivkohlesäulen. Bei dem moderat alkalischen pH-Wert von 8,9 war es möglich, eine Aktivkohlesäule mit einem alkalisierten Grundwasser kontinuierlich zu betreiben, ohne dass *im* Säulenbett Präzipitate anfielen. Die Ausfällungen *vor* dem Säulenbett konnten bei dieser Betriebsweise nicht verhindert werden. Bei der kontinuierlichen Betriebsweise eines Festbettreaktors mit Greppiner Grundwasser im technischen Maßstab müssten sicherlich wirkungsvolle und gegebenenfalls rückspülbare Filter eingebaut werden.

#### 4.2.2.3 Diskontinuierliche Regeneration der Aktivkohle

Bei der diskontinuierlich betriebenen Regeneration von TeCA-beladener Aktivkohle ist die räumliche Trennung von Grundwasser und Base möglich. Das Agens  $\text{OH}^-$  bräuchte nicht mehr mit dem Grundwasser in Kontakt zu kommen. Der unwirtschaftlich hohe Verbrauch von Hydroxidionen zur Überwindung der Pufferkapazität des Grundwassers würde wegfallen. In der Regel können gebildete Präzipitate vor der Zuschaltung des alkalischen Elutionsmittels mit einer Säurespülung von der Aktivkohle entfernt werden. Der pH-Wert des alkalischen Eluenten kann beliebig hoch gewählt werden, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit im weiten Rahmen steuerbar ist. Die bei einem hohen pH-Wert nicht verbrauchten Hydroxidionen können mittels Kreislaufführung des basischen Eluenten effizient ausgenutzt werden.

Die Regeneration einer mit TeCA-Lösung bis zum vollständigen Durchbruch vorbeladenen Aktivkohle ( $m_{\text{AK}} = 1,3 \text{ g}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ) zeigte, dass die diskontinuierlich betriebene Hydrolyse in der Aktivkohlesäule mit  $0,01 \text{ N NaOH}$  als Eluent schnell verläuft. Der Verbrauch von Hydroxidionen (aus der Differenz des pH-Wertes zwischen Säulenzu- und -ablauf) entspricht der stöchiometrischen Freisetzung von Chlorid (Abb. 4.2-12). Die leicht schwankende Kurve der aufsummierten Stoffmengen aufgetragen über die Versuchszeit wurde durch eine schwankende Förderleistung der benutzten Pumpe verursacht (Pumpendrift zwischen  $0,2 \dots 0,3 \text{ mL min}^{-1}$ ; durchschnittliche Förderleistung  $0,25 \text{ mL min}^{-1}$ ). Innerhalb der Versuchszeit von 45 h wurden  $3,6 \text{ mmol}$  Chloridionen gebildet, wobei der TeCA-Umsatz mit der Chlorid-

freisetzung gut korreliert. Die aufsummierte Chloridmenge entspricht einem Umsatz von 605 mg TeCA bzw. einer Beladung der Aktivkohle von 47 Ma-% TeCA.



**Abb. 4.2-12:** Aufsummierte Stoffmengen des freigesetzten Chlorids und der verbrauchten Hydroxidionen (aus  $\Delta\text{pH}$ ) bei der diskontinuierlichen Regeneration einer bis zum vollständigen Durchbruch von 1,1,2,2-Tetrachlorethan vorbeladenen Aktivkohle mit 0,01 N NaOH ( $m_{\text{AK}} = 1,3 \text{ g}$ ;  $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ ;  $\dot{V} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$ )

Bei der Hydrolyse von TeCA in homogener Lösung ist die Konzentration der Hydroxidionen ein limitierender Faktor. Folglich kann in einer sauren homogenen Lösung praktisch keine Hydrolyse stattfinden. Im Säulenversuch bot sich ein abweichendes Bild, denn, obwohl die NaOH-Konzentration am Säulenzulauf 10 mM betrug, fiel der pH-Wert am Säulenablauf überraschend zeitweise sogar auf  $\text{pH} = 3,8$ . Die Konzentration der Hydroxidionen nahm in der Aktivkohleschüttung um 8 Größenordnungen ab, was wiederum auf eine Reaktion hinweist, bei der keine Hydroxidionen benötigt werden. Die Kinetik der Hydrolyse in heterogener Phase setzt sich wahrscheinlich aus dem Beitrag der Reaktion von TeCA mit Hydroxidionen und dem Beitrag einer durch die Aktivkohle vermittelten Neutralreaktion zusammen.

#### 4.2.2.4 Verfahrenstechnische Eignung der diskontinuierlichen Betriebsweise

Zu Beginn der Reaktionsphase sind die TeCA-Beladung der Aktivkohle und damit der Alkalibedarf am höchsten. Der Bedarf an Hydroxidionen sinkt mit der TeCA-Beladung der Aktivkohle ab. Die maximal erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch nicht nur von der Konzentration der Reaktanden, sondern auch von deren Mobilität abhängig. In Bachexperimenten wurde bereits gezeigt (Kap. 4.2.1.2), dass insbesondere bei höheren pH-Werten Transportprozesse die effektive Reaktionsgeschwindigkeit begrenzen. Die Transportwiderstände im Porenvolumen des Aktivkohlekorns sind im geschüttelten Batch-



ansatz und im unbewegten Säulenbett identisch. Die beiden Versuchsanordnungen unterscheiden sich aber durch unterschiedlich starke Scherkräfte (Relativgeschwindigkeiten) zwischen Aktivkohlekorn und Wasserphase. Je höher die Relativgeschwindigkeit, desto dünner ist der Grenzfilm um die Aktivkohlepartikel und umgekehrt steigt mit wachsender Filmdicke der äußere Transportwiderstand an. Wenn der äußere Transportwiderstand die effektive Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt (Filmeffekt), wäre im Säulenbett die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als im Batchansatz. Das wäre ein prinzipieller Einwand gegen die Regeneration von TeCA-beladener Aktivkohle im Festbettreaktor.

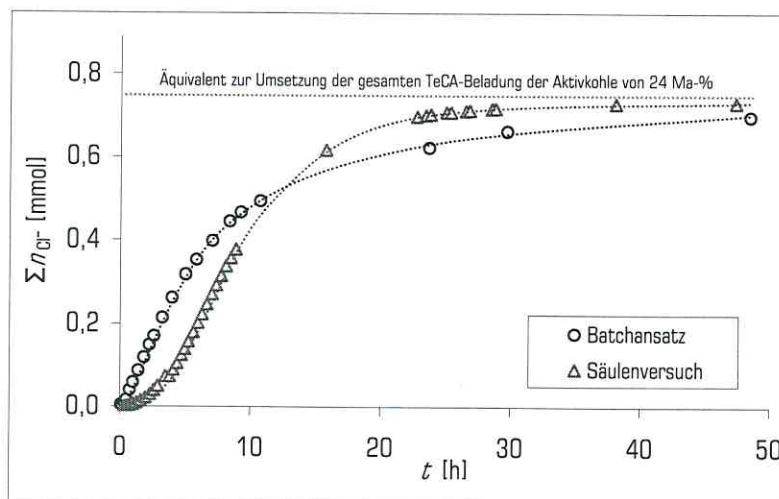
Der Filmeffekt kann durch einen Vergleich der Reaktionskinetiken in Schüttelexperimenten und diskontinuierlich betriebenen Säulenversuchen untersucht werden. Der Vergleich ist nur dann sinnvoll, wenn in beiden Versuchsanordnungen die Startbeladungen der Aktivkohle gleich sind. Es wird im Schüttelversuch die Trägheit der Aktivkohlepartikel ausgenutzt, um zwischen Partikel und Flüssigphase vergleichsweise hohe Relativgeschwindigkeiten zu erreichen. Im Schüttelversuch müsste demzufolge der Filmeffekt deutlich kleiner sein als im Säulenversuch. Daraus ergeben sich für die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Versuchsanordnungen zwei Szenarien:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Batchansatz ist höher als im Säulenversuch. Hier dominieren die äußeren Transportprozesse die Reaktionsgeschwindigkeit in der Säule stärker als im Batchansatz. Durch den stärkeren Filmeffekt wäre die Regeneration der Aktivkohle im Festbett gegenüber der Regeneration im Rührkessel prinzipiell benachteiligt.
2. Die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten und damit die Filmeffekte sind in beiden Versuchsanordnungen gleich. In diesem Fall verbindet die diskontinuierlich betriebene Aktivkohlesäule die effiziente Ausnutzung hochkonzentrierter Hydroxidionen mit einer möglichen hohen Reaktionsgeschwindigkeit und stellt die verfahrenstechnisch optimale Variante dar.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit im Batch- und Säulenversuch zu vergleichen, wurden zwei Chargen Aktivkohle ( $m_{AK} = 0,5 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ) im Überkopfschüttler (22 h) mit CKW aus Greppiner Grundwasser (1,15 L) beladen, dann gewaschen und entweder in die Säulenapparatur eingebaut oder im Batchansatz resuspendiert. Vor dem Start der Hydrolyse durch Zugabe (200 mL) bzw. Zufuhr ( $\dot{V} = 0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ) von 0,01 N NaOH betrug in beiden Versuchsanordnungen die TeCA-Beladung der Aktivkohle 24 Ma-% (abgeschätzte CKW-Gesamtbeladung 50 Ma-%).

Betrachtet man in Abb. 4.2-13 den Reaktionsverlauf in beiden Versuchsanordnungen, ergibt sich ein überraschender Befund, denn nach einer langsamen Anlaufphase in der Aktivkohlesäule werden in beiden Versuchsanordnungen ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht (als  $dn/dt$ ). Trotz der drastischen

Reaktionsbedingungen ( $\text{pH} = 12$ ) war der Filmeffekt im Säulenversuch nicht größer als im geschüttelten Batchansatz.



**Abb. 4.2-13:** Vergleich der Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan mit 0,01 N NaOH im Batch- und Säulenversuch nach 22 h Voradsorption aus 1,15 L Greppiner Grundwasser im Überkopfschüttler ( $m_{\text{AK}} = 0,5 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ; Batchversuch:  $V = 200 \text{ mL}$ ; Säulenversuch:  $\dot{V} = 0,4 \text{ mL min}^{-1}$ )

In der Säule wird die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erst nach ca. 5 h NaOH-Fluss erreicht. Während dieser Zeitdauer wurden ca. 160  $PV$  ausgetauscht. Der Verzögerungseffekt lässt sich nicht mit dem für die Reaktion notwendigen Austausch des destillierten Wassers durch alkalischen Eluenten erklären (Spülphase). Zur Untersuchung des Ausspülverhaltens von Chlorid aus einer Aktivkohleschüttung wurde die Säule mit einem chloridhaltigen Elutionsmittel (0,1 N NaCl) betrieben und das Elutionsmittel auf 0,01 N NaOH umgestellt. Es reichte der Austausch von ca. 20  $PV$  aus, um das Chlorid weitgehend aus der Säule zu spülen ( $c_{\text{out}}/c_{\text{in}} < 1 \%$ ). Es ist unwahrscheinlich, dass eine ungleichmäßige Durchströmung der Säule für eine so starke Verzögerung der Hydrolysereaktion verantwortlich ist, wie sie in Abb. 4.2-13 dargestellt ist. Vorstellbar ist, dass ein Belag aus Grundwasserinhaltsstoffe von der Aktivkohleoberfläche abgelöst werden muss, bevor die Hydroxidionen in das Porengefüge eindringen können. Dies geschieht im Batchansatz schneller, da dieser geschüttelt wird, und die Aktivkohle sofort mit dem gesamten Ansatzvolumen Wasser als Lösungsmittel in Kontakt kommt. Das Verhältnis  $V_{\text{H}_2\text{O}} / m_{\text{AK}}$  ist im Batchansatz ca. 270 mal größer als im Säulenbett ( $V_{\text{H}_2\text{O}} = PV$ ). Der These eines unerwünschten Belags auf der Aktivkohle widerspricht, dass die Aktivkohle vor dem Einbau in die Säule zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen wurde. Wird bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen als Base ein Carbonatpuffer (0,2 M) mit einem pH-

Wert von 9,0 eingesetzt, wird bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls eine Anlaufphase von 5 h benötigt. Auch hier wurden in beiden Versuchsansätzen praktisch gleich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht. Nach Versuchsende waren bei allen Versuchen die durch Rückextraktion ermittelten TeCA-Restbeladungen der Aktivkohlechargen kleiner als 1 % der Ursprungsbeladung von 24 Ma-% TeCA. Die Beladungsdifferenz vor und nach der Hydrolyse wird als Arbeitskapazität der Aktivkohle bezeichnet.

Die diskontinuierliche Betriebsweise eines Säulenreaktors ermöglicht hohe Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Eluent kann im Kreislauf geführt werden, wodurch das teure Agens  $\text{OH}^-$  effizient ausgenutzt werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Transportprozesse limitiert (vgl. Kap. 4.2.1.3), wobei jedoch selbst bei  $\text{pH} = 12$  der Filmeffekt nicht relevant ist. Bei einem pH-Wert von 12 müssen zur Regeneration der Aktivkohle in einem Säulenreaktor mindesten 25 h und bei einem pH-Wert von 9 mindestens 120 h eingeplant werden. In dieser Zeit konnte die Sorptionskapazität der Aktivkohle weitgehend wieder hergestellt werden.

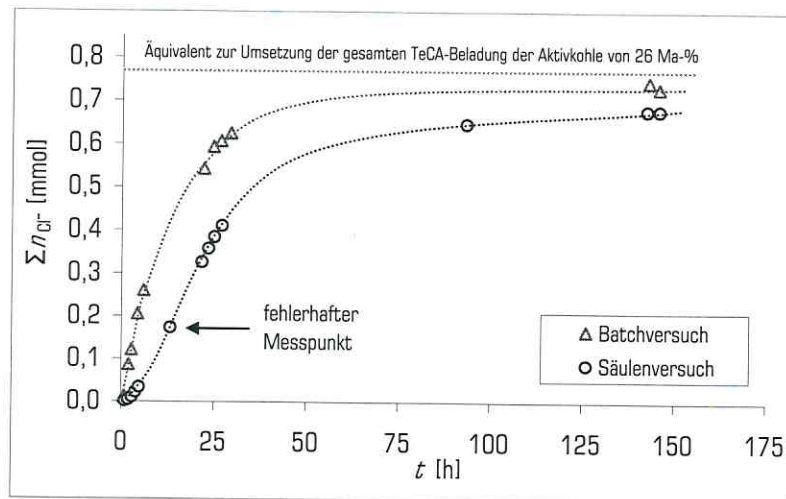
#### 4.2.2.5 Simulation von möglichen Feldbedingungen

Zur Simulation von Feldbedingungen wurde Aktivkohle als Säulenbett ( $m_{\text{AK}} = 0,5 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ) über eine Zeitdauer von 116 h mit CKW aus 2,88 L Greppiner Grundwasser beladen ( $\dot{V} = 0,41 \text{ mL min}^{-1}$ ). Die vorbeladene Aktivkohle wurde aus der Säule entfernt, gewaschen und in drei Chargen geteilt. Eine Charge wurde in 0,01 N NaOH suspendiert und im Batchansatz geschüttelt ( $c_{\text{AK}} = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ ). Die zweite Charge wurde als Festbett in eine Säule eingebaut und mit 0,01 N NaOH durchströmt ( $\dot{V} = 0,075 \text{ mL min}^{-1}$ ). Die dritte Charge wurde extrahiert. Die TeCA-Beladung der Aktivkohle betrug vor Hydrolysebeginn 26 Ma-% (CKW-Gesamtbeladung ca. 50 Ma-%; TCE-Beladung 8 Ma-%).

Die geringe Flussrate der Natronlauge von  $0,075 \text{ mL min}^{-1}$  im Säulenversuch führte zu hohen Spitzenkonzentrationen des Chlorids von max. 4,7 mM am Säulenablauf. Zum Zeitpunkt der hohen Chloridkonzentration fiel die Konzentration der Hydroxidionen am Ausgang des Säulenreaktors auf fast die Hälfte ab. Die Abstandsgeschwindigkeit  $\bar{v}$  des Eluenten in der Aktivkohlesäule (als  $\bar{v} = h \cdot \dot{V} / PV$ ;  $h$ : Höhe des Säulenbetts) war mit  $1,2 \text{ cm min}^{-1}$  gering, was einen messbaren Filmeffekt provozieren sollte. Allerdings reichte, wie in Abb. 4.2-14 zu erkennen ist, die maximale Reaktionsgeschwindigkeit in der Säule fast an die im Batchansatz heran.



Urano et al. (1991) geben als Berechnungsgrundlage für CKW-Durchbruchskurven in Aktivkohle-Adsorberanlagen im technischen Maßstab für die Raumgeschwindigkeit eine Größenordnung von  $5 \dots 10 \text{ h}^{-1}$  an. Bei diesem Versuch betrug die Raumgeschwindigkeit  $\dot{V}/V_R = 4,5 \text{ h}^{-1}$  und lag damit knapp unter der wahrscheinlichen Raumgeschwindigkeit in einer Adsorberanlage im Feldmaßstab. Für die technische Konzeption einer Aktivkohlesäule als Adsorber und Hydrolysereaktor im Feldmaßstab kann davon ausgegangen werden, dass der Filmeffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann.

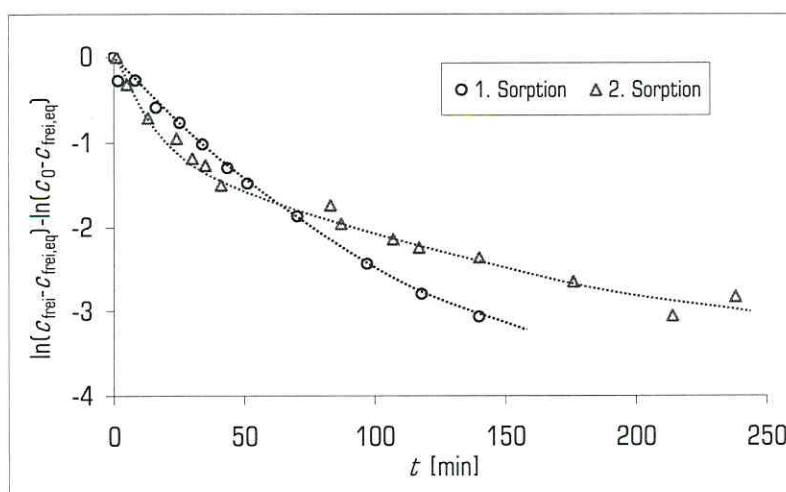


**Abb. 4.2-14:** Vergleich der Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan mit 0,01 M NaOH im Batch- und Säulenversuch ( $m_{AK} = 0,5 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ; Batchversuch:  $V = 200 \text{ mL}$ ; Horizontalschüttler 200 rpm; Säulenversuch:  $\dot{V} = 0,075 \text{ mL min}^{-1}$ ) nach 116 h Beladung der Aktivkohle in der Säule mit Grundwasser ( $\dot{V} = 0,41 \text{ mL min}^{-1}$ )

Nach Abb. 4.2-14 war die Gesamtmenge des freigesetzten Chlorids im Säulenversuch kleiner als im Batchansatz, obwohl die TeCA-Ausgangsbeladungen und Aktivkohlemengen in beiden Versuchen gleich waren. Ursache hierfür ist ein fehlerhafter Messpunkt der Chloridkonzentration am Ablauf des Säulenreaktors, der in Abb. 4.2-14 markiert wurde. Um die Interpretation der Reaktionskinetik abzusichern, wurden nach Versuchsende die Aktivkohlechargen extrahiert, wobei in beiden Chargen vernachlässigbare TeCA-Restbeladungen von jeweils 0,1 Ma-% gefunden wurden. Das heisst, sowohl im Batchansatz wie auch in der Aktivkohleschüttung wurde das adsorbierte TeCA praktisch vollständig umgesetzt. Dazu passend war die Aufstockung der TCE-Beladung in beiden Versuchsanordnungen nahezu identisch (Batchansatz: 25,9 Ma-%; Säulenversuch: 25,8 Ma-%).

Der in Abb. 4.2-14 dargestellten Reaktionskinetik im Batchansatz entspricht die Geschwindigkeitskonstante  $k_B = 0,57 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (pH = 11,5 nach Versuchsende). In dem ähnlich durchgeführten Batchversuch, dessen Reaktionsverlauf in Abb. 4.2-13 dargestellt ist, war die Geschwindigkeitskonstante  $k_B$  um einen Faktor 3 größer als in diesem Versuch. Der Grund dürfte in den unterschiedlichen Beladungsprozeduren liegen. In diesem Versuch wurde die Aktivkohle erheblich länger den Grundwasserinhaltsstoffen ausgesetzt (116 h vs. 22 h). Wie schon mehrmals angedeutet, könnten nach Grundwasserkontakt mineralische Beläge auf der Aktivkohle als Transportbarriere relevant sein. Die Dicke und die Stabilität der Beläge könnten von einer längeren Kontaktzeit zwischen Aktivkohle und Grundwasser und der Menge an durchgesetztem Grundwasser (2,88 L vs. 1,15 L) profitieren.

Während der Durchführung von mehreren Sorptions-Reaktions-Zyklen fallen auf der Aktivkohle zum TeCA-Umsatz stöchiometrische Mengen TCE an, das auf der Aktivkohle angereichert wird. Nach Urano et al. (1991) sorbieren CKW primär im Mikroporenvolumen der Aktivkohle, so dass man annehmen kann, dass das Mikroporenvolumen nach einer gewissen Säulenbetriebsdauer mit TCE als Phase gefüllt ist. Es stellt sich die Frage, ob die Füllung der Poren mit TCE die Sorptionskapazität der Aktivkohle für TeCA oder die Sorptionskinetik des TeCA nachteilig verändert.



**Abb. 4.2-15:** Adsorptionskinetik von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in einem ersten Schritt an frischer Aktivkohle (1. Sorption) und in einem zweiten Schritt an mit Trichlorethen beladener Aktivkohle (2. Sorption) ( $m_{AK} = 1,0 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,63 \dots 2,5 \text{ mm}$ ; erster Sorptionsschritt:  $V_{GW} = 200 \text{ mL}$ ;  $c_{0,TeCA} = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ; anschließende Beladung der Aktivkohle mit ca. 50 Ma-% Trichlorethen; zweiter Sorptionsschritt:  $V_{GW} = 200 \text{ mL}$ ;  $c_{0,TeCA} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ )

Zur Klärung dieser Frage wurde die Adsorption von TeCA an einer frischen Aktivkohle mit der Adsorption an einer mit TCE beladenen Aktivkohle verglichen. Abb. 4.2-15 zeigt die Adsorptionskinetik von TeCA,

nachdem frische Aktivkohle ( $m_{AK} = 1 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,63 \dots 2,5 \text{ mm}$ ) in Greppiner Grundwasser gegeben ( $V = 200 \text{ mL}$ ,  $c_{0,TeCA} = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ) und bis zur annähernden Einstellung von Sorptionsgleichgewicht geschüttelt wurde (1. Sorption). Nach diesem ersten Sorptionsschritt wurde die Beladung der Aktivkohle durch schrittweise Dotierung des Grundwassers mit TeCA und TCE auf jeweils 25 Ma-% angehoben. Die anschließende Hydrolyse ( $\text{pH} = 12$ ) führte zu einer fast vollständigen Umwandlung des TeCA zu TCE. Nach der Hydrolyse verblieb auf der Aktivkohle eine TeCA-Restbeladung von 2 Ma-%. Die resultierende TCE-Beladung betrug nun ca. 50 Ma-%. Dieser Beladungsgrad deckt sich mit der für viele Aktivkohlen geltenden maximalen Sorptionskapazität für CKW von 50...55 Ma-% (Kopinke et al., 2003a). Bei diesem hohen Beladungsgrad kann davon ausgegangen werden, dass das Mikroporenvolumen vollständig mit CKW als Phase gefüllt ist. Vor dem nächsten Sorptionsschritt wurde das Grundwasser zur Vermeidung einer nachfolgenden Hydrolyse des TeCA auf  $\text{pH} = 3$  angesäuert. Anschließend wurde eine nominelle TeCA-Konzentration von  $c_{0,TeCA} = 100 \text{ mg L}^{-1}$  eingestellt und die Sorption des TeCA erneut verfolgt (2. Sorption).

Durch die Akkumulation von großen CKW-Mengen auf der Aktivkohle wird die für technische Verfahren relevante anfängliche schnelle Phase der TeCA-Adsorption nicht negativ beeinflusst. Aus Abb. 4.2-15 geht nicht hervor, dass im Ansatz mit frischer Aktivkohle die TeCA-Konzentration nach 140 min bereits auf 5 % der Ausgangskonzentration gefallen war. Anschließend sank nach 24 h die freie TeCA-Konzentration auf weniger als 1 % der Ausgangskonzentration. Praktisch das gesamte TeCA lag nach dieser Zeit sorbiert vor. Dieser Sorptionsgleichgewichtspunkt des TeCA konnte nach Füllung der Mikroporen mit TCE nicht wieder erreicht werden. Nach 140 min lagen 77 % des zugegebenen TeCA sorbiert vor. Auch nach 20 h Sorptionsdauer betrug die freie TeCA-Konzentration noch 15 % der Ausgangskonzentration. Die Reinigungsleistung eines Aktivkohleadsorbers für TeCA aus Greppiner Grundwasser wird durch die Akkumulation von Grundwasser- oder hydrolysestämmigen CKW in der technisch relevanten schnellen Adsorptionsphase nicht vermindert, während der Sorptionskoeffizient für TeCA im geschlossenen System herabgesetzt wurde.

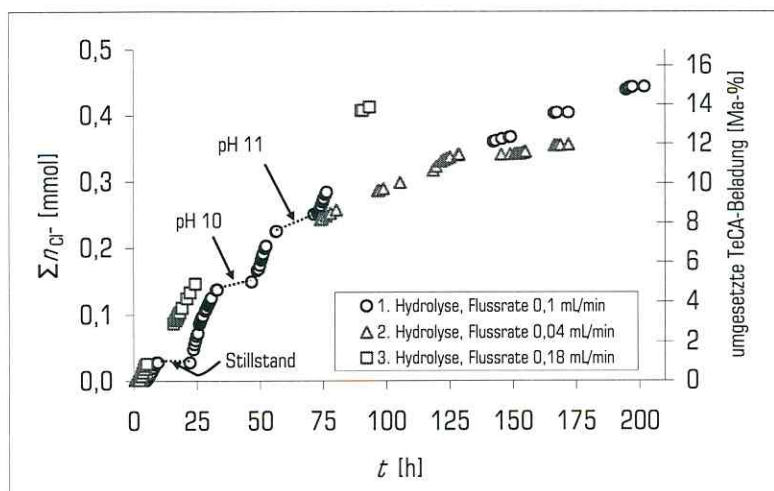
#### 4.2.2.6 Sorptions-Reaktions-Zyklen unter Grundwasserbedingungen

Im Feldeinsatz sollen zwei Aktivkohlesäulen nebeneinander betrieben werden. Das Grundwasser fließt durch die erste Säule bis zum beginnenden Durchbruch des TeCA. Dann wird das Grundwasser auf eine zweite Säule umgeleitet und die Aktivkohle in der ersten Säule durch Hydrolyse regeneriert. Zur Regeneration der Aktivkohle wird die Säule mit einer NaOH-Lösung gespült. Ausfällungen und Verblockungserscheinungen sollten bei dieser Fahrweise keine Rolle spielen, da die Aktivkohle vor der



Regeneration mit reinem Wasser oder mit verdünnter Säure gewaschen werden kann. Auf diese Weise werden lösliche Niederschläge wie Carbonate von der Aktivkohle entfernt, bevor der Reaktor mit Base beschickt wird.

Um das Langzeitverhalten einer Aktivkohlesäule zu untersuchen, wurde eine bereits in Säulenversuchen mehrfach genutzte Aktivkohle ( $m_{AK} = 0,5 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ) mit einer bisherigen Kontaktzeit mit Grundwasser von 20 Tagen mehreren Sorptions-Reaktions-Zyklen unterworfen (Methode in Kap. 3.6.4). Die "gealterte" Aktivkohle wurde über mehrere Tage mit Grundwasserkontaminanten ( $\dot{V} = 0,05 \dots 0,1 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $\dot{V}/V_R = 3 \dots 6 \text{ h}^{-1}$ , Grundwasser mit  $\text{HNO}_3$  auf  $\text{pH} = 5$  angesäuert) in der Säule bis zum nahezu vollständigen Durchbruch des TeCA beladen. Anschließend wurde die Säule einen Tag lang mit destilliertem Wasser gespült, wonach im Anschluss bis zur erneuten Sorptionsphase durch die Säule  $0,01 \text{ N NaOH}$  ( $\text{pH} = 12$ ) gepumpt und der Austrag von Chlorid verfolgt wurde. Wenn Ausfällungen sichtbar wurden oder die Flussrate durch einen erhöhten Staudruck der Säule abnahm, wurde die Säule erst mit destilliertem Wasser und bei Bedarf mit  $0,2 \text{ N HNO}_3$  gespült (Flussregimes in den Tabellen A1-8 bis A1-10).



**Abb. 4.2-16:** Die Regeneration einer "gealterten" Aktivkohle während dreier Reaktionsphasen mit  $0,01 \text{ N NaOH}$  bei variierten Flussraten nach Beladung der Aktivkohle innerhalb der Säule durch Grundwasser ( $m_{AK} = 0,5 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ;) )

In der ersten Reaktionsphase (Abb. 4.2-16, 1. Hydrolyse), mit einer durchschnittlichen  $\text{NaOH}$ -Flussrate von  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  (Schwankungen der Förderleistung von  $\pm 20 \%$ ), wurden zusätzlich eine Stillstandszeit der Pumpe eingebaut und die  $\text{NaOH}$ -Konzentration zeitweise auf  $0,1 \text{ mM NaOH}$  ( $\text{pH} = 10$ ) und  $1 \text{ mM NaOH}$  ( $\text{pH} = 11$ ) eingestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit sank bei  $\text{pH}$ -Werten kleiner als 12 so

weit ab, dass die zur effizienten Regeneration der Aktivkohle benötigte Zeit den technisch akzeptablen Bereich überschritten hätte. Insgesamt wurde in der ersten Reaktionsphase nach einer Reaktionszeit von 200 h die TeCA-Beladung der Aktivkohle um 14,9 Ma-% gesenkt. Nach der Reaktionsphase wurde die Aktivkohle erneut beladen. Innerhalb der zweiten Reaktionsphase wurde die durchschnittliche Flussrate auf  $0,04 \text{ mL min}^{-1}$  ( $\pm 20 \%$ ) reduziert (2. Hydrolyse). Im Vergleich zur vorherigen Reaktionsphase wurde die Reaktionsgeschwindigkeit nur unwesentlich vermindert. Nach einer Hydrolysedauer von 172 h wurde die Aktivkohlebeladung um 12,0 Ma-% TeCA abgereichert. Die in der dritten Reaktionsphase deutliche Erhöhung der durchschnittlichen Flussrate um den Faktor 4,5 auf  $0,18 \text{ mL min}^{-1}$  ( $\pm 20 \%$ ) erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich moderat (3. Hydrolyse). Nach einer Reaktionszeit von 93 h wurden ca. 70 mg sorbiertes TeCA umgesetzt, was einer Abnahme der Aktivkohlebeladung um 13,9 Ma-% TeCA entspricht.

**Tab. 4.2-4:** Die diskontinuierliche Regeneration von "gealterter" Aktivkohle nach Beladung in Greppiner Grundwasser anhand der umgesetzten TeCA-Beladung der Aktivkohle nach 100 h in drei aufeinander folgenden Sorptions-Reaktions-Zyklen

| Eluent<br>0,01 N NaOH | Flussrate<br>$\dot{V}$ [ $\text{mL min}^{-1}$ ] | Raumgeschwindigkeit<br>$\dot{V}/V_R$ [ $\text{h}^{-1}$ ] | umgesetzte TeCA-Beladung<br>[Ma-%] |
|-----------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1. Hydrolyse          | 0,10                                            | 6,0                                                      | 11,1                               |
| 2. Hydrolyse          | 0,04                                            | 2,4                                                      | 9,8                                |
| 3. Hydrolyse          | 0,18                                            | 10,8                                                     | 13,9 <sup>(1)</sup>                |

<sup>(1)</sup> nach 93 h Hydrolysedauer

In Tab. 4.2-4 sind die Ergebnisse der drei Reaktionsphasen zusammengestellt. Die Regenerationseffizienz wird anhand der umgesetzten TeCA-Beladung nach 100 h angegeben. Bei keiner Fahrweise der Aktivkohlesäule wird innerhalb des untersuchten Zeitintervalls von 200 h die gesamte sorbierte TeCA-Menge (ca. 26 Ma-%) umgesetzt. Die Aktivkohle behält nach 100 h Reaktionsdauer ein signifikantes Beladungsniveau mit Restbeladungen von 12...16 Ma-% TeCA, die je nach NaOH-Flussrate schwanken. Je größer die eluierte NaOH-Menge bzw. Flussrate war, desto höher war der Anteil der umgesetzten TeCA-Beladung der Aktivkohle. Für einen effizienten Betrieb der Aktivkohlesäulen im technischen Größenmaßstab ist es jedoch nicht erforderlich, die Aktivkohle bis zur völligen TeCA-Entladung zu regenerieren. Die Hydrolyseeffizienz blieb beim Einsatz von stark "gealterter" Aktivkohle über drei vollständige Sorptions-Reaktionszyklen in einem Bereich erhalten, der die technische Realisierung des Verfahrens sinnvoll erscheinen lässt.

Mit der Hydrolyse steht ein wirkungsvolles Werkzeug zur Verfügung, mit dem der schlecht strippbare Hauptschadstoff im Greppiner Grundwasser TeCA in das gut strippbare TCE umgewandelt werden kann. Nach einem Hydrolyseschritt können alle CKW im Greppiner Grundwasser quantitativ in die Gasphase überführt und in einem nachfolgenden Katalyseschritt zerstört werden. Da in homogenen Lösungen die Hydrolyse des TeCA für eine effektive umwelttechnische Anwendung zu langsam ist, bietet sich die Sorption an Aktivkohle als alternatives Reinigungsverfahren an. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass der an der Aktivkohle adsorbierte Stoffanteil gelösten Hydroxidionen zur Reaktion zugänglich ist. Der Reaktionsmechanismus an der Aktivkohle ist unbekannt, doch gibt es Hinweise, dass die Aktivkohle einen zusätzlichen Reaktionsweg vermittelt, bei dem anstatt Hydroxidionen Wasser als Reaktionspartner fungieren kann. Bei moderat alkalischen pH-Werten kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Sorption an Aktivkohle deutlich gesteigert werden. Dieser Effekt wird durch Inhaltsstoffe des Greppiner Grundwassers gemindert. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird bei höheren pH-Werten immer stärker durch Transportprozesse (insbesondere Porendiffusion) limitiert und bietet kaum noch einen Vorteil gegenüber der Reaktion in homogener Lösung. Wenn man allerdings in einem Festbett arbeitet, kann man den enormen Vorteil ausnutzen, dass in einer Aktivkohleschüttung die Verweilzeit des TeCA im reaktiven System durch Sorption um Größenordnungen gesteigert werden kann. Die Regeneration der Aktivkohle im Festbettreaktor kann mittels kontinuierlicher und diskontinuierlicher Betriebsweise erfolgen. Die kontinuierliche Betriebsweise einer Aktivkohlesäule konnte so weit optimiert werden, dass die Reaktoreffizienz gegenüber einem leeren Strömungsrohr nach Gl. 4.2.3 um vier Größenordnungen steigt. Stellt man kontinuierlich und diskontinuierlich betriebene Hydrolyse in einem Festbettreaktor einander gegenüber, ist von der kontinuierlichen Hydrolyse abzuraten, da zur Erhöhung des Grundwasser-pH-Werts die Pufferkapazität des Wassers überwunden werden muss und die Alkalisierung zur Präzipitatsbildung führen kann. Die diskontinuierliche Betriebsweise ermöglicht durch Kreislaufführung der Base eine effizientere Nutzung der Hydroxidionen. Durch die räumliche Trennung von Grundwasser und Base lassen sich Ausfällungen vermeiden. Bei technisch relevanten Raumgeschwindigkeiten von  $\dot{V}/V_R = 5 \dots 10 \text{ h}^{-1}$  ist im Festbettreaktor der Filmeffekt vernachlässigbar gering. Unter günstigen Laborbedingungen kann eine mit TeCA-beladene Aktivkohle praktisch vollständig regeneriert werden. Um eine ausreichende Arbeitskapazität der Aktivkohle zu gewährleisten, ist es nicht erforderlich, das TeCA vollständig von der Aktivkohle zu entfernen. Der Mehrfachverwendung von regenerierter Aktivkohle in mehreren Sorptions-Reaktions-Zyklen sind keine prinzipiellen Grenzen gesetzt. In einem Langzeitexperiment verblieb unter simulierten Feldbedingungen die Effizienz der Regeneration von "gealterter" Aktivkohle über drei Sorptions-Reaktions-Zyklen in einem Bereich, der die Überprüfung der Methode in einem Feldversuch lohnenswert erscheinen lässt.



### 4.2.3 Dehydrochlorierung von Lindan

Die hier zusammengefassten Ergebnisse wurden wie die experimentellen Methoden in ausführlicher Form publiziert in Mackenzie et al. (2005b). Wird im Text auf Abbildungen verwiesen, sind diese in der Publikation nicht enthalten und können im Anhang (A2) eingesehen werden.

Lindan reagiert in homogener Lösung mit Hydroxidionen durch Hydrolyse über das Zwischenprodukt Pentachlorcyclohexen zu den Isomeren des Trichlorbenzols (TrCB). In Abb. A2-1 ist der typische Verlauf einer Folgereaktion abgebildet. Betrachtet man die Abnahme des Lindans, kann die Reaktionskinetik mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung gut beschrieben werden (Abb. A2-2). Die in Batchexperimenten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten als  $k_B = dc_{\text{Lindan}} / (c_{\text{Lindan}} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot dt)$  lagen bei pH = 10,0 und pH = 13,3 im Bereich von 0,01...0,04 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> und decken sich mit Werten aus den Publikationen von Cristol (1947), Ellington et al. (1988) und Ngabe et al. (1993).

Auch in Aktivkohlesuspensionen (Filtrisorb TL830; Angaben zur Charakterisierung der Aktivkohle in Tab. A1-1 im Anhang) folgt die Reaktionskinetik bis zu hohen Umsatzgraden (95...99 %) formal einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Abb. A2-3). In Gegenwart von Aktivkohle ist die formale Geschwindigkeitskonstante  $k_B$  bei pH-Werten größer als 11 kleiner als in einer homogenen Lösung mit gleichem pH-Wert. Die Sorption von Lindan an Aktivkohle und die damit verbundenen Transportprozesse bewirken bei Steigerung des pH-Werts der Reaktionslösung eine Limitierung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_B$ , wie sie in Tab. 4.3-1 zusammengefasst ist.

**Tab. 4.3-1:** Halbwertszeiten und formale Geschwindigkeitskonstanten  $k_B$  für die Dehydrochlorierung von Lindan in Suspensionen mit gemörserter Aktivkohle bei unterschiedlichen pH-Werten ( $c_{\text{AK}} = 2,0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $c_{0,\text{Lindan}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ )

| pH-Wert                               | 13,0  | 11,3 | 10,0 | 9,6  | 8,4 | 7    |
|---------------------------------------|-------|------|------|------|-----|------|
| $\tau_{1/2} \text{ [h]}$              | < 1   | 3,2  | 11   | 12   | 24  | 43   |
| $k_B \text{ [M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ | 0,003 | 0,03 | 0,18 | 0,40 | 3,2 | ≈ 45 |

Im heterogenen Reaktionssystem entstehen an der Aktivkohle neben den Isomeren des TrCB (Abb. A2-4) als zusätzliche Endprodukte die Isomere des Dichlorbenzols (DCB) (Abb. A2-5). Die Aktivkohle eröffnet also einen zusätzlichen, bisher unbekannten Reaktionsweg der Dechlorierung. Betrachtet man die formale Oxidationszahl des Kohlenstoffs im Lindan ( $C^{\pm 0}$ ) sowie in den Produkten TrCB ( $C^{\pm 0}$ ) und DCB ( $C^{-1/3}$ ) ist offensichtlich, dass der DCB-Bildung eine Redoxreaktion zu Grunde liegen muss. Durch eine Wäsche der Aktivkohle mit verdünnter HCl wurde versucht, Metalle mit reduzierender Wirkung von der Aktivkohle zu entfernen, um Metallverunreinigungen der Aktivkohle (wie  $\text{Fe}^0$ ) als Reaktionspartner auszuschließen. Das

Ausmaß der DCB-Bildung wurde durch die Säurewäsche nicht beeinflusst, so dass nur aktive Oberflächenzentren der Aktivkohle als Reaktionspartner in Frage kommen.

Im Gegensatz zur homogenen Reaktion reagiert in Anwesenheit von Aktivkohle ein signifikanter Anteil des Lindans im neutralen und sauren Milieu, was als Hinweis auf eine Reaktion ohne Beteiligung von Hydroxidionen gewertet wird ("Neutralreaktion" mit  $H_2O$  als Reaktionspartner). Die Reaktionsgeschwindigkeit war bei einem pH-Wert von 2 nicht höher als bei  $pH = 7$ . Aus diesem Grund kommen Hydroniumionen als Reaktionspartner nicht in Betracht.

Um die Rolle von Wasser als Reaktionspartner zu untersuchen, wurden Hydrolyseversuche mit  $D_2O$  durchgeführt. Weder in einer alkalischen homogenen  $D_2O$ -Lösung noch in einer Aktivkohlesuspension mit  $D_2O$  konnte nach Hydrolyse deuteriertes TrCB oder DCB gefunden werden. Folglich kann Wasser als H-Donator ausgeschlossen werden. Die Redoxreaktion zum DCB muss also unter direkter Beteiligung der Aktivkohle erfolgen. Die Aktivkohle wirkt demnach nicht nur als Sorptionsmittel, sondern auch als Reaktionspartner. Formal findet eine Dechlorierung des CKW statt - die Aktivkohle wird nach diesen mechanistischen Vorstellungen chloriert oder oxidiert.

Die Produktverteilung zwischen DCB und TrCB ist abhängig vom pH-Wert. Sie verändert sich während des Reaktionsverlaufes nicht, wenn der pH-Wert konstant bleibt. Bei Verringerung des pH-Wertes steigt der Anteil des DCB und der Anteil des TrCB fällt. Bei  $pH = 7$  ist das anteilige Verhältnis TrCB / DCB mit  $1,2 \pm 0,3$  nahezu ausgeglichen ( $pH = 2,2$ : TrCB / DCB  $\approx 0,3$ ). Unter umweltrelevanten Bedingungen wird durch Aktivkohle die Lindanhydrolyse nicht nur drastisch beschleunigt, sondern das zusätzliche Reaktionsprodukt DCB ist im Vergleich zum TrCB biologisch besser abbaubar, weniger toxisch und flüchtiger (TrCB:  $K_H = 0,051 \dots 0,077$ ; DCB:  $K_H = 0,078 \dots 0,11$ ). Je größer der Anteil des flüchtigeren DCB ist, desto effizienter ist die Strippung der CKW aus dem Grundwasser.

Die Verteilungen der TrCB-Isomere in homogenen Lösungen und in Aktivkohlesuspensionen sind praktisch gleich und unabhängig vom pH-Wert. Für den Bereich  $pH = 7$  bis  $pH = 13$  gilt die Verteilung von 86...89 % 1,2,4-TrCB, 7...10 % 1,3,5-TrCB und 4...6 % 1,2,3-TrCB (Abb. A2-6). Anscheinend beeinflusst Aktivkohle den Reaktionsmechanismus zum TrCB nicht. In Gegenwart von Aktivkohle steigen die Anteile des 1,2- und des 1,3-Dichlorbenzols mit dem pH-Wert an. Im Gegensatz dazu nimmt der Anteil des 1,4-DCB zu, wenn die Konzentration der Hydroxidionen sinkt ( $pH = 11,3$ : 24 % 1,4-DCB;  $pH = 2,2$ : ca. 55 % 1,4-DCB). Diese Verschiebung der Produktverteilung beruht wahrscheinlich auf zwei konkurrierenden Reaktionsmechanismen mit unterschiedlichen dominierenden Produkten. Bei der Dehydrochlorierung mittels Hydroxidionen dominieren das 1,2- und 1,3-DCB, das dominierende Isomer der Neutralreaktion ist das 1,4-DCB.

## 5 Literaturverzeichnis

- Alessi**, D.S.; Li, Z. (2001): Synergistic Effect of Cationic Surfactants on Perchloroethylene Degradation by Zero-Valent Iron. *Environmental Science and Technology*, 35, 3713-3717
- Aramendia**, M.A.; Borau, V.; Garcia, I.M.; Jimenez, C.; Lafont, F.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Urbano, F.J. (1999a): Influence of the Reaction Conditions and Catalytic Properties on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium-Supported Catalysts: Activity and Deactivation. *Journal of Catalysis*, 187, 392-399
- Aramendia**, M.A.; Borau, V.; Garcia, I.M.; Jimenez, C.; Lafont, F.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Urbano, F.J. (2002): Liquid-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium-Supported Catalysts – Influence of HCl formation and NaOH Addition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184, 237-245
- Aramendia**, M.A.; Borau, V.; Garcia, I.M.; Jimenez, C.; Marinas, J.M.; Urbano, F.J. (1999b): Influence of the Reaction Conditions and Catalytic Properties on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Bromobenzene over Palladium-Supported Catalysts: Activity and Deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 20, 101-110
- Arnold**, W.A.; Ball, W.P.; Roberts, A.L. (1999): Polychlorinated Ethane Reaction with Zero-Valent Zinc: Pathways and Rate Control. *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, 183-200
- Auer**, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T. (1998): Carbons as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 173, 259-271
- Bachmann**, A.; Walet, P.; Wijnen, P.; DeBruin, W.; Huntjens, J.L.M.; Roelofsen, W.; Zehnder, A.J.B. (1988): Biodegradation of Alpha- and Beta-Hexachlorohexane in a Soil Slurry under Different Redox Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 54, 143-149
- Baerns**, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik*. Stuttgart: Thieme-Verlag, 1987



- Balko**, E.N.; Hoke, J.B.; Gramiccioni, G.A. (1993): Hydrodehalogenation of Aromatic Compounds. U.S. Patent #5.177.268, 5. Januar 1993
- Barton**, S.S.; Evans, M.J.B.; Halliop, E.; MacDonald, J.A.F. (1997): Acidic and Basic Sites on the Surface of Porous Carbon. *Carbon*, 35, 1361-1366
- Bembnowska**, A.; Pelech, R.; Milchert, E. (2003): Adsorption from Aqueous Solutions of Chlorinated Organic Compounds onto Activated Carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 276-282
- Bengston**, G.; Oehring, M.; Fritsch, D. (2004): Improved Dense Catalytically Active Polymer Membranes of Different Configuration to Separate and React Organics Simultaneously by Pervaporation. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1159-1170
- Beursken**, J.E.M.; Stams, A.J.M.; Zehnder, A.J.B.; Bachmann, A. (1991): Relative Biochemical Reactivity of Three Hexachlorocyclohexane Isomers. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 21, 128-136
- Blume**, I.; Schwering, P.J.F.; Mulder, M.H.V.; Smolders, C.A. (1991): Vapour Sorption and Permeation Properties of Poly(dimethylsiloxane) Films. *Journal of Membrane Science*, 61, 85-97
- Bourikas**, K.; Vakros, J.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. (2003): Potentiometric Mass Titrations: Experimental and Theoretical Establishment of a New Technique of Determining the Point of Zero Charge (PZC) of Metal (Hydr)Oxides. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 9441-9451
- Budinova**, T.; Razvigorova, M.; Petrov, N.; Minkova, V.; Taranjiska, R. (1998): Catalytic Hydrolysis of Soya Oil with Carbon Adsorbents. *Carbon*, 36, 899-901
- Bürger**, C.; Finkel, M.; Teutsch, G. (2003): Reaktionswandsysteme und "Pump-and-Treat" – Ein Kostenvergleich. *Grundwasser*, 3/2003, 169-180
- Burmeier**, H.; Dahmke, A.; Teutsch, G.; Birke, V. (2003): Reinigungswände in Deutschland und der Welt: Entwicklungen und Potenziale einer neuen Sanierungstechnik. *Grundwasser*, 3/2003, 137-139

- Centi**, G.; Ciambelli, P.; Perathoner, S.; Russo, P. (2002): Environmental Catalysis: Trends and Outlook. *Catalysis Today*, 75, 3-15
- Chandak**, M.V.; Lin, Y.S.; Ji, Y.S.; Higgins, R.J. (1998): Sorption and Diffusion of Volatile Organic Compounds in Polydimethylsiloxane Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 165-175
- Conner**, W.C.; Falconer, J.L. (1995): Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 95, 759-788
- Cooper**, W. J.; Mehran, M.; Riusech, D. J.; Joens, J. A. (1987): Abiotic Transformation of Halogenated Organics. 1. Elimination Reaction of 1,1,2,2-Tetrachloroethane and Formation of 1,1,2-Trichloroethene. *Environmental Science and Technology*, 21, 1112-1114
- Coq**, B.; Ferrat, G. Figueras, F. (1986): Conversion of Chlorobenzene over Palladium and Rhodium Catalysts of Widely Varying Dispersion. *Journal of Catalysis*, 101, 434-445
- Cristol**, S.J. (1947): The Kinetics of the Alkaline Dehydrochlorination of the Benzene Hexachloride Isomers. The Mechanism of Second-Order Elimination Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 338-342
- De Jong**, V.; Cieplik, M.K.; Louw, R. (2004): Formation of Dioxins in the Catalytic Combustion of Chlorobenzene and a Mikropollutant Like Mixture on Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Environmental Science and Technology*, 38, 5217-5223
- Del Angel**, G.; Benitez, J.L. (2000): Effect of HCl Acid on the Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium Supported Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 165, 9-13
- Doig**, S.D.; Boam, A.T.; Livingston, A.G.; Stuckey, D.C. (1999): Mass Transfer of Hydrophobic Solutes in Solvent Swollen Silicone Rubber Membranes. *Journal of Membrane Science*, 154, 127-140
- Ellington**, J.J.; Stancil, F.E.; Payne, W.D.; Trusty, C.D. (1988): Measurement of Hydrolysis Rate Constants for Evaluation of Hazardous Waste Land Disposal, Volume 3. Data on 70 Chemicals, NTISPB88-234 042/AS, EPA/600/S3-88/028

- Elliott**, D.W.; Zhang, W.-X. (2001): Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environmental Science and Technology*, 35, 4922-4926
- EPA** (1996). Soil Screening Guidance. Attachment C: Chemical Properties for SSL Development. <http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/attachc.pdf>, 21.02.2005
- Farrell**, J.; Kason, M.; Melitas, N.; Li, T. (2000): Investigation of the Long-Term-Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene. *Environmental Science and Technology*, 34, 514-521
- Ferguson**, J.F.; Pietari, J.M.H. (2000): Anaerobic Transformation and Bioremediation of Chlorinated Solvents. *Environmental Pollution*, 107, 209-215
- Figueiredo**, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Orfao, J.J.M. (1999): Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon*, 37, 1379-1389
- Frenzel**, H.: Katalytische Dehalogenierung von halogenorganischen Verbindungen im Grundwasser. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Umweltverfahrenstechnik und Agglomerationstechnik, 2004
- Fritsch**, D.; Kuhr, K.; Mackenzie, K.; Kopinke, F.-D. (2003): Hydrodechlorination of chloroorganic compounds in ground water by palladium catalysts: Part 1. Development of polymer-based catalysts and membrane reactor tests. *Catalysis Today*, 82, 105-118
- Georgi**, A.: Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen. Dissertation, Universität Leipzig, UFZ-Bericht Nr. 4/1998
- Georgi**, A.; Kopinke, F.-D. (2004): Interaction of Adsorption and Catalytic Reactions in Water Decontamination Processes. Part I. Oxidation of Organic Compounds with Hydrogen Peroxide Catalysed by Activated Carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, 9-18
- Gillham**, R.W.; O'Hannesin, S.F. (1994): Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Ground Water*, 32, 958-967



- Grittini, C.;** Malcomson, M.; Fernando, Q.; Korte, N. (1995): Rapid Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on the Surface of a Pd/Fe Bimetallic System. *Environmental Science and Technology*, 29, 2898-2900
- Guo, C.J.;** De Kee, D.; Harrison, B. (1992): Effect of Molecular Structure on Diffusion of Organic Solvents in Rubbers. *Chemical Engineering Science*, 47, 1525-1532
- Gurrath, M.;** Kuretzky, T.; Boehm, H.P.; Okhlopova, L.B.; Lisitsyn, A.S.; Likholobov, V.A. (2000): Palladium Catalysts on Activated Carbon Supports: Influence of Reduction Temperature, Origin of the Support and Pretreatments of the Carbon Surface. *Carbon*, 38, 1241-1255
- Haag, W. R.;** Mill, T. (1988): Effect of a Subsurface Sediment on Hydrolysis of Haloalkanes and Epoxides. *Environmental Science and Technology*, 22, 658-663
- Häggblom, M.M.;** Knight, V.K.; Kerkhof, L.J. (2000): Anaerobic Decomposition of Halogenated Aromatic Compounds. *Environmental Pollution*, 107, 199-207
- Heilmann, H. M.;** Wiesmann, U.; Stenstrom, M. K. (1996): Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of High Explosives RDX and HMX in Aqueous Solution and Adsorbed to Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*, 30, 1485-1492
- Heinen, A. W.;** Peters, J. A.; Van Beckum, H. (2001): The Combined Hydrolysis and Hydrogenation of Inulin Catalyzed by Bifunktional Ru/C. *Carbohydrate Research*, 330, 381-390
- Hoke, J.B.;** Gramiccioni, G.A.; Balko, E.N. (1992): Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1, 285-296
- Höroid, S.;** Vorlop, K.-D.; Tacke, T.; Sell, M. (1993): Development of Catalysts for a Selective Nitrate and Nitrite Removal from Drinking Water. *Catalysis Today*, 17, 21-30
- Howard, P.H.:** Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Vol.II. Lewis Publishers, Chelsea, USA, 1990
- Hu, X.;** Lei, L.; Chu, H.P.; Yue, P.L. (1999): Copper/Activated Carbon as Catalyst for Organic Wastewater Treatment. *Carbon*, 37, 631-637

- Ismadji**, S.; Bhatia, S.K. (2001): Characterization of Activated Carbons Using Liquid Phase Adsorption. Carbon, 39, 1237-1250
- Jeffers**, P. M.; Ward, L. M.; Woytowitch, L. M.; Wolfe, N. L. (1989): Homogeneous Hydrolysis Rate Constants for Selected Chlorinated Methanes, Ethanes, Ethenes, and Propanes. Environmental Science and Technology, 23, 965-969
- Joens**, A. J.; Slifker, R. A.; Cadavid, E. M.; Martinez, R. D.; Nickelsen, M. G.; Cooper, W. J. (1995): Ionic Strength and Buffer Effects in the Elimination Reaction of 1,1,2,2-Tetrachloroethane. Water Research, 29, 1924-1928
- Keller**, A.A.; Bierwagen, B.G. (2001): Hydrophobic Hollow Fiber Membranes for Treating MTBE-Contaminated Water. Environmental Science and Technology, 35, 1875-1879
- Khan**, F.I.; Husain, T.; Hejazi, R. (2004): An Overview and Analysis of Site Remediation Technologies. Journal of Environmental Management, 71, 95-122
- Kirchheim**, R. (1998): Permeation von Wasser und anderen kleinen Molekülen durch Polymere. Material and Corrosion, 49, 175-179
- Kodama**, K.; Kaguei, S.; Wakao, N. (1992): Batch Adsorption of Trichlorotrifluoroethane (Freon-113) onto Activated Carbon – Surface Diffusivity and Pore Diffusivity. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 70, 244-249
- Köhler**, R.: Elektrochemische und katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen im Grundwasser. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, UFZ-Bericht Nr. 5/2000
- Kondow**, T.; Okazaki, K.; Katsuhara, Y. (1982): Vapor Phase Hydrolysis of Benzal Chlorides Having Trifluoromethyl Group on Solid Acid Catalysts. Journal of Fluorine Chemistry, 21, 79
- Kopinke**, F.-D.; Georgi, A.; Weiß, H. (2004b): Letter to the Editor: Nanoscale Iron for Environmental Remediation: An Overview. Journal of Nanoparticle Research, 6, 123

- Kopinke**, F.-D.; Köhler, R.; Mackenzie, K.; Borsdorf, H.; Schüth, C. (2002a): Katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen aus kontaminierten Grundwässern. *Grundwasser*, 3/2002, 140-145
- Kopinke**, F.D.; Mackenzie, K.; Koehler, R.; Georgi, A. (2004a): Alternative Sources of Hydrogen for Hydrodechlorination of Chlorinated Organic Compounds in Water on Pd Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 271, 119-128
- Kopinke**, F.-D.; Mackenzie, K.; Köhler, R. (2003b): Catalytic Hydrodechlorination of Groundwater Contaminants in Water and in the Gas Phase Using Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1349, 1-10
- Kopinke**, F.-D.; Mackenzie, K.; Köhler, R.; Battke, J. (2003a): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Projektverbund SAFIRA – Teilprojekt B 3.1: Reduktive Dechlorierung von Chloraromaten mit elektrochemischen Methoden und Membran-gestützten Katalysatoren zur *in situ*-Behandlung von kontaminierten Grundwässern - Berichtszeitraum: 1.7.1999-30.6.2002. Förderkennzeichen des BMBF: 02WT9940/9
- Kopinke**, F.-D.; Mackenzie, K.; Köhler, R.; Georgi, A.; Roland, U. (2002b): Konzepte zur Grundwasserreinigung. In: Grunwald, A. (Hrsg.): *Technikgestaltung für eine nachhaltige Entwicklung*. Berlin: edition sigma, 317-341
- Kopinke**, F.-D.; Mackenzie, K.; Köhler, R.; Georgi, A.; Weiß, H.; Roland, U. (2003c): Konzepte zur Grundwasserreinigung. *Chemie Ingenieur Technik*, 75, 329-339
- Kopinke**, F.-D.; Mackenzie, K.; Köhler, R.; Weiß, H.; Schüth, C.; Grathwohl, P. (2001): Verfahren und Vorrichtung zur Dekontamination von Wässern, die mit organischen Halogenverbindungen (HKW) belastet sind. Patentantrag, 13. Juli 2001 beim DP-Amt eingereicht, AZ 10133609.8; DE 101 33 609 A1, 13.7.2001/13.2.2003, PCT/EP02/070826
- Korte**, N.E.; Zutmann, J.L.; Schlosser, R.M.; Liang, L.; Gu, B.; Fernando, Q. (2000): Field Application of Palladized Iron for the Dechlorination of Trichloroethene. *Waste Management*, 20, 687-694



- Kouras**, A.; Zouboulis, A.; Samara, C.; Kouimtzis, T. (1998): Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Combined Physicochemical Processes – The Behaviour of Lindane. *Environmental Pollution*, 103, 193-202
- Kovalchuk**, V.I.; d'Itri, J.L. (2004): Catalytic Chemistry of Chloro- and Chlorofluorocarbon Dehalogenation: From Macroscopic Observations to Molecular Level Understanding. *Applied Catalysis A: General*, 271, 13-25
- Kovenklioglu**, S.; Balko, E. N.; Hoke, J.B.; Farrauto, R.J.; Gramiccioni, A. (1993): Method of Hydrodehalogenating Halogenated Organic Compounds in Aqueous Environmental Sources. U.S. Patent #5.196.617, 23. März 1993
- Kovenklioglu**, S.; Cao, J.; Shah, D.; Farrauto, R.J.; Balko, E.N. (1992): Direct Catalytic Hydrodechlorination of Toxic Organics in Wastewater. *AIChE Journal*, 38, 1003-1012
- Kowalzik**, A.; Pilchowski, K. (1999): Untersuchung zur adsorptiven Abtrennung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) aus huminstoffhaltigen Wässern mit neuartigen Adsorberpolymeren und Aktivkohlen. Teil I: Isothermen und Kinetik der Adsorption. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 27, 79-86
- Kraft**, S.; Grathwohl, P. (2003): Untersuchungen zum Langzeiteinsatz der In-situ-Aktivkohlefiltration zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Grundwasser. *Grundwasser*, 1/2003, 23-31
- Kucklick**, J.R.; Hinckley, D.A.; Bidleman, T.F. (1991): Determination of Henry's Law Constants for Hexachlorocyclohexanes in Distilled Water and Artificial Seawater as a Function of Temperature. *Marine Chemistry*, 34, 197-209
- Lampe**, V.; Neen, U.; Villock, G. (1995): Untersuchungen zum Gefährdungspotential einer Schadstoffablagerung der chemischen Industrie in der Region Bitterfeld. *Altlasten-Spektrum*, 3/1995, 138-147
- Landesanstalt** für Umweltschutz Baden-Württemberg (1993): Stoffbericht Hexachlorcyclohexan (HCH) - Hexachlorcyclohexan (HCH) in Altlasten.  
<http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte/tba09-93/hch.html>, 29.04.2002

- Langwaldt**, J.H.; Puhakka, J.A. (2000): On-Site Biological Remediation of Contaminated Groundwater: A Review. *Environmental Pollution*, 107, 187-197
- Levenspiel**, O.: Chemical Reaction Engineering. 2nd Edition. New York: J. Wiley & Sons, 1972
- Li**, L.; Quinlivan, P.A.; Knappe, D.R.U. (2002): Effects of Activated Carbon Surface Chemistry and Pore Structure on the Adsorption of Organic Contaminants from Aqueous Solution. *Carbon*, 40, 2085-2100
- Li**, T.; Farrell, J. (2000): Reductive Dechlorination of Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride Using Iron and Palladized-Iron Cathodes. *Environmental Science and Technology*, 34, 173-179
- Li**, T.; Farrell, J. (2001): Electrochemical Investigation of the Rate-Limiting Mechanisms for Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride Reduction at Iron Surfaces. *Environmental Science and Technology*, 35, 3560-3565
- Lide**, D.R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition. Boca Raton: CRC Press, 1994
- Liu**, X.; Peng, P.; Fu, J.; Huang, W. (2003): Effects of FeS on the Transformation Kinetics of  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane. *Environmental Science and Technology*, 37, 1822-1828
- Lowry**, G.V.; Reinhard, M. (1999): Hydrodehalogenation of 1- to 3-Carbon Halogenated Organic Compounds in Water Using a Palladium Catalyst and Hydrogen Gas. *Environmental Science and Technology*, 33, 1905-1910
- Lowry**, G.V.; Reinhard, M. (2000): Pd-Catalyzed TCE Dechlorination in Groundwater: Solute Effects, Biological Control, and Oxidative Catalyst Regeneration. *Environmental Science and Technology*, 34, 3217-3223
- Lowry**, G.V.; Reinhard, M. (2001): Pd-Catalysed TCE Dechlorination in Water: Effect of  $[H_2](aq)$  and  $H_2$ -Utilizing Competitive Solutes on the TCE Dechlorination Rate and Product Distribution. *Environmental Science and Technology*, 35, 696-702
- Lueking**, A.D.; Yang, R.T. (2004): Hydrogen Spillover to Enhance Hydrogen-Storage – Study of the Effect of Carbon Physicochemical Properties. *Applied Catalysis A: General*, 265, 259-268

- Lunin, V.V.; Lokteva, E.S.** (1996): Reviews – Catalytic Hydrodehalogenation of Organic Compounds. Russian Chemical Bulletin, 45, 1519-1533
- Mabey, W.; Mill, T.** (1978): Critical Review of Hydrolysis of Organic Compounds in Water under Environmental Conditions. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 7, 383-415
- Mackenzie, K.; Battke, J.; F.-D. Kopinke** (2005b): Catalytic Effects of Activated Carbon on Hydrolysis Reactions of Chlorinated Organic Compounds. Part 1:  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane. Catalysis Today, 102-103, 148-253
- Mackenzie, K.; Battke, J.; Köhler, R.; Kopinke, F.-D.** (2005a): Catalytic Effects of Activated Carbon on Hydrolysis Reactions of Chlorinated Organic Compounds. Part 2: 1,1,2,2-Tetrachloroethane. Applied Catalysis B: Environmental, 59, 171-179
- Mackenzie, K.; Frenzel, H.; Kopinke, F.-D.** (2005c): Hydrodehalogenation of Halogenated Hydrocarbons in Water with Pd Catalysts: Reaction Rates and Surface Competition. Applied Catalysis B: Environmental, eingereicht am 24.06.05
- Mackenzie, K.; Koehler, R.; Weiß, H.; Kopinke, F.-D.** (2000): Dechlorination of Chlorohydrocarbons in Groundwater Using Novel Membrane-Supported Catalysts. In: Wickramanayake, G.B.; Gavaskar, A.R.; Chen, A.S.C. (Hrsg.): Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Columbus (Richland): Batelle Press, 331-338
- Matatov-Meytal, Y. I.; Sheintuch, M.** (1998): Catalytic Abatement of Water Pollutants. Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, 309-326
- Matatov-Meytal, Y. I.; Sheintuch, M.** (2000): Catalytic Regeneration of Chloroorganics-Saturated Activated Carbon Using Hydrodechlorination. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39, 18-23
- Matatov-Meytal, Y.; Nekhamkina, O.; Sheintuch, M.** (1999): Modeling and Optimization of a Periodic Process of Adsorption and Catalytic Regeneration. Chemical Engineering Science, 54, 1505-1517



- Matatov-Meytal**, Y.; Sheintuch, M. (2002): Hydrotreating Processes for Catalytic Abatement of Water Pollutants. *Catalysis Today*, 75, 63-67
- McGovern**, T.; Guerin, T.F.; Horner, S.; Davey, B. (2002): Design, Construction and Operation of a Funnel and Gate In-Situ Permeable Reactive Barrier for Remediation of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater. *Water, Air and Soil Pollution*, 136, 11-31
- McNab**, W.W.; Ruiz, R. (1998): Palladium-Catalyzed Reductive Dehalogenation of Dissolved Chlorinated Aliphatics Using Electrolytically-Generated Hydrogen. *Chemosphere*, 37, 925-936
- McNab**, W.W.; Ruiz, R.; Reinhard, M. (2000): In-Situ Destruction of Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater Using Catalytic Reductive Dehalogenation in a Reactive Well: Testing and Operational Experiences. *Environmental Science and Technology*, 34, 149-153
- Meyers**, R.A. (Hrsg.): *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. New York: John Wiley & Sons, 1998
- Munakata**, N.; McNab, W.; Haag, W.; Roberts, P.V.; Reinhard, M. (1997): Effects of Water on Pd-Catalyzed Hydrodehalogenation. 213th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, USA, Division of Environmental Chemistry, Preprint of Papers, 37, 159-161
- Munakata**, N.; Roberts, P.V.; Reinhard, M. (1998): Catalytic Dechlorination of Halogenated Hydrocarbon Compounds Using Supported Palladium: A Preliminary Assessment of Matrix Effects. *Groundwater Quality: Remediation and Protection, Proceedings of the QC'98 Conference, Tübingen, September 1998*, 491-496
- Murena**, F.; Gioia, F. (2002): Catalytic Hydrotreatment of Water Contaminated by Chlorinated Aromatics. *Catalysis Today*, 75, 57-61
- Neary**, D.G.; Bush, P.B.; Michael, J.L. (1993): Fate, Dissipation and Environmental Effects of Pesticides in Southern Forests: A Review of a Decade of Research Progress. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 411-428

- Ngabe**, B.; Bidleman, T.F.; Falconer, R.L. (1993): Base Hydrolysis of Alpha- and Gamma-Hexachlorocyclohexanes. *Environmental Science and Technology*, 27, 1930-1933
- Nutt**, M.O.; Hughes, J.B.; Wong, M.S. (2005): Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination. *Environmental Science and Technology*, 39, 1346-1353
- Ordonez**, S.; Sastre, H.; Diez, F. (2000): Hydrodechlorination of Aliphatic Organochlorinated Compoundsm over Commercial Hydrogenation Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 25, 49-58
- Pagan**, M.; Cooper, W.J.; Joens, J.A. (1998): Kinetic Studies of the Homogeneous Abiotic Reactions of Several Chlorinated Aliphatic Compounds in Aqueous Solutions. *Applied Geochemistry*, 13, 779-785
- Pauly**, S.: Permeability and Diffusion Data. In: Brandrup, J.; Immergut, E.H. (Hrsg.): *Polymer Handbook*. Bd. VI, New York: John Wiley & Sons, 1989, 435-449
- Perrone**, L.; Prati, L.; Rossi, M. (1998): Removal of Chlorinated Organic Compounds from Water by Catalytic Dehydrohalogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 15, 241-246
- Pirkanniemi**, K.; Sillanpää, M. (2002): Heterogenous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: a Review. *Chemosphere*, 48, 1047-1060
- Prüsse**, U.; Hähnlein, M.; Daum, J.; Vorlop, K.-D. (2000): Improving the Catalytic Nitrate Reduction. *Catalysis Today*, 55, 79-90
- Prüsse**, U.; Vorlop, K.-D. (2001): Supported Bimetallic Palladium Catalysts for Water-Phase Nitrate Reduction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173, 313-328
- Rippen**, G.: *Handbuch Umweltchemikalien*. 36. Erg. Lfg. 10/96, Landsberg am Lech: Ecomed-Verlag, 1996
- Roberts**, P.V.; Cornel, P.; Summer, R.S. (1985): External Mass-Transfer Rate in Fixed-Bed Adsorption. *Journal of Environmental Engineering – ASCE*, 111, 891-905

- Roberts**, A.L.; Jeffers, P.M.; Wolfe, N.L.; Gschwend, P.M. (1993): Structure-Reactivity Relationships in Dehydrohalogenation Reactions of Polychlorinated and Polybrominated Alkanes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, 1-39
- Romantschuk**, M.; Sarand, I.; Petänen, T.; Peltola, R.; Jonsson-Vihanne, M.; Koivola, T.; Yrälä, K.; Hahtela, K.: (2000): Means to Improve the Effect of In Situ Bioremediation of Contaminated Soil: An Overview of Novel Approaches. *Environmental Pollution*, 107, 179-185
- Schad**, H.; Klein, R.; Stiehl, M.; Schüth, C. (2003): Katalytische Hydrodechlorierung von LCKW im Rahmen der Abstromsicherung mittels "Drain-and-Gate" am Standort Denkendorf. *Grundwasser*, 3/2003, 140-145
- Schreier**, C.G.; Reinhard, M. (1995): Catalytic Hydrodehalogenation of Chlorinated Ethylenes Using Palladium and Hydrogen for the Treatment of Contaminated Water. *Chemosphere*, 31, 3475-3487
- Schüth**, C.; Disser, S.; Schüth F.; Reinhard, M. (2000): Tailoring Catalysts for Hydrodechlorination of Chlorinated Hydrocarbon Contaminants in Groundwater. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, 147-152
- Schüth**, C.; Kummer, F. (2003): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Projektverbund SAFIRA – Teilprojekt B 3.2: Zeolith-gestützte Katalysatoren zur Hydrodehalogenierung und Hydrierung von Schadstoffen im Grundwasser. Berichtszeitraum: 1.7.1999-30.6.2002; Förderkennzeichen des BMBF: 02WT9941/1
- Schüth**, C.; Kummer, N.A.; Weidenthaler, C.; Schad, H. (2004): Field Application of a Tailored Catalyst for Hydrodechlorination Chlorinated Hydrocarbon Contaminants in Groundwater. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 197-203
- Schüth**, C.; Reinhard, M. (1998): Hydrodechlorination and Hydrogenation of Aromatic Compounds over Palladium on Alumina in Hydrogen-Saturated Water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, 215-221



- Schwarzenbach**, R. P.; Geschwend, P. M.; Imboden, D. M.: Environmental Organic Chemistry. 3. Aufl., New York: John Wiley & Sons, 1993
- Sharom**, M.S.; Miles, J.R.W.; Harris, C.R.; McEwen, F.L. (1980): Persistence of 12 Insecticides in Water. Water Research, 14, 1089-1093
- Sheintuch**, M.; Matatov-Meytal, Y.I. (1999): Comparison of Catalytic Processes with other Regeneration Methods of Activated Carbons. Catalysis Today, 53, 73-80
- Shindler**, Y.; Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch, M. (2001): Wet Hydrodechlorination of p-Chlorophenol Using Pd-Supported on an Activated Carbon Cloth. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40, 3301-3308
- Siantar**, D.P.; Schreier, C.G.; Chou, C.-S.; Reinhard, M. (1996): Treatment of 1,2-Dibromo-3-Chloropropane and Nitrate-Contaminated Water with Zero-Valent Iron or Hydrogen/Palladium Catalysts. Water Research, 30, 2315-2322
- Sotelo**, J.L.; Ovejero, G.; Delgado, J.A.; Martinez, I. (2002a): Adsorption of Lindane from Water onto GAC: Effect of Carbon Loading on Kinetic Behavior. Chemical Engineering Journal, 87, 111-120
- Sotelo**, J.L.; Ovejero, G.; Delgado, J.A.; Martinez, I. (2002b): Comparison of Adsorption Equilibrium and Kinetics of Four Chlorinated Organics From Water onto GAC. Water Research, 36, 599-608
- Statistisches Bundesamt Deutschland** (2005):  
[http://www.statistik-portal.de/Statistik-Portal/de\\_jb10\\_jahrtabu1.asp](http://www.statistik-portal.de/Statistik-Portal/de_jb10_jahrtabu1.asp), 30.03.2005
- Staudinger**, J.; Roberts, P.V. (2001): A Critical Compilation of Henry's Law Constant Temperature Dependence Relations for Organic Compounds in Dilute Aqueous Solutions. Chemosphere, 44, 561-576
- Suh**, D.J.; Park, T.-J. (1993): Effect of Surface Oxygen Groups of Carbon Supports on the Characteristics of Pd/C-Catalysts. Carbon, 31, 427-435

- Sun**, K.; Liu, J.; Nag, N.; Browning, N. D. (2002): Studying the Metal-Support Interaction in Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by Atomic-Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Catalysis Letters*, 84, 193-199.
- Syracuse Research Corporation** (2004): <http://www.syrres.com/esc/>, 23.11.2004
- Teutsch**, G. und Grathwohl, P.: Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. Technischer Bericht LAG 11/97, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1997
- Teutsch**, G.; Grathwohl, P.; Schad, H.; Werner, P. (1996): In-Situ-Reaktionswände – ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. *Grundwasser*, 1/1996, 12-20
- Ukisu**, Y.; Miyadera, T. (1997): Hydrogen-Transfer Hydrodehalogenation of Aromatic Halides with Alcohols in the Presence of Noble Metal Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 125, 135-142
- Ukisu**, Y.; Miyadera, T. (2004): Dechlorination of Dioxins with Supported Palladium Catalysts in 2-Propanol Solution. *Applied Catalysis A: General*, 271, 165-170
- Urano**, K.; Yamamoto, E.; Tonegawa, M.; Fujie, K. (1991): Adsorption of Chlorinated Organic Compounds on Activated Carbon from Water. *Water Research*, 25, 1459-1464
- Urbano**, F.J.; Marinas, J.M. (2001): Hydrogenolysis of Organohalogen Compounds over Palladium Supported Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173, 329-345
- Ustyugova**, N. V.; Ostrovskii, Y. V.; Belozerov, I. M.; Batrakov, G. N.; Kisarov, V. M. (1987): Hydrolysis of Methylchloroform During Recovery at Activated Carbon Ar-A. Übersetzt aus *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 60, 2515-2519
- Vahdat**, N. (1997): Theoretical Study of the Performance of Activated Carbon in the Presence of Binary Vapor Mixtures. *Carbon*, 35, 1545-1557
- Verschueren**, K.: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 3. Aufl., New York: Van Nostrand Reinhold, 1996

- Vogel**, T.M.; Criddle, C.S.; McCarty, P.L. (1987): Transformation of Halogenated Aliphatic Compounds. Environmental Science and Technology Critical Review, 21, 722-736
- Wan**, C.; Chen, Y.H.; Wei, R. (1998): Dechlorination of Chloromethanes on Iron and Palladium-Iron Bimetallic Surface in Aqueous Systems. Environmental Toxicology and Chemistry, 18, 1091-1096
- Wang**, C.B.; Zhang, W.-X. (1997): Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. Environmental Science and Technology, 31, 2154-2156
- Weber**, E.J. (1996): Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism. Environmental Science and Technology, 36, 716-719
- Weiß**, H.; Teutsch, G.; Daus, B. (Hrsg.): SAFIRA – Abschlussbericht zum Projektverbund. UFZ-Bericht Nr. 12/2004
- Weiß**, H.; Teutsch, G.; Fritz, P.; Daus, B.; Dahmke, A.; Grathwohl, P.; Trabitzzsch, R.; Feist, B.; Ruske, R.; Böhme, O.; Schirmer, M. (2001): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) – 1. Information zum Forschungsschwerpunkt am Standort Bitterfeld. Grundwasser, 3/2001, 113-122
- Wiener**, H.; Blum, J.; Sasson, Y. (1991): Transfer Hydrogenolysis of Aryl Halides and Other Hydrogen Acceptors by Formate Salts in the Presence of Pd/C Catalysts. Journal of Organic Chemistry, 56, 6145-6148
- Wolborska**, A.; Pustelnik, P. (1996): A Simplified Method for Determination of the Break-Through Time of an Adsorbent Layer. Water Research, 30, 2643-2650
- Wolfe**, N.L.: Screening of Hydrolytic Reactivity of OSW Chemicals. Report of Environmental Research Laboratory. Athens: U.S. EPA, 1985
- Xia**, C.; Xu, J.; Wu, W.; Liang, X. (2004): Pd/C-Catalyzed Hydrodehalogenation of Aromatic Halides in Aqueous Solution at Room Temperature under Normal Pressure. Catalysis Communication, 5, 383-386



- Xiao**, B.; Yu, Z.; Huang, W.; Song, J.; Peng, P. (2004): Black Carbon and Kerogen in Soils and Sediments. 2. Their Role in Equilibrium Sorption of Less-Polar Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology*, 38, 5842-5852
- Yeom**, C.K.; Kim, H.K.; Rhim, J.W. (1999): Removal of Trace VOCs from Water through PDMS Membranes and Analysis of their Permeation Behaviors. *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 601-611
- Yuan**, G.; Keane, M.A. (2003a): Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols at 273 K. *Catalysis Communication*, 4, 195-201
- Yuan**, G.; Keane, M.A. (2003b): Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Carbon Supported Palladium: An Evaluation of Transport Limitations. *Chemical Engineering Science*, 58, 257-267
- Yuan**, G.; Keane, M.A. (2004): Liquid Phase Hydrodechlorination of Chlorophenols over Pd/C and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Consideration of HCl/Catalyst Interactions and Solution pH Effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 301-314
- Zhang**, L.; Arnold, W.A.; Hozalski, R.M. (2004): Kinetics of Haloacetic Acid Reactions with FeO. *Environmental Science and Technology*, 38, 6881-6889
- Zhang**, P.; Tao, X.; Li, Z.; Bowman, R.S. (2002): Enhanced Perchloroethylene Reduction in Column Systems Using Surfactant-Modified Zeolite/Zero-Valent Iron Pellets. *Environmental Science and Technology*, 36, 3597-3603
- Zhang**, W. (2003): Nanoscale Iron for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323-332
- Zhang**, W.-X.; Wang, C.-B.; Lien, H.-L. (1998): Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles. *Catalysis Today*, 40, 387-395
- Zhang**, Z.; Pawliszyn, J. (1993): Headspace Solid-Phase Microextraction. *Analytical Chemistry*, 65, 1843-1852

## Anhang

## A1 Tabellen zum experimentellen Teil

**Tab. A1-1:** Charakterisierung der Aktivkohle Filtrasorb TL830 (gemörsert;  $d_p = 1 \dots 1,6$  mm)

|                                                          |                                      |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| BET-Oberfläche <sup>[1]</sup>                            | 727 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>   |
| BET-Oberfläche Mikroporen <sup>[2]</sup>                 | 509 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>   |
| Spez. Porenvolumen <sup>[3]</sup>                        | 0,46 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> |
| Spez. Volumen Mikroporen <sup>[2]</sup>                  | 0,27 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> |
| Punkt der Nullladung (pH <sub>pzc</sub> ) <sup>[4]</sup> | 10,8...11,5                          |
| Aschegehalt                                              | 5 Ma-%                               |

<sup>[1]</sup> N<sub>2</sub>-Adsorption<sup>[2]</sup> N<sub>2</sub>-Adsorption, t-Plot Mikroporenanalyse<sup>[3]</sup> N<sub>2</sub>-Adsorption, Gesamtporenvolumen aus der Adsorption von  $p/p_0 = 0,978$ <sup>[4]</sup> "Immersed"-Methode: pH<sub>pzc</sub> = 10,8; pH-Drift-Methode: pH<sub>pzc</sub> = 11,5 (nach Bourikas et al., 2003)

**Tab. A1-2:** Experimente zur Bestimmung von Sorptionsgleichgewichten

| Sorbens                                                  | Sorptiv(e)              | $V_{LM}$<br>[mL] | $m_{Sorbens}$<br>[mg]                            | $m_{Sorptiv}$<br>[mg] |
|----------------------------------------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[1][2]</sup>      | 1-Brom-3-Propanol       | 200              | 3200                                             | 8,0                   |
|                                                          | Chloroform              |                  |                                                  |                       |
|                                                          | 1,1,2,2-Tetrachlorethan |                  |                                                  |                       |
|                                                          | Chlorbenzol             |                  |                                                  |                       |
|                                                          | 4-Bromtoluol            |                  |                                                  |                       |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[1][2]</sup>      | n-Bromhexan             | 200              | 48; 160; 480                                     | 8,0                   |
|                                                          | Chlorbenzol             |                  |                                                  |                       |
| Silikonöl <sup>[1]</sup>                                 | Tetrachlormethan        | 50               | 10000                                            | 1,8                   |
| Silikonöl <sup>[1]</sup>                                 | 1-Brom-3-Propanol       | 50               | 220; 550; 1000; 1990;<br>2370; 5950              | 2,0                   |
|                                                          | Chloroform              |                  |                                                  |                       |
| PDMS-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[1][2]</sup> | 1,1,2,2-Tetrachlorethan | 200              | 1580; 2820; 45000                                | 4,0                   |
|                                                          | Chloroform              |                  |                                                  |                       |
| PDMS-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[3][2]</sup> | 1-Brom-3-Propanol       | 200              | 54; 108; 154; 204; 354;<br>518; 1016; 1926; 3062 | 4,0                   |
|                                                          | n-Bromhexan             |                  |                                                  |                       |
| Pd/AK <sup>[4][2]</sup>                                  | 1-Brom-3-Propanol       | 200              | 52; 112; 260; 515; 1011                          | 7,0                   |
| Pd/AK <sup>[1][2][5]</sup>                               | 1-Brom-3-Propanol       | 200              | 51; 104; 258; 502; 1012                          | 7,0                   |
| Pd/AK <sup>[1][2]</sup>                                  | 1,1,2,2-Tetrachlorethan | 200              | 11; 20; 30; 46; 65; 85                           | 2,4                   |
|                                                          | n-Bromhexan             |                  |                                                  | 4,3                   |
| Pd/AK <sup>[6][7]</sup>                                  | 1,1,2,2-Tetrachlorethan | 50               | 11; 26; 50; 99; 252                              | 5,1                   |

<sup>[1]</sup> Extraktion der Wasserphase und Analyse des Extraktes mit GC/MS

<sup>[2]</sup> Korngrößenfraktion  $d_5 = 63...125 \mu m$

<sup>[3]</sup> Analyse von n-Bromhexan in der Headspace-Phase mit GC/MS. 1-Brom-3-Propanol wurde nicht analysiert.

<sup>[4]</sup> Analyse der Wasserphase mit GC/FID und Tenax-Säule

<sup>[5]</sup> Aus einer wässrigen Lösung mit 35 mg L<sup>-1</sup> Brompropanol konnten im Extrakt 77 % des Brompropanols wiedergefunden werden. Die Wiederfindung aus einer wässrigen Lösung mit 3,5 mg L<sup>-1</sup> Brompropanol betrug im Extrakt 78 %. Im Konzentrationsbereich von 3,5 bis 35 mg L<sup>-1</sup> wurde die Brompropanolkonzentration in wässriger Lösung durch Multiplikation der gefundenen Brompropanolkonzentration im Extrakt mit dem Korrekturfaktor von 1,3 berechnet.

<sup>[6]</sup> Headspace-Analytik mittels GC/MS

<sup>[7]</sup> Korngrößenfraktion  $d_5 = 125...250 \mu m$



**Tab. A1-3:** Hydrodehalogenierung von Chlorbenzol (MCB) und 4-Bromtoluol (4-BT) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator

| Reaktionslösung                         | 4 mM NaOH <sup>[1]</sup>          |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| $c_{\text{Pd/Al}_2\text{O}_3} =$        | 100 mg L <sup>-1</sup>            |
| $c_{0,\text{MCB}} =$                    | 31,8 mg L <sup>-1</sup>           |
| $c_{0,4\text{-BT}} =$                   | 21,7 mg L <sup>-1</sup>           |
| Analyten; Analysenmethode; Kalibrierung | Halogenide; IC; externer Standard |

<sup>[1]</sup> Um möglichst schnelle Reaktionen zu erreichen, wurde das Reaktionsmedium alkalisiert (siehe Kap. 4.1.1.3).

**Tab. A1-4:** Hydrodechlorierung von Chloroform (CF) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator

| Reaktionslösung                         | 1 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>[1]</sup>      |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| $c_{\text{Pd/Al}_2\text{O}_3} =$        | 400 mg L <sup>-1</sup>                                  |
| $c_{\text{PDMS-Pd/Al}_2\text{O}_3} =$   | 500 mg L <sup>-1</sup>                                  |
| $c_{0,\text{CF/TeCA}} =$                | 10 mg L <sup>-1</sup>                                   |
| Analyten; Analysenmethode; Kalibrierung | Methan & Ethan; GC/MS; externer Standard <sup>[2]</sup> |

<sup>[1]</sup> Die verwendeten Katalysatormengen veränderten den pH-Wert der Reaktionslösung nicht signifikant. Die Hydrolyse von TeCA ist in 1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> praktisch vollständig unterdrückt.

<sup>[2]</sup> Für Methan und Ethan wurden externe Kalibrierungen durchgeführt. In Referenzversuchen wurden die hochreaktiven Substanzen Tetrachlormethan ( $c_0 = 12,9 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $A_{90} > 50 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) und 1,1,1,2-Tetrachlorethan ( $c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $A_{90} > 50 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) dechloriert. Die Stoffmengen [mol] von Tetrachlormethan und 1,1,1,2-Tetrachlorethan im Referenzansatz waren mit den Stoffmengen von CF und TeCA identisch. Die Reaktionsbedingungen waren in beiden Versuchen vergleichbar. Nach 12 h Reaktionszeit wurde im Referenzansatz praktisch vollständiger Umsatz angenommen ( $X > 99,9 \%$ ) und die Konzentrationen  $c_{t \rightarrow \infty}^{\text{ges}}$  von Methan und Ethan in der Gasphase gemessen. Zur Bestimmung von  $c_{t \rightarrow \infty}^{\text{ges}}$  in den Ansätzen mit PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator wurde im Referenzansatz zum Ausgleich von Sorptionseffekten die gleiche Katalysatormengen zugegeben wie im Versuch mit CF und TeCA. Der CKW-Umsatz wurde berechnet als  $X = c_t^{\text{ges}} / c_{t \rightarrow \infty}^{\text{ges}}$ .

**Tab. A1-5:** Hydrodebromierung von 1-Brom-3-Propanol (BrPrOH) und n-Bromhexan (MBHA) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PDMS-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator

|                                       |                                                    |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Reaktionslösung                       | 1 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>11)</sup> |
| $G_{\text{Pd/Al}_2\text{O}_3} =$      | 400 mg L <sup>-1</sup>                             |
| $G_{\text{PDMS-Pd/Al}_2\text{O}_3} =$ | 500 mg L <sup>-1</sup>                             |
| $G_{0,\text{BrPrOH/MBHA}} =$          | 20 mg L <sup>-1</sup>                              |
| Analyten                              | n-Propanol & n-Hexan                               |
| Analysenmethode                       | GC/MS & GC/FID                                     |
| Kalibrierung n-Propanol               | externer Standard                                  |
| Kalibrierung n-Hexan                  | externer Standard (He/Hexan)                       |

<sup>11)</sup> Batchversuche zur Untersuchung der Hydrolysekinetik ergaben, dass 1-Brom-3-Propanol zwar in alkalischer Lösung langsam hydrolysiert, jedoch nicht in 1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Laut Haag und Mill (1988) unterliegt n-Bromhexan einer langsamen alkalischen Hydrolyse. In eigenen Batchexperimenten konnte in 1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keine Hydrolyse von Bromhexan beobachtet werden.

**Tab. A1-6:** Hydrodehalogenierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) und n-Bromhexan (MBHA) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Pd/AK-Katalysator

|                                         |                                                       |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Reaktionslösung                         | 0,25 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>11)</sup> |
| $G_{\text{Kat}} =$                      | 250 mg L <sup>-1</sup>                                |
| $G_{0,\text{TeCA}} =$                   | 11,9 mg L <sup>-1</sup>                               |
| $G_{0,\text{MBHA}} =$                   | 21,5 mg L <sup>-1</sup>                               |
| Analyten; Analysenmethode; Kalibrierung | Halogenide; IC; externer Standard                     |

<sup>11)</sup> Die verwendeten Katalysatormengen veränderten den pH-Wert der Reaktionslösung nicht signifikant (pH = 3,7). Die Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan ist in 0,25 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> praktisch vollständig unterdrückt.

**Tab. A1-7:** Hydrodechlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) am Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Pd/AK-Katalysator (Vorreduktion des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators im H<sub>2</sub>-gesättigten Wasser)

|                                         |                                                    |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Reaktionslösung                         | 1 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>11)</sup> |
| $G_{\text{Kat}} =$                      | 250 mg L <sup>-1</sup>                             |
| $d_p =$                                 | 125...250 μm                                       |
| $G_{0,\text{TeCA}} =$                   | 20 mg L <sup>-1</sup>                              |
| Analyten; Analysenmethode; Kalibrierung | Chlorid; IC; externer Standard                     |

<sup>11)</sup> Die Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan ist in 1 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vernachlässigbar.

**Tab A1-8:** Flussregime während der 1. Reaktionsphase im Säulenversuch nach Beladung der Aktivkohle mit CKW aus Grundwasser. Die Ersetzung von NaOH durch dest. Wasser oder verd.  $\text{HNO}_3$  diente der Auflösung von Präzipitaten.

| Zeit [h] | $\dot{V}$ [mL min <sup>-1</sup> ] | Eluent                     |
|----------|-----------------------------------|----------------------------|
| 0,0      | 0,04                              | 0,01 N NaOH                |
| 9,6      | 0,00                              | "                          |
| 22,3     | 0,04                              | "                          |
| 26,0     | 0,12                              | "                          |
| 32,7     | 0,79                              | dest. $\text{H}_2\text{O}$ |
| 33,0     | 0,03                              | 0,1 mN NaOH                |
| 48,9     | 0,25                              | 0,01 N NaOH                |
| 53,3     | 0,12                              | 1 mN NaOH                  |
| 72,8     | 0,12                              | 0,01 N NaOH                |
| 77,0     | 0,04                              | "                          |
| 142,3    | 0,12                              | "                          |
| 149,2    | 0,04                              | "                          |
| 166,4    | 0,12                              | "                          |
| 170,0    | 0,33                              | dest. $\text{H}_2\text{O}$ |
| 172,0    | 0,09                              | "                          |
| 191,8    | 0,70                              | 0,2 N $\text{HNO}_3$       |
| 192,8    | 0,70                              | dest. $\text{H}_2\text{O}$ |
| 193,6    | 0,13                              | 0,01 N NaOH                |
| 201,9    | 0,04                              | dest. $\text{H}_2\text{O}$ |
| 214,3    | 0,10                              | "                          |



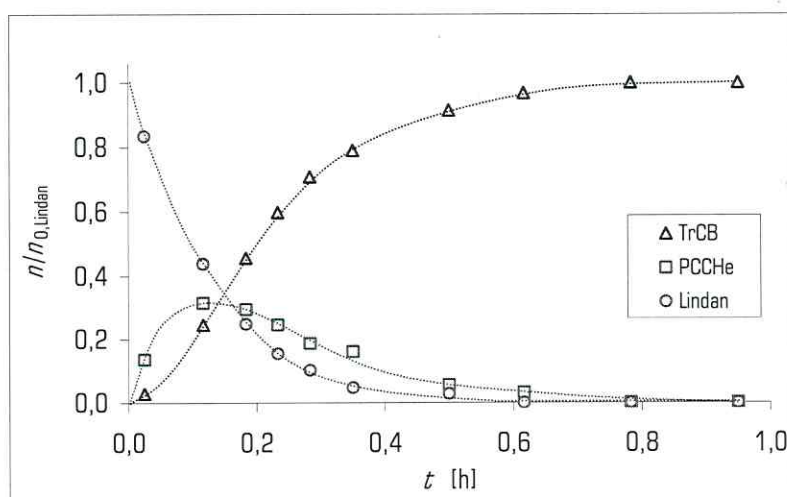
**Tab A1-9:** Flussregime während der 2. Reaktionsphase im Säulenversuch nach Beladung der Aktivkohle mit CKW aus Grundwasser

| Zeit [h] | $\dot{V}$ [mL min <sup>-1</sup> ] | Eluent                 |
|----------|-----------------------------------|------------------------|
| 0,0      | 0,12                              | 0,01 N NaOH            |
| 1,8      | 0,11                              | "                      |
| 6,2      | 0,04                              | "                      |
| 73,8     | 0,03                              | "                      |
| 76,2     | 0,03                              | "                      |
| 80,2     | 0,03                              | "                      |
| 97,1     | 0,03                              | "                      |
| 105,4    | 0,03                              | "                      |
| 105,4    | 1,00                              | 1,2 N HNO <sub>3</sub> |
| 105,9    | 1,00                              | dest. H <sub>2</sub> O |
| 106,3    | 0,03                              | 0,01 N NaOH            |
| 128,2    | 0,10                              | dest. H <sub>2</sub> O |
| 128,5    | 0,10                              | 1,2 N HNO <sub>3</sub> |
| 142,3    | 0,51                              | dest. H <sub>2</sub> O |
| 143,7    | 0,92                              | "                      |
| 144,7    | 0,10                              | 0,01 N NaOH            |
| 145,4    | 0,03                              | "                      |

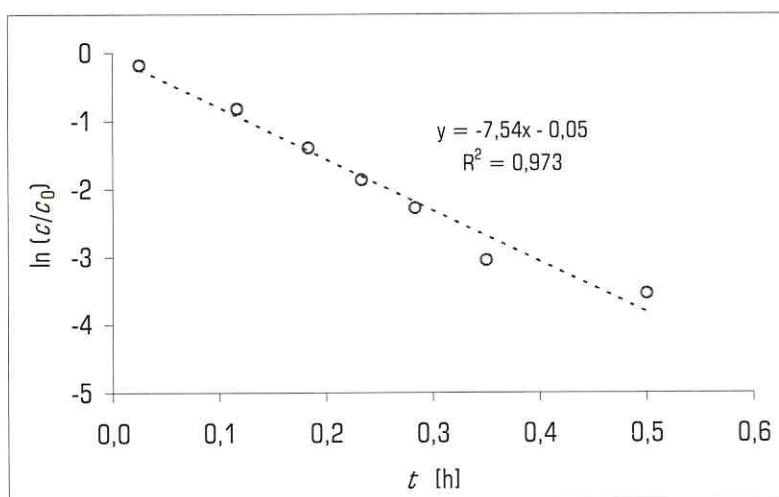
**Tab A1-10:** Flussregime während der 3. Reaktionsphase im Säulenversuch nach Beladung der Aktivkohle mit CKW aus Grundwasser

| Zeit [h] | $\dot{V}$ [mL min <sup>-1</sup> ] | Eluent      |
|----------|-----------------------------------|-------------|
| 0,0      | 0,04                              | 0,01 N NaOH |
| 0,6      | 0,02                              | "           |
| 1,1      | 0,04                              | "           |
| 3,1      | 0,20                              | "           |
| 5,1      | 0,04                              | "           |
| 17,2     | 0,20                              | "           |
| 90,1     | 0,04                              | "           |
| 90,6     | 0,21                              | "           |

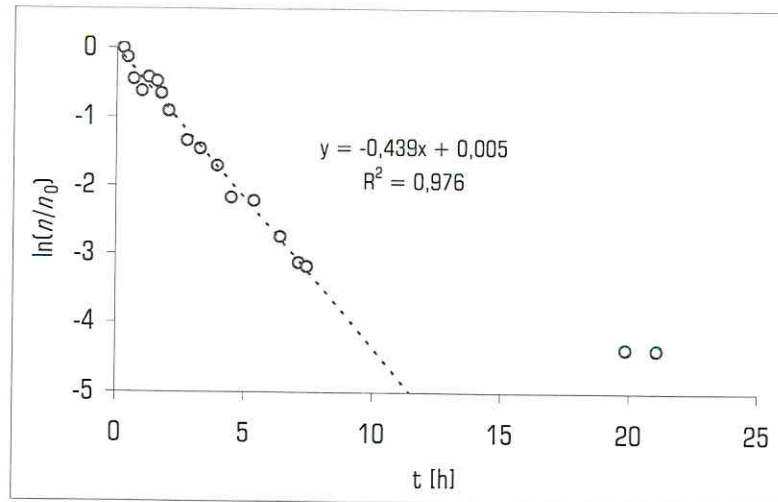
## A2 Abbildungen zur Dehydrochlorierung von Lindan



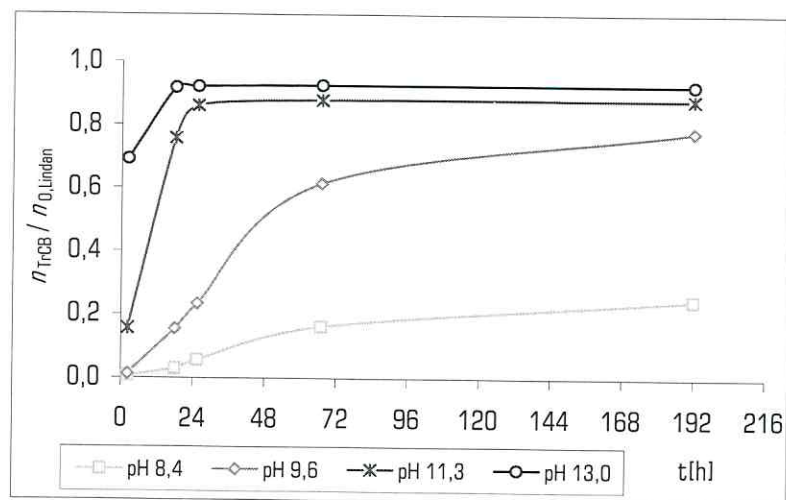
**Abb. A2-1:** Die Hydrolyse von Lindan in einer homogenen NaOH-Lösung als Folgereaktion mit Penta-chlorcyclohexen (PCCHe) als Zwischenprodukt und Trichlorbenzol (TrCB) als Endprodukt ( $c_{0,\text{Lindan}} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_{\text{Start}} = 13,3$ , Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ )



**Abb. A2-2:** Reaktionsverlauf der Dehydrochlorierung von Lindan zu Pentachlorcyclohexen in einer homogenen NaOH-Lösung ( $c_{0,\text{Lindan}} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_{\text{Start}} = 13,3$ , Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ )

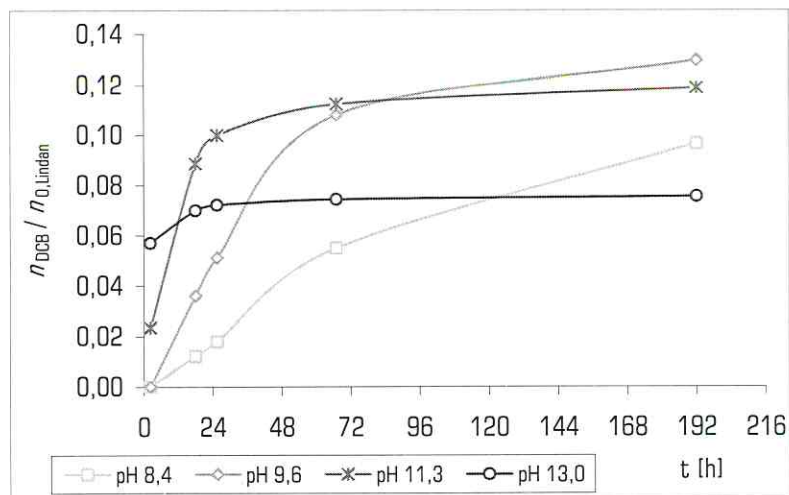


**Abb. A2-3:** Reaktionsverlauf der Dehydrochlorierung von Lindan zu Pentachlorcyclohexen in einer Aktivkohlesuspension bei pH = 11,8 nach Vorbeladung der Aktivkohle mit nominell 5 Ma-% Lindan ( $c_{AK} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 11,8 mit 10 mM  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 20 mN NaOH; Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ )

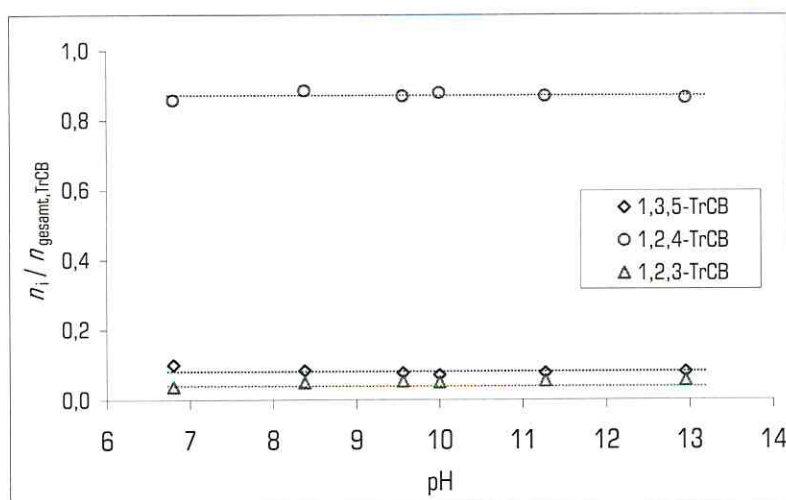


**Abb. A2-4:** Die Bildung von Trichlorbenzol bei der Dehydrochlorierung von Lindan in Aktivkohlesuspensionen bei unterschiedlichen pH-Werten nach Vorbeladung der Aktivkohle mit 5 Ma-% Lindan ( $c_{AK} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH-Einstellung mit 10 mM  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  und NaOH; Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ )





**Abb. A2-5:** Die Bildung von Dichlorbenzol bei der Dehydrochlorierung von Lindan in Aktivkohlesuspensionen bei unterschiedlichen pH-Werten nach Vorbeladung der Aktivkohle mit 5 Ma-% Lindan ( $c_{AK} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH-Einstellung mit 10 mM  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$ ; Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ )



**Abb. A2-6:** Die Verteilung der Isomere des Trichlorbenzols bei der Dehydrochlorierung von Lindan in Aktivkohlesuspensionen bei unterschiedlichen pH-Werten nach Vorbeladung der Aktivkohle mit 5 Ma-% Lindan ( $c_{AK} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH-Einstellung mit 10 mM  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{NaOH}$ ; Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ )

### A3 Elektrochemische Dechlorierung von CKW

Elektrochemische Methoden ermöglichen die einfache und effiziente reduktive Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen (CKW). Als kostengünstiges Reduktionsmittel können Elektronen in großen Mengen entweder selbst erzeugt oder aus dem öffentlichen Stromversorgungsnetz bezogen werden. Leider ist die Bandbreite der elektrochemisch dechlorierbaren Substanzen begrenzt. So sind an Elektroden aromatische Verbindungen wie Chlorbenzol (MCB) selbst bei hohen elektrischen Potenzialdifferenzen nicht reaktiv (Köhler, 2000). Von Trichlorethen (TCE) ist bekannt, dass dieses bei Korrosion von  $\text{Fe}^0$  durch atomaren Wasserstoff dechloriert werden kann (Li & Farrell, 2001). Andere CKW wie Tetrachlormethan (CT) und Chloroform (CF) können an Eisen durch direkte Elektronenübertragung im Idealfall vollständig dechloriert werden (Li & Farrell, 2000). Die verfahrenstechnischen Vorteile der elektrochemischen Dechlorierung von Grundwasserschadstoffen gegenüber dem Einsatz konventioneller Reduktionsmittel sind:

1. die einfache elektrische Regelbarkeit des Reaktionsgeschehens,
2. die Vermeidung von Chemikalieneintrag in das Grundwasser und
3. Ausnutzen des durch Wasserelektrolyse erzeugten Sauerstoffs in einer nachgeschalteten biologischen Behandlungsstufe zum Abbau der dechlorierten Reaktionsprodukte.

An katodisch geschalteten Elektroden können Elektronenübergänge auf CKW und damit deren Dechlorierung bewerkstelligt werden. Als Nachschlagewerk zur Elektrochemie von organischen Verbindungen wird auf das Lehrbuch von Rifi & Covitz (1974) verwiesen. Im Speziellen untersuchten Liu et al. (2000) die elektrochemische Dechlorierung einer ganzen Reihe von Alkylchloriden an einer Ni-Elektrode auf Reaktionskinetik und Selektivität. Dabei ergab sich die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten von  $\text{CT} > \text{TCA} \approx \text{CF} > \text{TCE} \gg \text{DCM}$  (TCA: 1,1,1-Trichlorethan; DCM: Dichlormethan). Liu et al. (1999) zeigten, dass CT auch an anderen Elektrodenmaterialien wie Zn, Cu oder Fe hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht, weshalb Farrell et al. (2000) schlossen, dass CT sich gut als Indikatorsubstanz für das Ausmaß von Transporteffekten an Elektroden eignet.

Für die Reduktion von CKW an einer Katode sind zwei Mechanismen vorstellbar. Bei der "direkten" Reduktion ist es möglich, ein Elektron direkt von der Elektrode auf den CKW zu übertragen. Im Falle von CT wird dieses durch Elektronenübertragung zum negativ geladenen CT-Radikal reduziert, welches entweder am Pd wahrscheinlich durch aktivierten Wasserstoff zum CF dechloriert wird oder laut Li & Farrell (2001) nach Dechlorierung zum CF-Radikal mit Hilfe eines Elektrons und eines Protons zum CF reagiert.

Die Reaktionsgleichungen der "direkten" Reduktion von CT ohne Wasserstoff sind in Gl. A3-1 als schrittweise und in den Gleichungen A3-2 und A3-3 als konzertierte Reaktionen dargestellt.



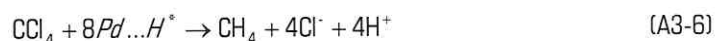
Die "direkte" Reduktion von CT mit aktiviertem Wasserstoff erfolgt am Pd wahrscheinlich nach den Reaktionsgleichungen A3-4 und A3-5:



Die direkte Übertragung von Elektronen erfolgt hauptsächlich konsekutiv. Der Schadstoff wird anscheinend nur kurz durch Physisorption an die Elektrode gebunden. Man könnte sich jeden einzelnen Reaktionsschritt als eine Pendelbewegung zu und von der Elektrode vorstellen. CT und dessen Reaktionsprodukte werden mit unterschiedlichen Raten dechloriert. So wiesen Li & Farrell (2000) in Abbaueversuchen mit einzelnen CKW nach, dass neben CT auch CF und DCM dechloriert werden können. Allerdings waren die Umsatzraten von CF um den Faktor 3,5 und die von DCM um den Faktor 26 niedriger als die des CT.

### Elektrochemie und Pd-Katalysatoren

CKW können nicht nur durch direkte Elektronenübertragung, sondern auch am Pd katalytisch mit aktiviertem Wasserstoff dechloriert werden. Diese Reaktion ist jedoch nur über einen CKW-Metall-Komplex durch Chemisorption möglich, was lange Sorptions- und damit Reaktionszeiten bedeutet. In dieser Zeit kann der CKW in der Regel vollständig dechloriert werden, ohne dass chlorierte Zwischen- oder Endprodukte in nennenswerten Mengen entstehen (Gl. A3-6).



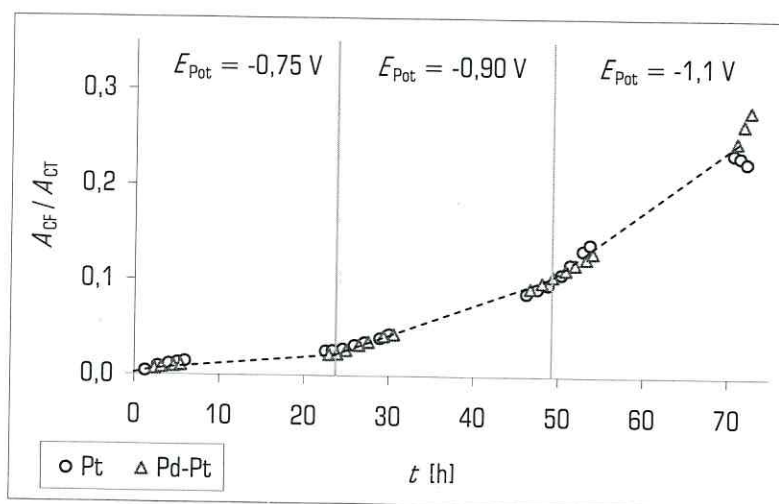
Die Pd-katalysierte Hydrodechlorierung von DCM ist vernachlässigbar und CF wird nur langsam umgesetzt. Dies eröffnet für CT die Möglichkeit, anhand der anfallenden Reaktionsprodukte zwischen der direkten Übertragung von Elektronen (CF als Hauptprodukt) und der katalytischen Hydrodechlorierung (praktisch nur Methan als Produkt) zu unterscheiden. Deshalb wurde eine geteilte Elektrolysezelle mit einer Katode aus reinem Pt ausgestattet und in einer zweiten, ansonsten baugleichen, Zelle eine



palladierte Pt-Katode eingebaut (die experimentellen Details sind im Anhang zur Durchführung angegeben). Nach Dotierung des  $\text{H}_2$ -freien Elektrolyts (Spülung von 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Ar) mit einer Startkonzentration von  $100 \text{ mg L}^{-1}$  CT wurde die Reaktionskinetik anhand der Produktbildung (Gasprobenanalyse mit GC/MS, ausgestattet mit Dickfilmsäule) verfolgt.

In Abb. A3-1 ist die Freisetzung von CF als Produkt der direkten Elektronenübertragung von katodisch betriebenen Elektroden auf CT dargestellt. Um den Einfluss der angelegten Zellspannung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde die Potenzialdifferenz zwischen Katode und Katolyt ( $E_{\text{Pot}}$  bzw. Elektrodenpotenzial) in zwei Schritten gesteigert. Wie in Abb. A3-1 gut erkennbar ist, wird mit Anhebung des Elektrodenpotenzials die "direkte" Dechlorierung von CT zu CF sowohl an der Pt- wie auch an der Pd-Pt-Elektrode beschleunigt.

Nach Abb. A3-1 ist die CF-Bildung trotz der unterschiedlichen Elektrodenoberflächen und -materialien nahezu gleich. Anscheinend spielen für die Elektronenübertragung das Elektrodenmaterial und die -fläche keine nennenswerte Rolle. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter diesen Umständen in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen von Liu et al. (1999) praktisch allein vom elektrischen Potenzial abhängig bzw. wird durch anodische Prozesse, Transportphänomene oder anderes limitiert. Als Reaktionsprodukte wurden über der Pt-Katode vorrangig CF, aber auch DCM sowie in geringen Mengen Chlormethan und Methan nachgewiesen.

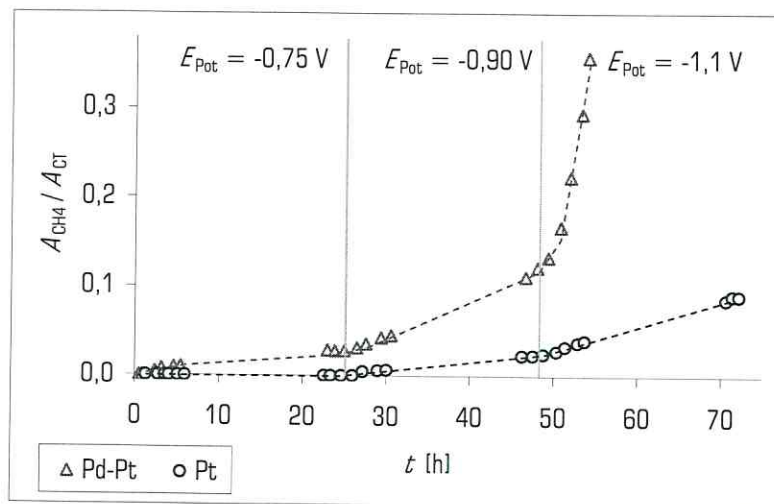


**Abb. A3-1:** Dechlorierung von Tetrachlormethan (CT) zu Chloroform (CF) anhand des relativen Signalintegrals ( $A$ ) von GC/MS-Analysen des Gasraumes über dem Katolyten von getrennten Elektrolysezellen bei Steigerung des Potenzials ( $E_{\text{Pot}}$  gemessen mit Ag/AgCl-Referenzelektrode) an verschiedenen Elektrodenmaterialien (Pt: Platinblech  $A = 1,5 \text{ cm}^2$ ; Pd-Pt: palladiertes Platinblech  $A = 7,5 \text{ cm}^2$ ;  $m_{\text{Pd}} = 6,6 \text{ mg}$ )

In allen Versuchen zur "direkten" Dechlorierung von CF und TCA wurden zusätzlich MCB ( $c_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) als chemischer Indikator für die katalytische Hydrodechlorierung zugegeben. An der palladiumfreien Elektrode wurde in keinem Fall MCB umgesetzt. Aus diesem Grund kann eine katalytische Aktivität der Pt-Elektrode ausgeschlossen werden, was sie als Referenzelektrode für die "direkte" Dechlorierung geeignet erscheinen lässt. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass die in Abb. A3-1 gezeigten Dechlorierungen von CT zu CF allein durch elektrochemischen Elektronentransfer verursacht wurden.

Beim Einsatz von elektrisch leitfähigen Pd-Katalysatoren wie elektrochemisch palladiertes Pt-Blech kann durch Beaufschlagung des Katalysators mit einem elektrischen Potenzial der für die katalytische Hydrodechlorierung notwendige Wasserstoff *in situ* am Pd erzeugt werden. Bei einem Elektrodenpotenzial unter dem Wert der beginnenden Wasserelektrolyse ( $E_{\text{Pot}} = -0,75 \text{ V}$ ; Messung des Potenzials im Elektrolyt mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode) sollte die Dechlorierung von CT auch an der palladierten Elektrode wegen Wasserstoffmangel normalerweise allein durch die Übertragung von Elektronen erfolgen. Ab einem Elektrodenpotenzial, das zur Elektrolyse des Wassers führt ( $E_{\text{Pot}} = -0,9 \text{ V}$ ), reagiert CT an der Pd-Pt-Elektrode wahrscheinlich deutlich schneller und vorrangig durch katalytische Hydrodechlorierung mit *in situ* erzeugtem Wasserstoff am Pd. Um den elektrochemisch erzeugten Wasserstoff möglichst quantitativ zur Hydrodechlorierung am Pd-Kontakt zu nutzen, wurden die Elektrolysezellen mit einer Diffusionssperre aus Glaswolle geteilt, da Pd die Rekombination von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  katalysiert (McNab & Ruiz, 1998).

In Abb. A3-2 ist die Freisetzung von Methan als Produkt der vollständigen CT-Dechlorierung bei unterschiedlichen Potenzialen dargestellt. An der palladierten Pt-Elektrode ist die Freisetzung von Methan bei jedem eingestellten Potenzial von  $-0,75$ ,  $-0,9$  und  $-1,1 \text{ V}$  größer als am reinem Pt. Vermutlich ist für die vermehrte Methanbildung die katalytische Hydrodechlorierung am Pd der Grund, wobei die Katalyse anscheinend schon bei  $\text{H}_2$ -Partialdrücken unterhalb der Nachweisgrenze des GC/WLD abläuft ( $p_{\text{H}_2} < 10 \text{ Pa}$  bei  $E_{\text{Pot}} = -0,75 \dots -0,9 \text{ V}$ ). Deutlich zu erkennen ist ein starker Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit an der palladierten Elektrode bei  $-1,1 \text{ V}$  Elektrodenpotenzial. Die Aufnahme einer Strom-Potenzial-Kurve zeigte, dass bei einem Potenzial von  $-0,75 \text{ V}$  keine Wasserelektrolyse stattfindet ( $I \rightarrow 0 \text{ mA}$ ), diese bei einem Potenzial von ca.  $-0,9 \text{ V}$  einsetzt und bei einem Potenzial von  $-1,1 \text{ V}$  lebhaftere Wasserstoffentwicklung zu beobachten war ( $I = 1,1 \text{ mA}$ ). Im Gegensatz zur Pd-Pt-Elektrode erfolgte die Dechlorierung am reinem Pt weiterhin allein durch Elektronenübertragung und wurde durch die Potenzialsteigerung weniger stark beschleunigt als an der palladierten Pt-Elektrode.



**Abb. A3-2:** Methanbildung aus Tetrachlormethan bei Steigerung des elektrischen Potentials an verschiedenen Elektrodenmaterialien (Pt: Platinblech  $A = 1,5 \text{ cm}^2$ ; Pd-Pt: palladiertes Platinblech  $A = 7,5 \text{ cm}^2$ ;  $m_{Pd} = 6,6 \text{ mg}$ )

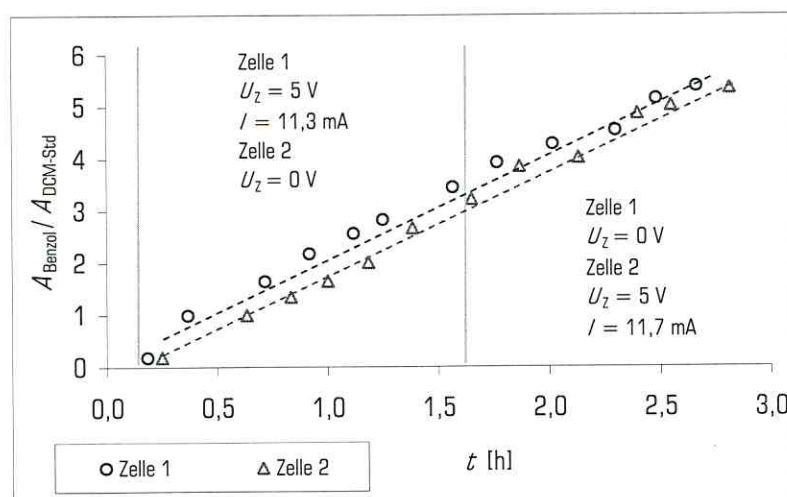
Abb. A3-2 zeigt deutlich, dass an palladierten Elektrodenmaterialien Elektrochemie und Katalyse, d.h. "direkte" Dechlorierung durch Elektronentransfer und Hydrodechlorierung am Pd mit *in situ* erzeugtem Wasserstoff, am gleichen Ort stattfinden können.

Um zu überprüfen, ob die katalytische Hydrodechlorierung von MCB im  $H_2$ -gesättigten Elektrolyten durch Beaufschlagung des Palladiums mit einem elektrischen Potential gesteigert werden kann, wurde in zwei geteilten Elektrolysezellen mit Pd-Pt-Elektroden (Zelle 1:  $m_{Pd} = 6,6 \text{ mg}$ ; Zelle 2:  $m_{Pd} = 3,5 \text{ mg}$ ) nach MCB-Dotierung ( $c_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) abwechselnd Zellspannung zu- und abgeschaltet. Zelle 1 wurde vom Versuchszeitpunkt 0,1 h bis 1,6 h mit einer Zellspannung von  $U_z = 5 \text{ V}$  betrieben ( $E_{Pot} = -1,6 \text{ V}$ ;  $i = 11,3 \text{ mA}$ ), währenddessen bei Zelle 2 die Spannungsquelle ausgeschaltet blieb. Umgekehrt wurde von 1,6 h bis zum Versuchsende nach 2,9 h Zelle 1 ohne Potential und Zelle 2 mit einer Zellspannung von 5 V und einem Stromfluss von durchschnittlich 11,7 mA betrieben ( $E_{Pot} = -1,6 \text{ V}$ ).

Der Einfluss des Potentialaufschlags auf die Reaktionsgeschwindigkeit von MCB ist in Abb. A3-3 als Benzolfreisetzung in den Gasraum über dem Katolyten dargestellt. So hat die Zuschaltung der Zellspannung von 5 V keinen Einfluss auf die Freisetzungsrates von Benzol. So bestimmen in einer geteilten Elektrolysezelle mit palladierten Pt-Elektroden weder die verwendete Pd-Menge, noch die angelegte Zellspannung von 5 V die Reaktionsgeschwindigkeit von MCB zu Benzol im  $H_2$ -gesättigten Katolyten. Bei  $H_2$ -Überschuss ist es nicht möglich, durch Aufschlag eines moderaten elektrischen Potentials die katalytische Hydrodechlorierung von MCB an Pd zu steigern.



Wie in Abb. A3-3 dargestellt ist, erfolgte der Anstieg der Benzolkonzentration im Gasraum über eine Zeitdauer von ca. 3 h linear. Dies entspricht nicht der Erwartung, sollte doch die MCB-Konzentration exponentiell fallen (Reaktionskinetik 1. Ordnung). Allerdings wurden in diesem Zeitraum lediglich 20 % der MCB-Ursprungsmenge umgesetzt. Dies deutet auf eine ungewöhnlich geringe spezifische Aktivität des Palladiums für MCB hin (formal:  $A_{\text{Pd}} < 1 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).



**Abb. A3-3:** Die Freisetzung von Benzol aus Chlorbenzol (normiert nach dem Standard 50 mg L<sup>-1</sup> Dichlormethan (DCM)) im H<sub>2</sub>-vorgesättigten Elektrolyten bei Zu- und Abschaltung von 5,0 V Zellspannung ( $U_Z$ ) ( $c_{0,\text{MCB}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $E_{\text{Pot}} = -1,6 \text{ V}$ ; Zelle 1:  $m_{\text{Pd}} = 6,6 \text{ mg}$ ; Zelle 2:  $m_{\text{Pd}} = 3,5 \text{ mg}$ )

Nach einer starken Erhöhung der Rührgeschwindigkeit wurde das Benzol mit unveränderter, konstanter Rate freigesetzt. Aus diesem Grund wird ausgeschlossen, dass die geringe Umsatzrate auf einer Transportlimitation durch möglicherweise langsame Rücklösung von verbrauchtem Wasserstoff aus der Gasphase in den Elektrolyt beruht. Ausserdem war bei der angelegten Zellspannung von 5 V an den Elektroden deutliche O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Entwicklung zu sehen. Der aufgenommene Stromfluss von  $I = 11 \dots 12 \text{ mA}$  wird deswegen der Wasserelektrolyse zugeschrieben. Aus diesem Grund wird für den in Abb. A3-3 abgebildeten Reaktionsverlauf H<sub>2</sub>-Mangel am Pd ausgeschlossen. Wahrscheinlich ist unter den angewandten experimentellen Bedingungen die für die Reaktion verwendbare Pd-Oberfläche für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich. Für die Reaktionskinetik wäre es dann nebensächlich, ob die Pd-Schicht auf dem Pt-Blech dicker (6,6 mg Pd auf 15 cm<sup>2</sup> Platinblech) oder dünner (3,5 mg Pd) ist.

## Interaktion von Sorption und elektrochemischer Dechlorierungsreaktion

Die elektrochemische Dechlorierung hat gegenüber der Hydrodechlorierung an Pd-Katalysatoren den Nachteil der teildechlorierten Produkte. Dieser Nachteil könnte durch die Verlängerung der Kontaktzeit des CKW mit der Elektrode ausgeglichen werden, so dass die Chance einer vollständigen Dechlorierung mit der Kontaktzeit ansteigt. Eine Möglichkeit zur Verlängerung der Kontaktzeit von CKW an der Elektrode ist die Sorption an einem elektrisch leitfähigen Material wie Graphit. Zusätzlich stellt sich die Frage, ob die durch Sorption erhöhte Oberflächenkonzentration des CKW am Katodenmaterial die "direkte" Dechlorierung beschleunigen kann.

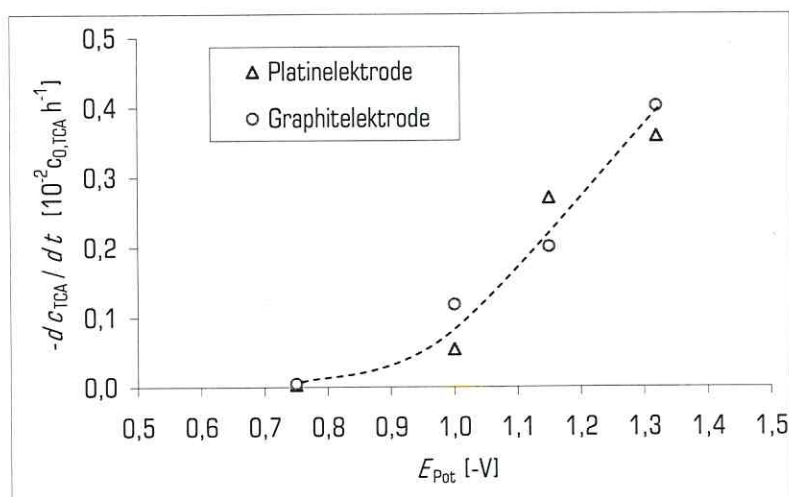
Für die elektrochemische Dechlorierung an sorptionsaktiven Elektroden sind zwei Szenarien vorstellbar: Im unerwünschten Fall hat verstärkte Sorption am Elektrodenmaterial keinen positiven Effekt auf die effektive Dechlorierungsgeschwindigkeit des CKW. Dagegen könnte im gewünschten Fall die Sorption des CKW an der Elektrode durch die Erhöhung der Oberflächenkonzentration eine größere Reaktionsgeschwindigkeit und durch die längere Kontaktzeit zwischen CKW und Elektrode eine Verschiebung der Selektivität zugunsten der vollständig dechlorierten Reaktionsprodukte bewirken.

Zur Untersuchung des Sorptionseffektes auf die Reaktivität und Selektivität der elektrochemischen Dechlorierung von CKW wurden Reaktionen von zwei unterschiedlich hydrophoben CKW an verschiedenen Elektrodenmaterialien durchgeführt. Zum Einsatz kamen in einer geteilten Elektrolysezelle eine Platinelektrode und eine Kohlenstoffelektrode aus Graphit (Graphitbürste für Elektromotor; Details in Tab. A3-2). Ein CKW mit stärkerer Affinität zur Kohlenstoffelektrode sollte an dieser im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit an einer Platinelektrode eine größere Steigerung der Umsatzrate zeigen als ein weniger stark sorbierender Stoff. Für diese Untersuchungen erscheinen Chloroform (CF,  $\log K_{ow} = 1,97$ ) und 1,1,1-Trichlorethan (TCA,  $\log K_{ow} = 2,49$ ) als geeignetes Substanzpaar. Beide Substanzen sind prinzipiell elektrochemisch dechlorierbar und sorbieren unterschiedlich stark an einer Kohlenstoffelektrode, während die Sorption der beiden CKW an Pt annähernd gleich sein müsste. Die homologe Struktur beider Moleküle sollte strukturspezifische Unterschiede in ihrer Dechlorierbarkeit ausschließen.

Die Reaktionskinetik wurde bei verschiedenen Potenzialeinstellungen anhand der Abnahme der TCA- und CF-Konzentrationen im Headspace-Volumen über dem Katolyten beobachtet (GC/MS). Die Startkonzentrationen waren  $100 \text{ mg L}^{-1}$  TCA bzw.  $125 \text{ mg L}^{-1}$  CF in jeweils 400 mL 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyt (Durchführung und Aufbau der Elektrolysezellen im Anhang zur Durchführung). Um die Reaktionskinetik

über einen ausreichenden Zeitraum zu verfolgen, wurde die einzelnen Potenzialeinstellungen in der Regel ca. 24 h beibehalten, bevor das Potenzial auf ein höheres Niveau eingestellt wurde.

In Abb. A3-4 werden die Umsatzraten von TCA an der Pt- und Graphitkatode bei unterschiedlichen Potenzialen dargestellt. Bei allen Potenzialeinstellungen waren die Umsatzraten als  $-dc_{\text{TCA}}/dt$  konstant. Allerdings waren die während aller Potenzialeinstellungen erreichten Gesamtumsatzgrade von 14 bis 18 % der TCA-Ursprungsmenge so gering, dass das der Reaktionskinetik zugrunde liegende Geschwindigkeitsgesetz nicht verlässlich bestimmt werden kann. Die elektrochemisch erreichten Umsatzraten von TCA sind im Vergleich zur möglichen katalytischen Dechlorierung an Pd-Katalysatoren als gering einzustufen (Frenzel, 2004:  $A_{\text{Pd,TCA}} = 17 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  im CKW-Gemisch an einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator), steigen jedoch ab einem Potenzial von  $E_{\text{Pot}} = -1,0 \text{ V}$  von ca. 0,1 % der umgesetzten Ursprungsmenge TCA ( $c_{0,\text{TCA}}$ ) pro Stunde auf bis zu ca.  $0,4 \cdot 10^{-2} c_{0,\text{TCA}} \text{ h}^{-1}$  bei  $E_{\text{Pot}} = -1,3 \text{ V}$ .

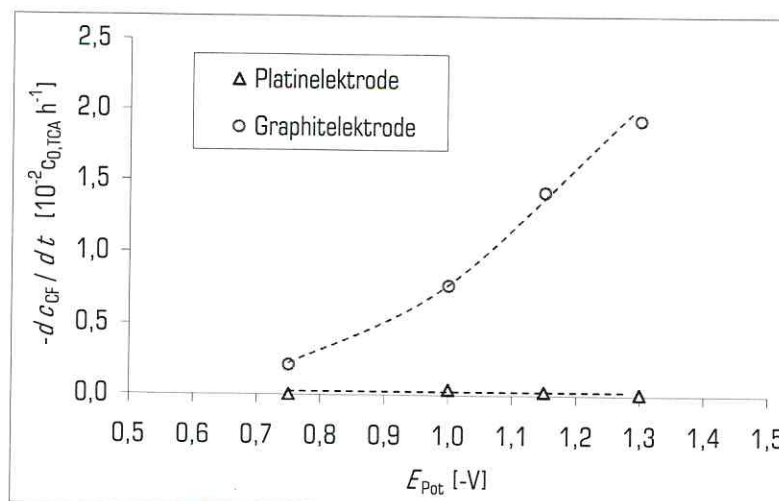


**Abb. A3-4:** Umsatzraten von 1,1,1-Trichlorethan (TCA) an der Graphit- und Platinelektrode bei der schrittweisen Anhebung des Elektrodenpotenzials ( $E_{\text{Pot}}$ )

Auch die Reaktionsgeschwindigkeit von CF ist bei den einzelnen Potenzialeinstellungen über eine Zeitdauer von jeweils ca. 24 h konstant. Allerdings sind die Reaktivitäten von CF an der Pt- und an der Graphitelektrode nicht einfach zu interpretieren. Abb. A3-5 zeigt die gemessenen Umsatzraten von CF nach schrittweiser Anhebung des Potenzials der Arbeitselektrode. Die Reaktivität von CF an der Pt-Elektrode ist schwach. Es wurden zwar bei  $E_{\text{Pot}} \leq -1,0 \text{ V}$  in geringen Mengen Methan und im Spurenbereich Dichlormethan nachgewiesen, jedoch konnte auch bei einem Potenzial von  $-1,3 \text{ V}$  keine signifikante Umsatzrate von CF bestimmt werden ( $-dc_{\text{CF}}/dt < 0,1 \cdot 10^{-2} c_{0,\text{CF}} \text{ h}^{-1}$ ). Überraschend ist, dass CF an der Graphitelektrode sehr viel schneller dechloriert wird als an der Pt-Elektrode. Die "direkte" Dechlorierung von CF ist an der Graphitelektrode mit einer maximal erreichten Umsatzrate von ca. 2 % der dotierten



CF-Menge pro Stunde bei einem Potenzial von -1,3 V sogar deutlich schneller als die TCA-Dechlorierung (Faktor 5). Es ist unbekannt, warum Graphit die CF-Dechlorierung "katalysiert", die TCA-Dechlorierung an Graphit jedoch so schnell ist, wie an der Pt-Elektrode.



**Abb. A3-5:** Umsatzraten von Chloroform (CF) an der Graphit- und Platinelektrode bei der schrittweisen Anhebung des Elektrodenpotenzials ( $E_{Pot}$ )

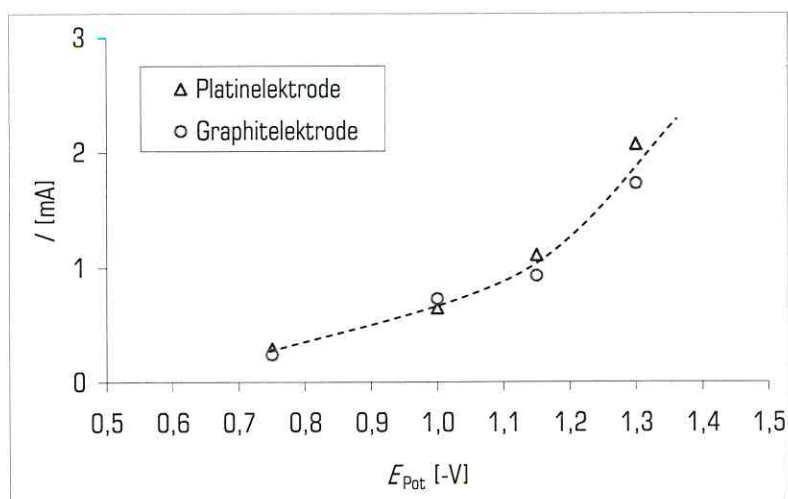
In Tab. A3-1 werden die Umsatzraten von TCA und CF an beiden Elektrodensystemen qualitativ gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt: Für die Dechlorierung von CKW an Elektroden durch Elektronentransfer kann der erhoffte synergistische Effekt von Sorption und Reaktion nicht nachgewiesen werden.

**Tab. A3-1:** Qualitativer Vergleich der in den Einzelversuchen ermittelten Umsatzraten von TCA und CF an Kohlenstoff- und Platinelektroden

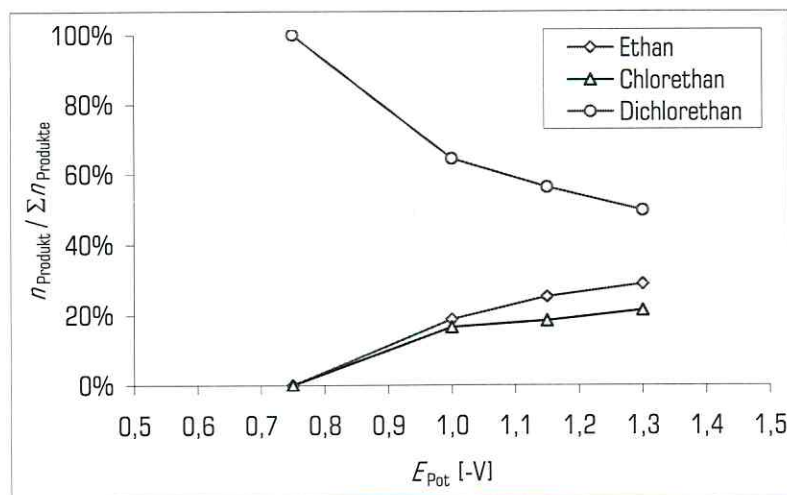
| Versuch | Umsatzrate an |    | Umsatzrate an |
|---------|---------------|----|---------------|
| TCA #1  | Graphit       | ≈  | Platin        |
| TCA #2  | Graphit       | ≈  | Platin        |
| CF #1   | Graphit       | >> | Platin        |
| CF #2   | Graphit       | >> | Platin        |

An Platin kann TCA mit einer ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeit wie an der Graphitelektrode umgesetzt werden. Dem gegenüber war CF an der Pt-Elektrode unter den angewandten Bedingungen praktisch nicht dechlorierbar. Das sorptionsschwächere CF wird an der Graphitelektrode sehr viel besser umgesetzt als an der Pt-Elektrode. Das sorptionsstärkere TCA kann im Gegensatz dazu von der Sorption am Graphit kaum profitieren. Unklar ist, warum CF an der Platinelektrode nicht mit nennenswerten Umsatzraten dechloriert werden kann. Abb. A3-6 ist ein Hinweis, dass die Elektrolysezelle korrekt funk-

tionierte. Obwohl CF an der Pt-Elektrode nicht dechloriert wurde, floss durch die Wasserelektrolyse verursacht ein entsprechender Strom.



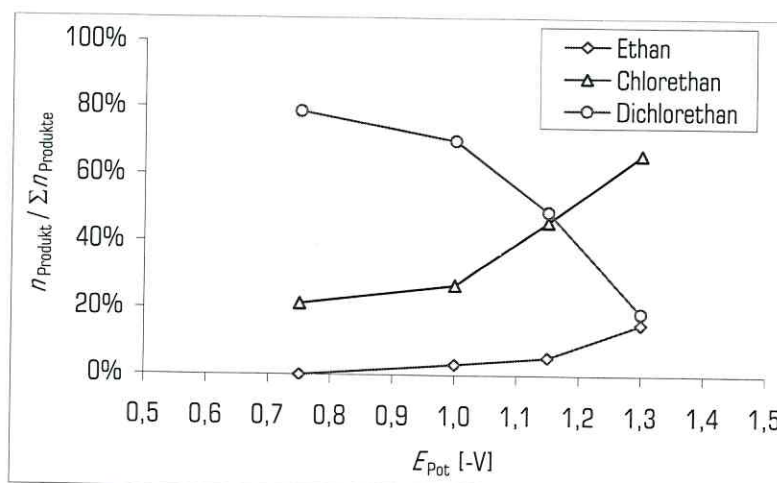
**Abb. A3-6:** Strom-Potenzial-Kurven bei der "direkten" Dechlorierung von Chloroform an der Graphit- und Platinelektrode bei der schrittweisen Anhebung des Elektrodenpotenzials ( $E_{Pot}$ )



**Abb. A3-7:** Produktbilanz von 1,1,1-Trichlorethan an der Platinelektrode aus kumulativen Analysen bei schrittweiser Steigerung des Elektrodenpotenzials ( $E_{Pot}$ ) nach jeweils ca. 24 h

Anhand der Identifikation und Quantifizierung der Reaktionsprodukte mittels GC/MS und Dickfilmsäule kann die Selektivität der "direkten" Dechlorierung von TCA und CF an beiden Elektrodenmaterialien und bei verschiedenen elektrischen Potenzialen beobachtet werden. Prinzipiell wird TCA sowohl am Kohlenstoff- als auch am Platinkontakt zu Dichlorethan, Chlorethan und Ethan dechloriert (Abbildungen A3-7 und

A3-8). Die Produktzusammensetzung veränderte sich während der einzelnen Potenzialeinstellungen nicht wesentlich, d.h. die Selektivität ist bei gegebenen Elektrodenpotenzialen stabil.



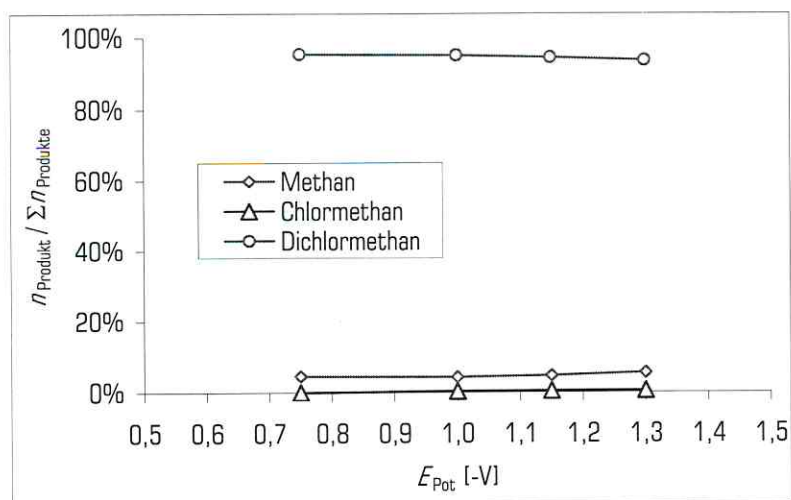
**Abb. A3-8** Produktbilanz von 1,1,1-Trichlorethan an der Graphitelektrode aus kumulativen Analysen bei schrittweiser Steigerung des Elektrodenpotenzials ( $E_{Pot}$ ) nach jeweils ca. 24 h

Bei einem Potenzial von -1,0 V beträgt in der Elektrolysezelle mit Pt-Elektrode und TCA der Produktanteil von Dichlorethan ca. 60 % und jeweils ca. 20 % der Produkte entfallen auf Chlorethan und Ethan (Abb. A3-7). An der Graphitelektrode wird unter diesen Bedingungen TCA hauptsächlich zu Dichlorethan (ca. 75 %) und Chlorethan (ca. 20 %) mit einem marginalen Ethananteil umgesetzt (Abb. A3-8). Die Abbildungen A3-7 und A3-8 machen deutlich, dass für TCA die Selektivität vom angelegten elektrischen Potenzial und vom Elektrodenmaterial abhängt.

Sowohl an der Pt- wie auch an der Graphitelektrode ist der Produktanteil vom vollständig dechlorierten Ethan im Vergleich zur Summe der teildechlorierten Produkte gering. Die erhoffte Steigerung der Selektivität zu Gunsten der vollständigen Dechlorierung durch Sorption des CKW an der Graphitelektrode erfüllte sich für TCA nicht.

Die elektrochemische Dechlorierung von CF erfolgt zu Dichlormethan, Chlormethan und Methan (Abb. A3-9), wobei das Hauptprodukt an der Graphitelektrode bei allen eingestellten Potenzialen Dichlormethan ist (ca. 90 % aller Produkte). Das bedeutet, die Reaktionsselektivität (d.h. der Dechlorierungsgrad) hängt eher vom CKW und dem Elektrodenmaterial ab, als vom angelegten Potenzial. Die "direkte" Dechlorierung von CF an der Graphitelektrode ist selektiv und die Produktbilanz konnte unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht durch das Elektrodenpotenzial gesteuert werden.





**Abb. A3-9:** Produktbilanz von Chloroform an der Graphitelektrode aus kumulativen Analysen bei schrittweiser Steigerung des Elektrodenpotenzials ( $E_{\text{Pot}}$ ) nach jeweils ca. 24 h

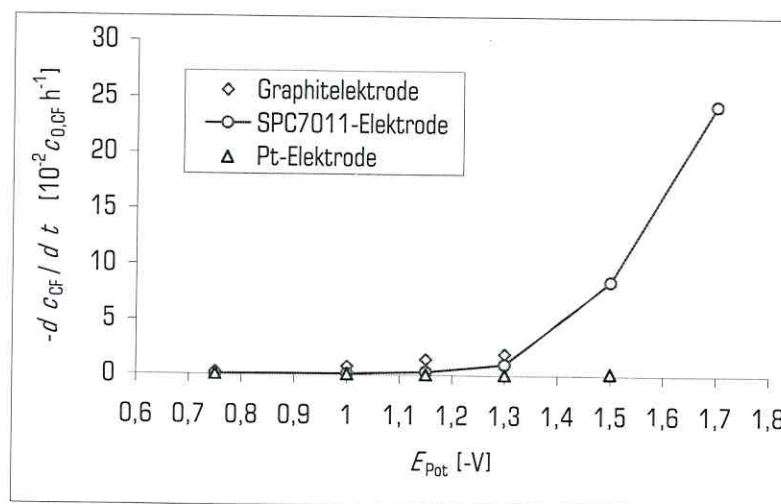
Auch für TCA ist bei moderaten Potenzialen ( $E_{\text{Pot}} > -1,1$  V) die vorrangige Reaktion sowohl an der Graphit- wie auch an der Pt-Elektrode die einfache Dechlorierung zum Dichlorethan. Das ist im Vergleich zur Pd-Katalyse insofern ungünstig, da für umwelttechnische Anwendungen im Regelfall eine vollständige Dechlorierung zu ungiftigen Verbindungen angestrebt wird.

### Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan

Ein ausreichendes Elektrodenpotenzial führt im wässrigen Elektrolyten zur Elektrolyse des Wassers. Dabei werden an der Katode Wassermoleküle zu Hydroxidionen und Wasserstoff reduziert. Die Hydroxidionen könnten möglicherweise zur Dehydrochlorierung (Hydrolyse) von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) zu Trichlorethen genutzt werden.

In einer getrennten Elektrolysezelle wird der gesamte Katolyt durch die freigesetzten Hydroxidionen alkalisiert. Mit einer Katode aus elektrisch leitfähigem und gerolltem Sigratex SPC7011 Aktivkohlevlies (Fa. SGL Carbon AG, Wiesbaden; Details in Tab. A3-2) konnten in einer geteilten Elektrolysezelle bei  $E_{\text{Pot}} = -1,2$  V in der Bulkphase des Katolyten pH-Werte von mehr als 12,5 erreicht werden. In diesem Fall erfolgt die Hydrolyse von TeCA trivial mit hoher Geschwindigkeit in homogener Lösung. Die Alkalisierung des gesamten Katolyten einer geteilten Elektrolysezelle erlaubt jedoch kaum den Betrieb der Elektrodenanordnung mit kontinuierlichem Durchfluss von TeCA-haltigem Wasser, was verfahrenstechnisch und ökonomisch oft nachteilig ist.

Bemerkenswert an der SPC7011-Elektrode ist, dass mit dieser in der geteilten Elektrolysezelle bei  $E_{\text{Pot}} \leq -1,5 \text{ V}$  technisch relevante Geschwindigkeiten der "direkten" Dechlorierung von CF erreicht werden konnten. Allerdings wurden diese Potenzialeinstellungen nur maximal 2 h eingehalten, da ansonsten die gesamte CF-Menge umgesetzt worden wäre ( $c_{0,\text{CF}} = 125 \text{ mg L}^{-1}$ ). So ist es bei der erreichten Umsatzrate von  $25 \cdot 10^{-2} c_{0,\text{CF}} \text{ h}^{-1}$  ( $E_{\text{Pot}} = -1,7 \text{ V}$ ) möglich, innerhalb von 4 h den Katolyten praktisch vollständig von CF zu reinigen. Zum Vergleich sind in Abb. A3-10 die entsprechenden Umsatzraten an den verschiedenen Elektroden nach schrittweisen Potenzialsteigerungen eingetragen.



**Abb. A3-10:** Vergleich der Umsatzraten von Chloroform (CF) an der SPC7011-Elektrode sowie an der Graphit- und Platinelektrode bei der schrittweisen Anhebung des Elektrodenpotenzials ( $E_{\text{Pot}}$ )

Anscheinend ist es möglich, die im Vergleich zu poliertem Pt oder einer Graphitelektrode höhere spezifische Oberfläche des Aktivkohlevlies ( $S_{\text{BET}} = 11,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) auszunutzen, um adsorbierte CF-Moleküle an Stellen mit ausreichenden Potenzialdifferenzen elektrochemisch zu dechlorieren. Weiter ist es vorstellbar, dass durch Wasserelektrolyse im Elektrolyten unmittelbar über und an der Elektrodenoberfläche lokale pH-Inhomogenitäten entstehen, die an der Katode zur Hydrolyse von adsorbiertem TeCA mit Hydroxidionen genutzt werden könnten. Durch die räumliche Nähe von Sorption und Wasserelektrolyse könnten die gebildeten Hydroxidionen eventuell effizient mit den adsorbierten TeCA-Molekülen reagieren. Die Versuche zur Hydrolyse von TeCA in Aktivkohlesuspensionen (Kap. 4.2) zeigten, dass im Porensystem von Aktivkohle adsorbierte TeCA-Moleküle leicht von zugegebenen Hydroxidionen erreicht werden können.

Die elektrochemisch unterstützte TeCA-Hydrolyse in der ungeteilten Elektrolysezelle hätte den großen

Vorteil, dass die Zelle mit kontinuierlichem Durchfluss von kontaminiertem Wasser betrieben werden kann. Bei dieser Betriebsweise verbleibt die Bulkphase neutral und es müsste lediglich der Grenzfilm um das Katodenmaterial wie auch das Porenvolumen der Aktivkohle lokal alkalisiert werden. Es stellt sich die Frage, ob der erhoffte, lokal hohe pH-Wert zur Hydrolyse von TeCA genutzt werden kann. Eine einfache Möglichkeit dazu ist der Einsatz der SPC7011-Elektrode. Durch Sorption kann das TeCA an der enormen spezifischen Oberfläche des Aktivkohlevlies in unmittelbarer Nähe der Wasserelektrolyse aufkonzentriert werden.

Nach Dotierung von Elektrolytlösung (400 mL 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) in einer ungeteilten Elektrolysezelle mit  $100 \text{ mg L}^{-1}$  TeCA (mit und ohne 24 h Voradsorption) wurde zwar nach Aufschlag eines elektrischen Potentials von -1,3 V an der SPC7011-Katode eine lebhafte Wasserstoffentwicklung beobachtet, im Elektrolyt konnte jedoch mittels argentometrischer Titration kein Chlorid als eines der Hydrolyseprodukte von TeCA nachgewiesen werden. Aus unbekanntem Grund kam es am Aktivkohlevlies innerhalb von 24 h nicht zur Reaktion von TeCA und Hydroxidionen, unabhängig davon, ob die Elektrolytlösung gerührt wurde oder nicht. Bisher existiert keine experimentell untermauerte Erklärung für dieses Ergebnis. Eine mögliche Hypothese für die ausbleibende Reaktion ist die Möglichkeit, dass durch Wasserelektrolyse im Porensystem der Aktivkohle das Wasser durch den gebildeten Wasserstoff aus dem Porenraum verdrängt wird und auf diese Weise die Hydroxidionen die adsorbierten TeCA-Moleküle nicht mehr erreichen können. Ein solcher Verdrängungseffekt könnte dazu geführt haben, dass an elektrisch leitfähigem Aktivkohlevlies adsorbiertes TeCA in einer ungeteilten Elektrolysezelle nicht mit elektrolytisch erzeugten Hydroxidionen dechloriert werden kann.

## Literatur

- Farrell, J.;** Kason, M.; Melitas, N.; Li, T. (2000): Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene. *Environmental Science and Technology*, 34, 514-521
- Köhler, R.:** Elektrochemische und katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen im Grundwasser. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, UFZ-Bericht Nr. 5/2000
- Li, T.;** Farrell, J. (2000): Reductive Dechlorination of Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride Using Iron and Palladized-Iron Cathodes. *Environmental Science and Technology*, 34, 173-179
- Li, T.;** Farrell, J. (2001): Electrochemical Investigation of the Rate-Limiting Mechanisms for Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride Reduction at Iron Surfaces. *Environmental Science and Technology*, 35, 3560-3565



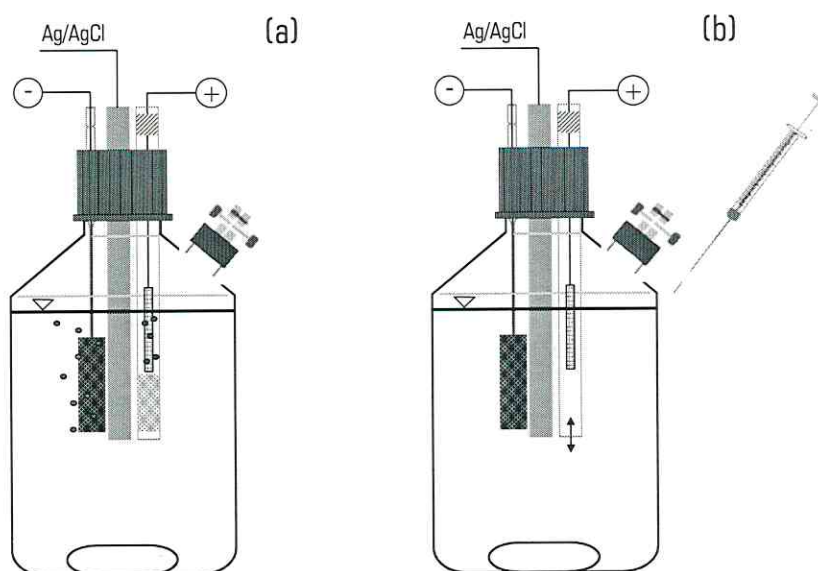
- Liu, Z.;** Betterton, E.A.; Arnold, R.G. (2000): Electrolytic Reduction of Low Molecular Weight Chlorinated Aliphatic Compounds: Structural and Thermodynamic Effects on Process Kinetics. *Environmental Science and Technology*, 34, 804-811
- Liu, Z.H;** Arnold, R.G; Betterton, E.A.; Festa, K.D. (1999): Electrolytic Reduction of  $\text{CCl}_4$  – Effects of Cathode Material and Potential on Kinetics, Selectivity, and Product Stoichiometry. *Environmental Engineering Science*, 16, 1-13
- McNab, W.W.;** Ruiz, R. (1998): Palladium-Catalyzed Reductive Dehalogenation of Dissolved Chlorinated Aliphatics Using Electrolytically-Generated Hydrogen. *Chemosphere*, 37, 925-936
- Rifi, M.R.;** Covitz, F.H.: Introduction to Organic Electrochemistry. 1st Edition. New York: Marcel Dekker, 1974

## Durchführung

Eine 500 mL Laborflasche mit Seitenansatz (Mininertventil) wurde mit 400 mL 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung als Elektrolyten beschickt. Die Bohrung des Schraubdeckels wurde mit einem PTFE-beschichteten Septum abgedichtet. Die Elektrodeneinbauten wurden durch Bohrungen des Septums im Elektrolyten fixiert. In ein Glasrohr ( $d_{\text{außen}} = 10 \text{ mm}$ ,  $d_{\text{innen}} = 7 \text{ mm}$ ,  $L = 20 \text{ cm}$ ) wurde an einem Pt-Draht ein gerolltes Pt-Netz (5·1,5 cm, Gauze 52) als Anode eingehangen. In der geteilten Elektrolysezelle wurde das Glasrohr am unteren Ende mit Glaswolle über eine Länge von 2 cm als Diffusionsperre verstopft. In der ungeteilten Elektrolysezelle verblieb das Glasrohr offen. Der Pt-Draht wurde durch das Glasrohr als elektrischer Kontakt durch ein Septum geführt, welches die Atmosphäre über dem Anolyten abdichtete. Als Katodenhalterung diente eine Pasteurpipette, durch welche ein Pt-Draht geführt wurde. Dieser Draht hielt an der Pipettenspitze die Katode. Das obere Ende der Pasteurpipette wurde mit einem Septum ebenfalls geschlossen. Zum Druckausgleich durch elektrolytisch erzeugten Wasser- und Sauerstoff wurden der Anoden- und Katodengasraum mit Kapillaren zur Atmosphäre geöffnet. Die Versuchsansätze wurden vor Versuchsbeginn entweder 30 min mit Argon oder  $\text{H}_2$  gespült. Der Zeitpunkt der CKW-Dotierung markiert den Versuchsstart. Um einen schnellen Stoffaustausch zwischen Flüssig- und Gasphase zu ermöglichen, wurden die Ansätze möglichst rigoros mit einem Glasrührer gerührt.

Die Versuche wurden *chronopotentiostatisch* durchgeführt. Die elektrische Potenzialdifferenz zwischen beiden Elektroden wurde im Elektrolyten mit Hilfe einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (Schott B3920; Fa. Schott Instruments GmbH, Mainz) gemessen. Mit dem stabilisierten Netzteil EA-PS 7032-100 (Fa. EA-Elektro-Automatic, Viersen) wurde die Zellspannung manuell auf das gewünschte Elektrodenpotenzial

eingestellt und bei einer Abweichung von 5 % des Sollwertes nachjustiert. Das gemessene Potenzial sowie der Stromfluss wurden mit Digitek Multimeter DT4000ZC und der Software DMM (Fa. Digitek, Taiwan) im Minutentakt aufgezeichnet.



**Abb. A3-11:** Skizze der geteilten (a) und ungeteilten Elektrolysezelle (b)

Zur Aufnahme der Reaktionskinetik wurden dem Ansatz 50  $\mu\text{L}$  Gasphase über dem Elektrolyten (vgl. Abb. A3-11) mit einer gasdichten Spritze entnommen und die Analytkonzentrationen mit GC/MS analysiert. Zur Berechnung von Produktbilanzen wurden zwar die substanzspezifischen Henry-Koeffizienten berücksichtigt, aber nicht die unterschiedlichen Responsefaktoren der einzelnen Verbindungen des MS-Signalintegrals im Scan-Modus. Um Undichtigkeiten wie das Eindringen von Luft in die Elektrolysezelle zu detektieren, wurden Gasproben mittels GC/WLD analysiert. Bei Lufteinbruch wurde der Versuch abgebrochen bzw. in dieser Arbeit nicht vorgestellt.

Die Herstellung der Pd-Pt-Elektroden erfolgte durch katodische Abscheidung von gelöstem  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (purum, Fa. Fluka Chemie AG, Buchs/CH) auf Pt-Blech. Als Elektrolysezelle diente ein 250 mL Dünnhalskolben, der mit einem nach oben gebogenen Seitenansatz ( $d_{\text{innen}} = 25 \text{ mm}$ ) versehen und mit einer Glasfritte (G2) zum Dünnhalskolben als Diffusionsperre ausgerüstet wurde. Dünnhalskolben und Seitenansatz hatten Schraubdeckel mit Bohrung (PTFE-Septen). Als Anode diente ein einfacher Pt-Draht ( $d = 0,25 \text{ mm}$ ), der ca. 1 cm aus der Spitze einer Pasteurpipette herausragte, die durch das Septum in den Seitenansatz geschoben wurde. Als Katode wurde ein Pt-Blech (99 % Pt;

$L \cdot b \cdot h = 5,0 \cdot 0,3 \cdot 0,1$  cm, vgl. Tab. A3-2) mit einem Pt-Draht verbunden, der durch eine Pasteurpipette verlegt wurde, die dann selbst durch das Septum des Dünnhalskolbens geschoben wurde.

**Tab. A3-2:** Eingesetzte Elektroden

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                         |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Anode          | Gerolltes Platinnetz<br>mind. 99,9 %, Sigma-Aldrich                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $L \cdot b = 5,0 \cdot 1,5$ cm; Gauze 52<br>$d_{\text{Draht}} = 0,1$ mm |
| Pt-Katode      | Platinblech<br>mind. 99,9 %, Sigma-Aldrich                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | $L \cdot b \cdot h = 5,0 \cdot 0,3 \cdot 0,1$ cm                        |
| Pd-Pt-Katode   | elektrochemisch palladiertes Platinblech                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | $L \cdot b \cdot h = 5,0 \cdot 0,3 \cdot 0,1$ cm                        |
| Graphit-Katode | Graphitelektrode<br>Graphitbürste für Elektromotor mit<br>Kupferkontakt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | $L \cdot b \cdot h = 2,0 \cdot 0,8 \cdot 0,5$ cm                        |
| SPC7011-Katode | Ein Aktivkohlevliesbogen (Sigratex SPC 7011) mit Ausmaßen 20 cm·9 cm (539 mg) wurde auf eine Länge von 9 cm fest aufgewickelt und am oberen Ende mit Pt-Draht kontaktiert, welches mit Cyanacrylat verklebt wurde. Die Elektrode wurde 2 cm tief in den Elektrolyt eingetaucht (20 cm·2 cm). Die beobachtete Steighöhe des Elektrolyts im Vlies war 1,7 cm. Damit traten ca. $2 \cdot 20 \text{ cm} \cdot 3,7 \text{ cm} = 148 \text{ cm}^2$ ( $\hat{=}$ 222 mg) Vlies in Kontakt mit dem Elektrolyten. |                                                                         |

Zur Konditionierung wurden die Pt-Bleche mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (durchschnittliche Kristallgröße  $5 \mu\text{m}$ ) poliert, mit Aceton 10 min im Ultraschall gewaschen und mit dest. Wasser gespült. Vor Wägung des Ursprungsgewichtes wurden die Platinbleche mindestens 2 h bei  $105^\circ\text{C}$  im Ofen getrocknet und offen auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Elektrolyt wurden 250 mL 0,1 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung eingesetzt, welche sich ca. auf 220 mL im Katodenraum und auf ca. 30 mL Elektrolyt im Anodenraum verteilte. In den Katodenraum wurden pro Ansatz je 63,0 und 63,5 mg  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eingewogen, welches für die gesamte Elektrolytmenge einer nominellen Pd-Konzentration von ca.  $100 \text{ mg L}^{-1}$  entspricht.

Das Palladium wurde bei einer Zellspannung von  $U_z = 2,3 \text{ V}$  reduktiv abgeschieden. Von dieser Spannung wurde ein Kompromiss erhofft, dass das Pd in handhabbaren Zeiten abgeschieden wird, aber das Wachstum der Pd-Schicht noch so langsam ist, dass eine genügende Anhaftung des Palladiums an das Platin erwarten werden kann (keine Bildung von Pd-Flocken). Die Pd-Abscheidung erfolgte über eine Zeitdauer von 24 h. Nach ca. 12 h entfärbte sich die vorher gelb-braune Lösung und es bildeten sich auf dem Pt eine schwarze Pd-Schicht sowie suspendierte gelb-braune Flocken. Obwohl zwei Abscheidungsprozeduren unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden, waren die Pd-Beladungen der Pt-Bleche nach Waschung mit dest. Wasser und Trocknen ( $t = 2 \text{ h}$ ;  $T = 105^\circ\text{C}$ ) unterschiedlich. Ein Pt-Blech hatte eine Beladung von 3,5 mg Pd, das andere eine Pd-Beladung von 6,6 mg (Abscheidegrad 14 bzw. 26 % des gelösten Pd).



## A4 Abbildungsverzeichnis

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abb. 2.2-1:</b> | Darstellung eines möglichen Reaktionsmechanismus bei der Pd-katalysierten Hydrodehalogenierung am Beispiel von Trichlorethen                                                                                                                                                                                                                             | 13 |
| <b>Abb. 2.2-2:</b> | Modellhafte Darstellung des Stofftransports bei einer heterogen katalysierten chemischen Reaktion an einem porösen Katalysatorkorn (nach Levenspiel, 1972) mit (1) Bulkphase, (2) laminarem Grenzfilm, (3) Stofftransport durch den Grenzfilm, (4) Sorption und Reaktion an der Katalysatoroberfläche und (5) Stofftransport im Porenvolumen             | 17 |
| <b>Abb. 2.2-3:</b> | Filmeffekt als Funktion des Konzentrationsverlaufes einer Substanz im Katalysatorkorn A: Stärkerer Filmeffekt (niedrigerer Filmwirkungsgrad $\eta_{\text{Film}}$ ) durch hohen Porennutzungsgrad $\eta_{\text{Pore}}$ B: Schwächerer Filmeffekt (höherer Filmwirkungsgrad $\eta_{\text{Film}}$ ) durch geringeren Porennutzungsgrad $\eta_{\text{Pore}}$ | 18 |
| <b>Abb. 2.2-4:</b> | Schematische Darstellung von unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Sorption und Reaktion an einem Pd/AK-Katalysator                                                                                                                                                                                                                                | 26 |
| <b>Abb. 2.3-1:</b> | Verfahrensskizze des vom UFZ entwickelten und patentierten Kombinationsverfahrens zur Behandlung von HKW-kontaminierten Grundwässern                                                                                                                                                                                                                     | 31 |
| <b>Abb. 2.3-2:</b> | Reaktionsmechanismus der Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (Schwarzenbach et al., 1993)                                                                                                                                                                                                                                                     | 33 |
| <b>Abb. 2.3-3:</b> | Dehydrochlorierung von Lindan in wässrigen Lösungen mit dem Zwischenprodukt Pentachlorcyclohexen und dem Endprodukt Trichlorbenzol (Schwarzenbach et al., 1993)                                                                                                                                                                                          | 48 |
| <b>Abb. 3.5-1:</b> | Schematische Darstellung des Aufbaus der Säule (A) und der Säulenapparatur (B) zur Durchführung von Hydrodechlorierungsreaktionen                                                                                                                                                                                                                        | 48 |
| <b>Abb. 3.6-1:</b> | Schematische Darstellung des Aufbaus der Säule (A) und der Säulenapparatur (B) zur Durchführung von Dehydrochlorierungsreaktionen                                                                                                                                                                                                                        | 52 |
| <b>Abb. 4.1-1:</b> | Schematische Darstellung der Wechselwirkungen der Substanzen 1,1,1-Trichlorethan (TCA), 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) und 1,2-Dichlorethan (DCA) mit einer Pd-Oberfläche                                                                                                                                                                                | 60 |
| <b>Abb. 4.1-2:</b> | Der Weisz-Modulus ( $\psi$ ) in Abhängigkeit von der spezifischen Pd-Aktivität ( $A_{\text{Pd}}$ ) für die eingesetzten Katalysatoren                                                                                                                                                                                                                    | 70 |
| <b>Abb. 4.1-3:</b> | Der Porennutzungsgrad ( $\eta_{\text{Pore}}$ ) der eingesetzten Katalysatoren in Abhängigkeit von der spezifischen Pd-Aktivität ( $A_{\text{Pd}}$ )                                                                                                                                                                                                      | 71 |
| <b>Abb. 4.1-4:</b> | Thermogramm für den lufttrockenen Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysator im Vakuum ( $m_{\text{Kat}} = 12,5 \text{ mg}$ )                                                                                                                                                                                                                        | 72 |
| <b>Abb. 4.1-5:</b> | Thermogramm für den lufttrockenen PDMS-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysator im Vakuum ( $m_{\text{Kat}} = 17,2 \text{ mg}$ )                                                                                                                                                                                                                   | 73 |

|                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Abb. 4.1-6:</b>  | Skizze eines mit PDMS imprägnierten Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatorpartikels                                                                                                                                                                                                                                                          | 73  |
| <b>Abb. 4.1-7:</b>  | Desorption von Benzol aus einer Referenzprobe Silikonöl ( $m_{\text{PDMS}} = 27,1 \text{ mg}$ ; $\delta_{\text{PDMS,Ref}} = 1,16 \text{ mm}$ ) und dem Silikonölanteil des imprägnierten Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysators ( $m_{\text{Kat}} = 70,6 \text{ mg}$ ; $d_p = 4,2 \text{ mm}$ ) im Vakuum ( $p \approx 30 \text{ Pa}$ )     | 76  |
| <b>Abb. 4.1-8:</b>  | Gemischisothermen der Sorption von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) und n-Bromhexan (MBHA) für den Pd/AK-Katalysator (experimentelle Details in Tab. A1-2 im Anhang)                                                                                                                                                                                   | 81  |
| <b>Abb. 4.1-9:</b>  | Umsatz von Chloroform (CF) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) am Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysator in 1 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $c_{\text{Kat}} = 407 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c_{0,\text{CF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c_{0,\text{TeCA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ )                                                          | 83  |
| <b>Abb. 4.1-10:</b> | Umsatz von 1-Brom-3-Propanol (BrPrOH) und n-Bromhexan (MBHA) am Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysator in 1 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $c_{\text{Kat}} = 411 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c_{0,\text{BrPrOH}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c_{0,\text{MBHA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )                                                       | 83  |
| <b>Abb. 4.1-11:</b> | Umsatz von Chloroform (CF) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) am PDMS-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysator in 1 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $c_{\text{Kat}} = 505 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c_{0,\text{CF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c_{0,\text{TeCA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ )                                                     | 85  |
| <b>Abb. 4.1-12:</b> | Reaktionsschritte der Hydrodehalogenierung von HKW an Pd-Katalysatoren                                                                                                                                                                                                                                                                               | 86  |
| <b>Abb. 4.1-13:</b> | Umsatz von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) und n-Bromhexan (MBHA) am Pd/AK-Katalysator in 0,25 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mit und ohne Voradsorption ( $c_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c_{0,\text{TeCA}} = 12 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c_{0,\text{MBHA}} = 22 \text{ mg L}^{-1}$ )                                                    | 91  |
| <b>Abb. 4.1-14:</b> | Vergleich der spezifischen Pd-Aktivitäten des Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und Pd/AK-Katalysator ( $A_{\text{pd}}$ ) für 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) und n-Bromhexan (MBHA) im Gemisch (Daten aus Kap. 4.1.4.2 und Abb. 4.1-13)                                                                                                            | 91  |
| <b>Abb. 4.1-15:</b> | Retardierung von Methyl-tert-Butylether (MTBE) im Säulenbett mit Pd/AK-Katalysator anhand der MTBE-Konzentration am Säulenablauf ( $m_{\text{Kat}} = 84 \text{ mg}$ ; $PV = 0,186 \text{ cm}^3$ )                                                                                                                                                    | 94  |
| <b>Abb. 4.1-16:</b> | Übersicht über die spezifischen Pd-Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{pd}}$ ) im Batchversuch - (1) mit H <sub>2</sub> -Vorreduktion des Kat.; (2) mit Voradsorption am Kat.; (3) mit NaBH <sub>4</sub> -Vorreduktion des Kat.; (4) ohne Voradsorption am Kat.; (5) mit Voradsorption am Katalysator | 95  |
| <b>Abb. 4.1-17:</b> | Eine typische Durchbruchskurve für 1,1,2,2-Tetrachlorethan durch eine Schüttung aus Pd/AK-Katalysator ( $m_{\text{Kat}} = 64 \text{ mg}$ ; $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ; $\dot{V} = 0,54 \text{ mL min}^{-1}$ )                                                                                                                      | 96  |
| <b>Abb. 4.1-18:</b> | Die maximal mögliche Abweichung der Geschwindigkeitskonstanten (Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung) im idealen Strömungsrohr ( $k_{\text{RR}}$ ) und im kontinuierlich durchströmten idealen Rührkessel ( $k_{\text{RK}}$ ) bei jeweils gleichem Umsatzgrad $X$ am Reaktorablauf                                                                  | 99  |
| <b>Abb. 4.1-19:</b> | Das charakteristische Ansprechverhalten einer Pd/AK-Säule bei Variation der Flussrate. Der Umsatzgrad wurde anhand von Chloridkonzentrationen und der Durchbruchgrad mit TeCA-Konzentrationen am Säulenzu- und -ablauf berechnet ( $m_{\text{Kat}} = 82 \text{ mg}$ ; $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).                                 | 100 |

- Abb. 4.1-20:** Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{Pd,TeCA}}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Flussraten ( $m_{\text{Kat}} = 198 \text{ mg}$ ;  $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ). Daten aus Tab. 4.1-6. 104
- Abb. 4.1-21:** Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators ( $A_{\text{Pd,TeCA}}$ ) im Säulenversuch für 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei unterschiedlichen Flussraten ( $m_{\text{Kat}} = 64 \text{ mg}$ ;  $c_{\text{in,TeCA}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ). Daten aus Tab. 4.1-7. 104
- Abb. 4.1-22:** Spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und des Pd/AK-Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{\text{Pd,TeCA}}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Konzentrationen am Säulenzulauf ( $c_{\text{in,TeCA}}$ ) (Daten aus den Tabellen 4.1-7 und 4.1-8) 106
- Abb. 4.2-1:** Die Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) in 0,01 N NaOH dargestellt als Verbrauch von TeCA ( $c_{0,\text{TeCA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) 109
- Abb. 4.2-2:** Die Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Gegenwart von gekörnter Aktivkohle bei pH = 9,5 nach 24 h Voradsorption (0,01 M NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;  $c_{\text{AK}} = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 1...1,6 \text{ mm}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) und der berechnete Hydrolyseverlauf von TeCA bei pH = 9,5 in homogener Lösung ( $k_g = 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). 111
- Abb. 4.2-3:** Die formale Aktivierungsenergie  $E'_A$  der Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Gegenwart von Aktivkohle bei einem pH-Wert von 7 (0,1 M Phosphatpuffer;  $c_{\text{AK}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $d_p = 0,5...1,0 \text{ mm}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) 113
- Abb. 4.2-4:** Gegenüberstellung des Hydrolyseverlaufs von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Gegenwart von gekörnter Aktivkohle bei pH = 12,0 nach 24 h Voradsorption (10 mM NaOH;  $c_{\text{AK}} = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 1...1,6 \text{ mm}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) und des berechneten Reaktionsverlaufs der Hydrolyse in einer homogenen Lösung bei pH = 12,0 ( $k_g = 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) 114
- Abb. 4.2-5:** Vergleich der Reaktionsverläufe für 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen bei pH = 9,0 (0,1 M NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und pH = 12,0 (0,01 N NaOH) ( $c_{\text{AK}} = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 0,5...1 \text{ mm}$ ) nach 22 h Voradsorption in Greppiner Grundwasser ( $c_{\text{AK}} = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ) mit den berechneten Verläufen der Hydrolyse in homogener Lösung bei pH = 9,0 und pH = 12,0 ( $k_g = 0,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) 115
- Abb. 4.2-6:** Reaktionsverläufe für 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen bei pH = 8,5 (0,1 M NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und pH = 12,0 (0,01 N NaOH) ( $c_{\text{AK}} = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 1...1,6 \text{ mm}$ ) nach 37 d Voradsorption in Greppiner Grundwasser ( $c_{\text{AK}} = 1,25 \text{ g L}^{-1}$ ) 115
- Abb. 4.2-7:** Die formale Aktivierungsenergien  $E'_A$  der Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen nach Voradsorption in synthetischer CKW-Lösung (SW) und Greppiner Grundwasser (GW) bei unterschiedlichen Temperaturen und pH = 11,0 ( $c_{\text{AK}} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $d_p = 0,5...1,0 \text{ mm}$ ;  $c_{0,\text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) 118
- Abb. 4.2-8:** CKW-Strippung aus einer Aktivkohlesuspension mit Änderung des Strippgasstromes ( $m_{\text{AK}} = 300 \text{ mg}$ ;  $d_p = 1...1,6 \text{ mm}$ ;  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ mL}$ ; pH = 3;  $\dot{V}_{\text{N}_2} = 25 \text{ oder } 50 \text{ mL min}^{-1}$ ) 120



- Abb. 4.2-9:** Vergleich der Hydrolyse- und Desorptionskinetik von sorbiertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen ( $m_{AK} = 1,0$  g;  $d_p = 1...1,6$  mm; nominelle Beladung der Aktivkohle im Hydrolyseansatz: 20 Ma-% TeCA; im Referenzansatz für Desorption: 20 Ma-% TCE; Strippung bei pH = 13:  $V_{H_2O} = 20$  mL; 0,1 M NaOH;  $\dot{V}_{N_2} = 50$  mL min<sup>-1</sup>) 121
- Abb. 4.2-10:** Die kumulative Chloridfreisetzung und die relative Chloridkonzentration am Ausgang einer Aktivkohlesäule ( $m_{AK} = 1,3$  g;  $d_p = 1...1,6$  mm), nachdem die Aktivkohle mit 31 Ma-% 1,1,2,2-Tetrachlorethan vorbeladen wurde. Die Hydrolyse erfolgte kontinuierlich durch Zuführung eines 1:1-Gemisches aus TeCA-Lösung ( $\dot{V} = 0,25$  mL min<sup>-1</sup>;  $c_{TeCA} = 400$  mg L<sup>-1</sup>) und einer Pufferlösung ( $\dot{V} = 0,25$  mL min<sup>-1</sup>; 20 mM NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; pH = 9,1). Die Pufferlösung wurde mit HNO<sub>3</sub> nach 72 h auf pH = 8,8 und nach 132 h auf pH = 8,3 angesäuert. 124
- Abb. 4.2-11:** Der Umsatzgrad von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) berechnet aus der TeCA- und Chloridbilanz bei kontinuierlicher Elution einer vorbeladenen Aktivkohlesäule mit einem 1:1-Gemisch aus Carbonatpuffer und TeCA-Lösung und nach 93 h mit einem 1:1-Gemisch aus Puffer und Greppiner Grundwasser. Nach 220 Betriebsstunden wurde die Säule mit ca. 50 PV 0,1 N HNO<sub>3</sub> gespült. ( $m_{AK} = 0,5$  g;  $d_p = 0,5...1$  mm; Carbonatpuffer: 0,1 M NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;  $\dot{V} = 0,13$  mL min<sup>-1</sup>; pH = 8,9; TeCA-Lösung:  $\dot{V} = 0,13$  mL min<sup>-1</sup>;  $c_{TeCA} = 200$  mg L<sup>-1</sup>; Grundwasser:  $\dot{V} = 0,13$  mL min<sup>-1</sup>;  $c_{TeCA} \approx 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $c_{\Sigma CKW} \approx 200$  mg L<sup>-1</sup>) 126
- Abb. 4.2-12:** Aufsummierte Stoffmengen des freigesetzten Chlorids und der verbrauchten Hydroxidionen (aus  $\Delta$ pH) bei der diskontinuierlichen Regeneration einer bis zum vollständigen Durchbruch von 1,1,2,2-Tetrachlorethan vorbeladenen Aktivkohle mit 0,01 N NaOH ( $m_{AK} = 1,3$  g;  $d_p = 1...1,6$  mm;  $\dot{V} = 0,25$  mL min<sup>-1</sup>) 129
- Abb. 4.2-13:** Vergleich der Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan mit 0,01 N NaOH im Batch- und Säulenversuch nach 22 h Voradsorption aus 1,15 L Greppiner Grundwasser im Überkopfschüttler ( $m_{AK} = 0,5$  g;  $d_p = 0,5...1$  mm; Batchversuch:  $V = 200$  mL; Säulenversuch:  $\dot{V} = 0,4$  mL min<sup>-1</sup>) 131
- Abb. 4.2-14:** Vergleich der Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan mit 0,01 M NaOH im Batch- und Säulenversuch ( $m_{AK} = 0,5$  g;  $d_p = 0,5...1$  mm; Batchversuch:  $V = 200$  mL; Horizontalschüttler 200 rpm; Säulenversuch:  $\dot{V} = 0,075$  mL min<sup>-1</sup>) nach 116 h Beladung der Aktivkohle in der Säule mit Grundwasser ( $\dot{V} = 0,41$  mL min<sup>-1</sup>) 133
- Abb. 4.2-15:** Adsorptionskinetik von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in einem ersten Schritt an frischer Aktivkohle (1. Sorption) und in einem zweiten Schritt an mit Trichlorethen beladener Aktivkohle (2. Sorption) ( $m_{AK} = 1,0$  g;  $d_p = 0,63...2,5$  mm; erster Sorptionsschritt:  $V_{GW} = 200$  mL;  $c_{0,TeCA} = 80$  mg L<sup>-1</sup>; anschließende Beladung der Aktivkohle mit ca. 50 Ma-% Trichlorethen; zweiter Sorptionsschritt:  $V_{GW} = 200$  mL;  $c_{0,TeCA} = 100$  mg L<sup>-1</sup>) 134

- Abb. 4.2-16:** Die Regeneration einer "gealterten" Aktivkohle während dreier Reaktionsphasen mit 0,01 N NaOH bei variierten Flussraten nach Beladung der Aktivkohle innerhalb der Säule durch Grundwasser ( $m_{AK} = 0,5 \text{ g}$ ;  $d_p = 0,5 \dots 1 \text{ mm}$ ;) 136
- Abb. A2-1:** Die Hydrolyse von Lindan in einer homogenen NaOH-Lösung als Folgereaktion mit Pentachlorcyclohexen (PCChE) als Zwischenprodukt und Trichlorbenzol (TrCB) als Endprodukt ( $c_{0, \text{Lindan}} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_{\text{Start}} = 13,3$ , Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 164
- Abb. A2-2:** Reaktionsverlauf der Dehydrochlorierung von Lindan zu Pentachlorcyclohexen in einer homogenen NaOH-Lösung ( $c_{0, \text{Lindan}} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_{\text{Start}} = 13,3$ , Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 164
- Abb. A2-3:** Reaktionsverlauf der Dehydrochlorierung von Lindan zu Pentachlorcyclohexen in einer Aktivkohlesuspension bei  $\text{pH} = 11,8$  nach Vorbeladung der Aktivkohle mit nominell 5 Ma-% Lindan ( $c_{AK} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 11,8$  mit 10 mM  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 20 mM NaOH; Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 165
- Abb. A2-4:** Die Bildung von Trichlorbenzol bei der Dehydrochlorierung von Lindan in Aktivkohlesuspensionen bei unterschiedlichen pH-Werten nach Vorbeladung der Aktivkohle mit 5 Ma-% Lindan ( $c_{AK} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH-Einstellung mit 10 mM  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  und NaOH; Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 165
- Abb. A2-5:** Die Bildung von Dichlorbenzol bei der Dehydrochlorierung von Lindan in Aktivkohlesuspensionen bei unterschiedlichen pH-Werten nach Vorbeladung der Aktivkohle mit 5 Ma-% Lindan ( $c_{AK} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH-Einstellung mit 10 mM  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  und NaOH; Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 166
- Abb. A2-6:** Die Verteilung der Isomere des Trichlorbenzols bei der Dehydrochlorierung von Lindan in Aktivkohlesuspensionen bei unterschiedlichen pH-Werten nach Vorbeladung der Aktivkohle mit 5 Ma-% Lindan ( $c_{AK} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH-Einstellung mit 10 mM  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  und HCl bzw. NaOH; Horizontalschüttler 200 rpm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 166
- Abb. A3-1:** Dechlorierung von Tetrachlormethan (CT) zu Chloroform (CF) anhand des relativen Signalintegrals ( $I$ ) von GC/MS-Analysen des Gasraumes über dem Katolyten von getrennten Elektrolysezellen bei Steigerung des Potentials ( $E_{\text{Pot}}$  gemessen mit Ag/AgCl-Referenzelektrode) an verschiedenen Elektrodenmaterialien (Pt: Platinblech  $A = 1,5 \text{ cm}^2$ ; Pd-Pt: palladiertes Platinblech  $A = 7,5 \text{ cm}^2$ ;  $m_{Pd} = 6,6 \text{ mg}$ ) 169
- Abb. A3-2:** Methanbildung aus Tetrachlormethan bei Steigerung des elektrischen Potentials an verschiedenen Elektrodenmaterialien (Pt: Platinblech  $A = 1,5 \text{ cm}^2$ ; Pd-Pt: palladiertes Platinblech  $A = 7,5 \text{ cm}^2$ ;  $m_{Pd} = 6,6 \text{ mg}$ ) 171
- Abb. A3-3:** Die Freisetzung von Benzol aus Chlorbenzol (normiert nach dem Standard 50  $\text{mg L}^{-1}$  Dichlormethan (DCM)) im  $\text{H}_2$ -vorgesättigten Elektrolyten bei Zu- und Abschaltung von 5,0 V Zellspannung ( $U_2$ ) ( $c_{0, \text{MCB}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $E_{\text{Pot}} = -1,6 \text{ V}$ ; Zelle 1:  $m_{Pd} = 6,6 \text{ mg}$ ; Zelle 2:  $m_{Pd} = 3,5 \text{ mg}$ ) 172
- Abb. A3-4:** Umsatzraten von 1,1,1-Trichlorethan (TCA) an der Graphit- und Platinelektrode bei der schrittweisen Anhebung des Elektrodenpotentials ( $E_{\text{Pot}}$ ) 174

|                    |                                                                                                                                                                                               |     |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Abb. A3-5:</b>  | Umsatzraten von Chloroform (CF) an der Graphit- und Platinelektrode bei der schrittweisen Anhebung des Elektrodenpotenzials ( $E_{\text{Pot}}$ )                                              | 175 |
| <b>Abb. A3-6:</b>  | Strom-Potenzial-Kurven bei der "direkten" Dechlorierung von Chloroform an der Graphit- und Platinelektrode bei der schrittweisen Anhebung des Elektrodenpotenzials ( $E_{\text{Pot}}$ )       | 176 |
| <b>Abb. A3-7:</b>  | Produktbilanz von 1,1,1-Trichlorethan an der Platinelektrode aus kumulativen Analysen bei schrittweiser Steigerung des Elektrodenpotenzials ( $E_{\text{Pot}}$ ) nach jeweils ca. 24 h        | 176 |
| <b>Abb. A3-8:</b>  | Produktbilanz von 1,1,1-Trichlorethan an der Graphitelektrode aus kumulativen Analysen bei schrittweiser Steigerung des Elektrodenpotenzials ( $E_{\text{Pot}}$ ) nach jeweils ca. 24 h       | 177 |
| <b>Abb. A3-9:</b>  | Produktbilanz von Chloroform an der Graphitelektrode aus kumulativen Analysen bei schrittweiser Steigerung des Elektrodenpotenzials ( $E_{\text{Pot}}$ ) nach jeweils ca. 24 h                | 178 |
| <b>Abb. A3-10:</b> | Vergleich der Umsatzraten von Chloroform (CF) an der SPC7011-Elektrode sowie an der Graphit- und Platinelektrode bei der schrittweisen Anhebung des Elektrodenpotenzials ( $E_{\text{Pot}}$ ) | 179 |
| <b>Abb. A3-11:</b> | Skizze der geteilten (a) und ungeteilten Elektrolysezelle (b)                                                                                                                                 | 182 |



## A5 Tabellenverzeichnis

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tab. 2.3-1:</b> | CKW-Zusammensetzung eines Grundwassers am Standort Greppin (Raum Bitterfeld)                                                                                                                                                                                                            | 32  |
| <b>Tab. 2.3-2:</b> | Geschwindigkeitskonstanten $k_b$ der alkalischen Hydrolyse ausgewählter Chlorkohlenwasserstoffe (Roberts et al., 1993) ( $T = 25^\circ\text{C}$ )                                                                                                                                       | 37  |
| <b>Tab. 3.1-1:</b> | Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter halogenorganischer Verbindungen, deren $K_{OW}$ -Werte, Henrykoeffizienten ( $K_H$ ), und Löslichkeiten in Wasser ( $S$ ) (Syracuse Research Corp., 2004). Die angegebenen Werte gelten für $T = 25^\circ\text{C}$ .                  | 40  |
| <b>Tab. 3.4-1:</b> | Regime des Purgasstroms (Stickstoff)                                                                                                                                                                                                                                                    | 44  |
| <b>Tab. 3.5-1:</b> | Charakterisierung der Katalysatorschüttungen im Säulenversuch                                                                                                                                                                                                                           | 49  |
| <b>Tab. 3.6-1:</b> | Charakterisierung der Aktivkohleschüttungen im Säulenversuch                                                                                                                                                                                                                            | 53  |
| <b>Tab. 4.1-1:</b> | Die Verbindungen der drei untersuchten Reaktionssysteme                                                                                                                                                                                                                                 | 56  |
| <b>Tab. 4.1-2:</b> | Löslichkeiten $S$ in Wasser ( $25^\circ\text{C}$ ) und $\log K_{OW}$ -Werte der in Tab. 4.1-1 aufgeführten HKW                                                                                                                                                                          | 56  |
| <b>Tab. 4.1-3:</b> | Halbwertszeiten unterschiedlicher CKW ( $\tau_{1/2}$ ) im Lösungsmittel n-Hexan und nach Austausch des Hexans gegen Wasser mit Pd-Pulver als Katalysator ( $c_{Pd} = 0,32 \text{ g L}^{-1}$ )                                                                                           | 63  |
| <b>Tab. 4.1-4:</b> | Spezifische Pd-Aktivitäten ( $A_{Pd}$ ) des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Pd/AK-Katalysators ( $c_{Kat} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) für Chlorbenzol (MCB; $\log K_{OW} = 2,84$ ) und 4-Bromtoluol (4-BT; $\log K_{OW} = 3,42$ ) und die zugehörigen Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ) | 78  |
| <b>Tab. 4.1-5:</b> | Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{Pd,TeCA}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Flussraten ( $\dot{V}$ ) ( $m_{Kat} = 198 \text{ mg}$ ; $c_{in,TeCA} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )    | 103 |
| <b>Tab. 4.1-6:</b> | Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{Pd,TeCA}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Flussraten ( $\dot{V}$ ) ( $m_{Kat} = 64 \text{ mg}$ ; $c_{in,TeCA} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )                            | 103 |
| <b>Tab. 4.1-7:</b> | Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{Pd,TeCA}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Konzentrationen am Zulauf ( $c_{in,TeCA}$ ) ( $m_{Kat} = 198 \text{ mg}$ )                        | 105 |
| <b>Tab. 4.1-8:</b> | Umsatzgrade ( $X$ ) und spezifische Pd-Aktivitäten des Pd/AK-Katalysators für 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $A_{Pd,TeCA}$ ) im Säulenversuch bei unterschiedlichen Konzentrationen am Zulauf ( $c_{in,TeCA}$ ) ( $m_{Kat} = 64 \text{ mg}$ )                                                | 105 |
| <b>Tab. 4.2-1:</b> | Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) in homogenen synthetischen Lösungen ( $c_{0,TeCA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ )                                                                                                                                 | 108 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tab. 4.2-2:</b> | Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ) und beobachtete Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{obs}}$ ) der Hydrolyse von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Gegenwart von Aktivkohle bei unterschiedlichen Temperaturen und $\text{pH} = 7$ (0,1 M Phosphatpuffer; $c_{\text{AK}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ; $d_p = 0,5 \dots 1,0 \text{ mm}$ ; $c_{0, \text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ )                                                                        | 113 |
| <b>Tab. 4.2-3:</b> | Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ) und beobachtete Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{obs}}$ ) der Dehydrochlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in Aktivkohlesuspensionen nach Voradsorption in synthetischer CKW-Lösung (SW) und Greppiner Grundwasser (GW) bei unterschiedlichen Temperaturen und $\text{pH} = 11,0$ ( $c_{\text{AK}} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; $d_p = 0,5 \dots 1,0 \text{ mm}$ ; $c_{0, \text{TeCA}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) | 117 |
| <b>Tab. 4.2-4:</b> | Die diskontinuierliche Regeneration von "gealterter" Aktivkohle nach Beladung in Greppiner Grundwasser anhand der umgesetzten TeCA-Beladung der Aktivkohle nach 100 h in drei aufeinander folgenden Sorptions-Reaktions-Zyklen                                                                                                                                                                                                                          | 137 |
| <b>Tab. 4.3-1:</b> | Halbwertszeiten und formale Geschwindigkeitskonstanten $k_b$ für die Dehydrochlorierung von Lindan in Suspensionen mit gemörserter Aktivkohle bei unterschiedlichen pH-Werten ( $c_{\text{AK}} = 2,0 \text{ g L}^{-1}$ ; $c_{0, \text{Lindan}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ )                                                                                                                                                                               | 139 |
| <b>Tab. A1-1:</b>  | Charakterisierung der Aktivkohle Filtrasorb TL830 (gemörsert; $d_p = 1 \dots 1,6 \text{ mm}$ )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 158 |
| <b>Tab. A1-2:</b>  | Experimente zur Bestimmung von Sorptionsgleichgewichten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 159 |
| <b>Tab. A1-3:</b>  | Hydrodehalogenierung von Chlorbenzol (MCB) und 4-Bromtoluol (4-BT) am $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 160 |
| <b>Tab. A1-4:</b>  | Hydrodechlorierung von Chloroform (CF) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) am $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und PDMS- $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator                                                                                                                                                                                                                                                                               | 160 |
| <b>Tab. A1-5:</b>  | Hydrodebromierung von 1-Brom-3-Propanol (BrPrOH) und n-Bromhexan (MBHA) am $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und PDMS- $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 161 |
| <b>Tab. A1-6:</b>  | Hydrodehalogenierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) und n-Bromhexan (MBHA) am $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Pd}/\text{AK}$ -Katalysator                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 161 |
| <b>Tab. A1-7:</b>  | Hydrodechlorierung von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA) am $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Pd}/\text{AK}$ -Katalysator (Vorreduktion des $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators im $\text{H}_2$ -gesättigten Wasser)                                                                                                                                                                                                              | 161 |
| <b>Tab A1-8:</b>   | Flussregime während der 1. Reaktionsphase im Säulenversuch nach Beladung der Aktivkohle mit CKW aus Grundwasser. Die Ersetzung von NaOH durch dest. Wasser oder verd. $\text{HNO}_3$ diente der Auflösung von Präzipitaten.                                                                                                                                                                                                                             | 162 |
| <b>Tab A1-9:</b>   | Flussregime während der 2. Reaktionsphase im Säulenversuch nach Beladung der Aktivkohle mit CKW aus Grundwasser                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 163 |
| <b>Tab A1-10:</b>  | Flussregime während der 3. Reaktionsphase im Säulenversuch nach Beladung der Aktivkohle mit CKW aus Grundwasser                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 163 |
| <b>Tab. A3-1:</b>  | Qualitativer Vergleich der in den Einzelversuchen ermittelten Umsatzraten von TCA und CF an Kohlenstoff- und Platinelektroden                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 175 |
| <b>Tab. A3-2:</b>  | Eingesetzte Elektroden                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 183 |
|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 191 |

## A6 Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung         | Bedeutung                                         |
|-------------------|---------------------------------------------------|
| 4-BT              | 4-Bromtoluol                                      |
| AK                | Aktivkohle                                        |
| AOX               | Adsorbierbare halogenorganische Verbindungen      |
| BET               | Brunauer, Emmet und Teller                        |
| BG                | Bestimmungsgrenze                                 |
| BKW               | Bromorganische Verbindungen                       |
| BMBF              | Bundesministerium für Bildung und Forschung       |
| BrPrOH            | 1-Brom-3-Propanol                                 |
| CF                | Chloroform                                        |
| CKW               | Chlorkohlenwasserstoff                            |
| CT                | Tetrachlormethan                                  |
| DCB               | Dichlorbenzol                                     |
| DCE               | Dichlorethen                                      |
| DCM               | Dichlormethan                                     |
| dest.             | destilliert                                       |
| Fa.               | Firma                                             |
| FID               | Flammenionisationsdetektor                        |
| GC                | Gaschromatograph                                  |
| HKW               | Halogenorganische Verbindungen                    |
| IC                | Ionenchromatographie                              |
| k.A.              | keine Angabe                                      |
| Kat.              | Katalysator                                       |
| KRK               | Kontinuierlich betriebener Rührkessel             |
| MBHA              | n-Bromhexan                                       |
| MCB               | Chlorbenzol                                       |
| MS                | Massenspektrometer                                |
| MTBE              | Methyl-tert-Butylether                            |
| P&T               | Fördern und Behandeln ( <i>Pump &amp; Treat</i> ) |
| PCCH <sub>6</sub> | Pentachlorcyclohexen                              |
| PCE               | Tetrachlorethen                                   |



---

|                                        |                                                                                          |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pd/AK                                  | Palladium auf Aktivkohle                                                                 |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | Palladium auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   |
| PDMS                                   | Polydimethylsiloxan                                                                      |
| PDMS-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | mit Silikonöl imprägniertes Palladium auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       |
| PTFE                                   | Polytetrafluorethen                                                                      |
| RP                                     | Umkehrphase ( <i>Reversed Phase</i> )                                                    |
| RR                                     | Rohrreaktor                                                                              |
| SAFIRA                                 | <u>S</u> anierungsforschung <u>i</u> n <u>r</u> egional kontaminierten <u>A</u> quiferen |
| SIM                                    | Einzelionendetektion ( <i>Selected Ion Monitoring</i> )                                  |
| sogen.                                 | sogenannt                                                                                |
| SPE                                    | Festphasenextraktion ( <i>Solid Phase Extraction</i> )                                   |
| synth.                                 | synthetisch                                                                              |
| TCA                                    | 1,1,1-Trichlorethan                                                                      |
| TCE                                    | Trichlorethen                                                                            |
| TeCA                                   | 1,1,2,2-Tetrachlorethan                                                                  |
| TECDD                                  | 1,2,3,4-Tetrachlor-Dibenzo-Dioxin                                                        |
| TEM                                    | Transmissions-Elektronenmikroskop                                                        |
| TGA                                    | Thermogravimetrische Analyse                                                             |
| TrCB                                   | Trichlorbenzol                                                                           |
| UFZ                                    | Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH                                               |
| VC                                     | Chlorethen                                                                               |
| verd.                                  | verdünnt                                                                                 |
| vgl.                                   | vergleiche                                                                               |
| WLD                                    | Wärmeleitfähigkeitsdetektor                                                              |
| z.B.                                   | zum Beispiel                                                                             |

---

## A7 Symbolverzeichnis

| Symbol                  | Einheit                           | Erläuterung                                                                                                                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a$                     | $\text{mol L}^{-1}$               | Thermodynamische Aktivität                                                                                                                    |
| $a_{\text{Kat}}$        | $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$        | Volumenspezifische Oberfläche eines Katalysatorpartikels                                                                                      |
| $A$                     | $\text{m}^2$                      | Geometrische äußere Oberfläche ohne Oberflächenrauigkeit                                                                                      |
| $A_{\text{Pd}}$         | $\text{L g}^{-1} \text{min}^{-1}$ | Spezifische Pd-Aktivität eines Katalysators                                                                                                   |
| $b$                     | $\text{m}$                        | Breite                                                                                                                                        |
| $c$ oder $c_t$          | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration zum Zeitpunkt $t$                                                                                                               |
| $c_0$                   | $\text{kg L}^{-1}$                | Startkonzentration                                                                                                                            |
| $c_{\text{Bulk}}$       | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration in der Bulkphase                                                                                                                |
| $c_{\text{eq}}$         | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration des frei gelösten Stoffanteils unter der Bedingung von Sorptionsgleichgewicht                                                   |
| $c_{\text{frei}}$       | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration des frei gelösten Stoffanteils                                                                                                  |
| $c_{\text{gas}}$        | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration im Gasvolumen                                                                                                                   |
| $c_{\text{gel}}$        | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration im Flüssigkeitsvolumen                                                                                                          |
| $c_{\text{in}}$         | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration am Säulenzulauf                                                                                                                 |
| $c_{\text{Kat}}$        | $\text{kg L}^{-1}$                | nominelle Katalysatorkonzentration                                                                                                            |
| $c_{\text{korrr}}$      | $\text{kg L}^{-1}$                | korrigierte Konzentration                                                                                                                     |
| $c_{\text{out}}$        | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration am Säulenablauf                                                                                                                 |
| $c_{\text{PDMS}}$       | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration in der PDMS-Phase                                                                                                               |
| $c_{\text{Pore}}$       | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration im Porenvolumen eines porösen Partikels                                                                                         |
| $\bar{c}_{\text{Pore}}$ | $\text{kg L}^{-1}$                | Mittlere Konzentration im Porenvolumen eines porösen Partikels                                                                                |
| $c_{\text{sorb}}$       | $\text{kg kg}^{-1}$               | Konzentration des sorbierten Stoffanteiles                                                                                                    |
| $c_{\text{Surf}}$       | $\text{kg L}^{-1}$                | Konzentration über der äußeren Oberfläche eines Partikels                                                                                     |
| $d_{\text{außen}}$      | $\text{m}$                        | Säulenaußendurchmesser                                                                                                                        |
| $d_{\text{innen}}$      | $\text{m}$                        | Säuleninnendurchmesser                                                                                                                        |
| $d_p$                   | $\text{m}$                        | Partikeldurchmesser                                                                                                                           |
| $D$                     | $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$       | Diffusionskoeffizient                                                                                                                         |
| $D_0$                   | $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$       | Diffusionskoeffizient bei unendlich kleiner Konzentration                                                                                     |
| $D_{\text{app}}$        | $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$       | Scheinbarer Diffusionskoeffizient im Intrapartikelvolumen eines porösen Partikels mit Berücksichtigung der Sorption an der inneren Oberfläche |

|                              |                               |                                                                                                                                                               |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $D_e$                        | $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$   | Effektiver Diffusionskoeffizient im wassergefüllten Intrapartikelvolumen ohne Berücksichtigung der Sorption                                                   |
| $\delta$                     | m                             | Dicke                                                                                                                                                         |
| $E_A$                        | $\text{kJ mol}^{-1}$          | Aktivierungsenergie                                                                                                                                           |
| $E'_A$                       | $\text{kJ mol}^{-1}$          | Formale Aktivierungsenergie in heterogenen Systemen                                                                                                           |
| $E_{\text{Pot}}$             | V                             | Elektrodenpotenzial                                                                                                                                           |
| $\varepsilon_{\text{inter}}$ | -                             | Interpartikelporosität                                                                                                                                        |
| $\varepsilon_{\text{intra}}$ | -                             | Intrapartikelporosität bzw. innere Porosität eines Partikels                                                                                                  |
| $\varepsilon_{\text{eff}}$   | -                             | Durchflusswirksame Porosität                                                                                                                                  |
| $\varepsilon_{\text{ges}}$   | -                             | Gesamtporosität einer Partikelschüttung                                                                                                                       |
| $f$                          | $\text{s}^{-1}$               | Frequenz                                                                                                                                                      |
| $F$                          | -                             | Flächenintegral                                                                                                                                               |
| $F_A$                        | -                             | Steigerungsfaktor der relativen spezifischen Pd-Aktivität einer Substanz nach Imprägnierung des Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysators mit Silikonöl |
| $F_K$                        | -                             | Faktor der relativen Aufkonzentrierung einer Substanz im Vergleich zur einer anderen Substanz                                                                 |
| $F_Q$                        | -                             | Steigerungsfaktor der relativen spezifischen Pd-Aktivität einer Substanz im Säulenversuch im Vergleich zur relativen Aktivität der Substanz im Batchversuch   |
| $\psi$                       | -                             | Weisz-Modulus                                                                                                                                                 |
| $\gamma$                     | -                             | Aktivitätskoeffizient                                                                                                                                         |
| $h$                          | m                             | Höhe (z.B. eines Säulenbetts)                                                                                                                                 |
| $\eta_{\text{Film}}$         | -                             | Filmwirkungsgrad                                                                                                                                              |
| $\eta_{\text{ges}}$          | -                             | Gesamtwirkungsgrad                                                                                                                                            |
| $\eta_{\text{Pore}}$         | -                             | Porenwirkungsgrad                                                                                                                                             |
| $I$                          | A                             | Stromstärke                                                                                                                                                   |
| $k$                          | $\text{s}^{-1}$               | Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung                                                                                                                      |
| $k_{\text{obs}}$             | $\text{s}^{-1}$               | beobachtete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung                                                                                                          |
| $k_B$                        | $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Hydrolyse                                                                                                           |
| $k_N$                        | $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Geschwindigkeitskonstante der Neutralreaktion der Hydrolyse                                                                                                   |
| $k_{\text{eff}}$             | $\text{s}^{-1}$               | Effektive Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung unter Vernachlässigung der äußeren Transportwiderstände                                     |
| $k_t$                        | $\text{m s}^{-1}$             | Stoffübergangskoeffizient                                                                                                                                     |
| $k'$                         | $\text{s}^{-1}$               | Effizienz eines Säulenreaktors bzw. eines Strömungsrohres                                                                                                     |
| $K_D$                        | $\text{L kg}^{-1}$            | Sorptionskoeffizient                                                                                                                                          |
| $K_F$                        | $\text{L kg}^{-1}$            | Sorptionskoeffizient nach Freundlich                                                                                                                          |



|                  |                                     |                                                                             |
|------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| $K_H$            | -                                   | Henrykoeffizient                                                            |
| $K_{OW}$         | -                                   | Verteilungskoeffizient zwischen Oktanol und Wasser                          |
| $L$              | m                                   | Länge                                                                       |
| $L_c$            | m                                   | Charakteristische Porenlänge im Partikel                                    |
| $m$              | kg                                  | Masse                                                                       |
| $MG$             | g mol <sup>-1</sup>                 | Molgewicht                                                                  |
| $\mu$            | Pa s <sup>-1</sup>                  | Dynamische Viskosität                                                       |
| $n$              | mol                                 | Stoffmenge                                                                  |
| $\emptyset$      | -                                   | Durchschnitt                                                                |
| $p_{Stripp}$     | Pa                                  | Druck in Strippapparat auf Permeatseite                                     |
| $PV$             | L                                   | Gesamtporenvolumen im Schüttbett                                            |
| $R$              | J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> | Allgemeine Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$       |
| $R^2$            | -                                   | Bestimmtheitsmaß                                                            |
| $R_F$            | -                                   | Retardierungsfaktor                                                         |
| $Re$             | -                                   | Reynoldszahl                                                                |
| $\rho$           | kg L <sup>-1</sup>                  | Dichte                                                                      |
| $\rho_{Korn}$    | kg L <sup>-1</sup>                  | Trockenkorndichte (scheinbare Dichte, Matrixdichte)                         |
| $\rho_P$         | kg L <sup>-1</sup>                  | Korndichte inklusive des mit einem Medium gefüllten Porenraums              |
| $\rho_s$         | kg L <sup>-1</sup>                  | Feststoffdichte (Bulkdichte)                                                |
| $\rho_{Schütt.}$ | kg L <sup>-1</sup>                  | Schüttdichte (mit luftgefülltem Intra- und Interpartikelvolumen)            |
| $\sigma$         | -                                   | Standardabweichung                                                          |
| $S$              | kg L <sup>-1</sup>                  | Löslichkeit in Wasser (wenn nicht anders vermerkt: $T = 25^\circ\text{C}$ ) |
| $S_{BET}$        | m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>     | BET-Oberfläche (spezifische innere Oberfläche)                              |
| $Sc$             | -                                   | Schmidtzahl                                                                 |
| $Sh$             | -                                   | Sherwoodzahl                                                                |
| $T$              | °C                                  | Temperatur                                                                  |
| $T_c$            | °C                                  | Säulentemperatur                                                            |
| $\tau$           | -                                   | Tortuosität eines Porensystems                                              |
| $\tau_{1/2}$     | s                                   | Halbwertszeit                                                               |
| $\tau_{H2O}$     | s                                   | hydraulische Verweildauer                                                   |
| $U_L$            | V                                   | Zellspannung                                                                |
| $u_{term}$       | m s <sup>-1</sup>                   | Terminale Sedimentationsgeschwindigkeit eines Partikels                     |
| $\bar{v}$        | m s <sup>-1</sup>                   | Abstands- oder Darcy-Geschwindigkeit des Elutionsmittels im Säulenbett      |

|                                       |                    |                                                                       |
|---------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| $V$                                   | $\text{m}^3$       | Geometrisches Volumen ohne Oberflächenrauigkeit                       |
| $V_{0,\text{H}_2\text{O}}$            | L                  | Startvolumen der Reaktionslösung im Batchansatz                       |
| $V_{\text{H}_2\text{O}}$              | L                  | Volumen der Reaktionslösung im Batchansatz bzw. im Säulenbett         |
| $V_{\text{Inter}}$                    | L                  | Interpartikelvolumen                                                  |
| $V_{\text{Intra}}$                    | L                  | Intrapartikelvolumen                                                  |
| $V_{\text{Korn}}$                     | L                  | Volumen der Partikel in einer Schüttung (Kornvolumen)                 |
| $V_{\text{P}}$                        | $\text{L kg}^{-1}$ | spezifisches Porenvolumen eines porösen Partikels                     |
| $V_{\text{R}}$ oder $V_{\text{Bett}}$ | L                  | Volumen der reaktiven Zone bzw. Volumen einer Schüttung (Bettvolumen) |
| $\dot{V}$                             | $\text{L s}^{-1}$  | Flussrate                                                             |
| $\dot{V}_{\text{ges}}$                | $\text{L s}^{-1}$  | Gesamtflussrate                                                       |
| $X$                                   | -                  | Umsatzgrad <sup>[1]</sup>                                             |
| $X_{\text{PDMS}}$                     | -                  | Silikonanteil am Katalysator                                          |
| $X_{\text{Stripp}}$                   | -                  | Strippgrad                                                            |
| $Z$                                   | -                  | Ladungszahl                                                           |

<sup>[1]</sup> Im Kap. 4.1.1.1 wird auch vom Halogensubstituenten X gesprochen.





## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

- » Im besonderen Maße bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke für die Überlassung des Themas, die exzellente fachliche Betreuung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit,
  - » ebenso Frau Dr. K. Mackenzie für ihre hervorragende und herzliche Betreuung, die intensiven Diskussionen und die Durchsicht dieser Arbeit,
  - » Herrn Prof. Dr. A. Seidel-Morgenstern (Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) für die offene und anregende Zusammenarbeit,
  - » Frau Dipl.-Ing. S. Wozidlo für die profunde Unterstützung bei Säulenversuchen,
  - » Frau B. Forkert und Frau K. Lehmann für die Hilfestellung in experimentellen Belangen,
  - » den Mitarbeitern der Werkstätten des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle GmbH für die Lösung aller apparativen Probleme sowie
  - » Frau Dr. Großer für ihr Engagement für alle Doktoranden.
- ♥ Susanne und Antonia danke ich sehr für ihre Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ich bedanke mich bei der Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, beim Hermann-von-Helmholtz-Gemeinschaft deutscher Forschungszentren e.V. und beim Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Finanzierung dieser Arbeit.

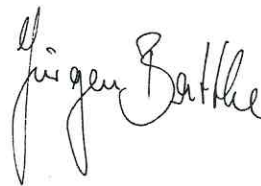
## Schriftliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Leipzig, den 27. Oktober 2005

A handwritten signature in black ink, reading "Jürgen Sattke". The signature is written in a cursive style with a large, stylized 'J' and 'S'.

UFZ-Umweltforschungszentrum  
Leipzig-Halle GmbH  
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig  
Internet: [www.ufz.de](http://www.ufz.de)