

Entwicklung und Charakterisierung von
Edelmetallträgerkatalysatoren und Edelmetallnanosolen
zur katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion sowie zur
Sorboseoxidation

Der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von

Marc Sascha Hähnlein
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. K.-D. Vorlop
2. Referent: Prof. K. Buchholz

eingereicht am: 23.08.1999

mündliche Prüfung (Disputation) am: 26.10.1999

Druckjahr: 1999

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

- Daum, J., Hähnlein, M., Jekel, M., Prüße, U., Vorlop, K.-D., Mönnich, I., Berndt, H., Lücke, B., Fergg, F., Keil, F., Klesing, A., Meyer, H.; *Verkapselte Edelmetallkatalysatoren*, S. 161; in: Forschungszentrum Jülich GmbH (Hrsg.), Bericht über das Statusseminar "Katalyse", 20. und 21. November 1996, Berlin, Projektträger Neue Materialien und Chemische Technologien (NMT) (1997)
- Hähnlein, M., Prüße, U., Daum, J., Morawsky, V., Kröger, M., Schnabel, M., Vorlop, K.-D.; *Preparation of microscopic catalysts and colloids for catalytic nitrate and nitrite reduction and their use in a hollow fibre dialyser loop reactor*, S. 99; in: Delmon, B., Jacobs, P.A., Maggi, R., Martens, J.A., Grange, P., Poncelet, G. (Hrsg.); *Preparation of catalysts VII*, Stud. Surf. Sci. Catal. 118, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1998)
- Prüße, U., Daum, J., Hähnlein, M., Vorlop, K.-D.; *Improving the catalytic nitrate reduction*, *Catalysis Today*, angenommen

Tagungsbeiträge:

- Hähnlein, M., Prüße, U., Vorlop, K.-D.; *Hohlfaserdialysatoren zur Rückhaltung von Katalysatoren*, Vortrag, XXIX. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Friedrichroda (1996)
- Prüße, U., Hähnlein, M., Vorlop, K.-D.; *Nitratentfernung aus Wässern durch Reduktion mit Wasserstoff oder Ameisensäure an Bimetallkatalysatoren*, Poster, XXIX. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Friedrichroda (1996)
- Daum, J., Hähnlein, M., Jekel, M., Prüße, U., Vorlop, K.-D., Mönnich, I., Berndt, H., Lücke, B., Fergg, F., Keil, F., Klesing, A., Meyer, H.; *Verkapselte Edelmetallkatalysatoren*, Vortrag, BMBF-Statusseminar "Katalyse", Berlin (1996)
- Daum, J., Hähnlein, M., Jekel, M., Prüße, U., Vorlop, K.-D.; *Vergleich der Reduktionsmittel Wasserstoff und Ameisensäure bei der katalytischen Nitratreduktion*, Poster, BMBF-Statusseminar "Katalyse", Berlin (1996)
- Hähnlein, M., Vorlop, K.-D.; *Herstellung und Immobilisierung von polymer-stabilisierten Pd-Kolloiden zur katalytischen Nitritreduktion*, Poster, XXX. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Eisenach (1997)
- Berndt, H., Mönnich, I., Lücke, B., Hähnlein, M., Vorlop, K.-D.; *Preparation and characterization of bimetallic catalysts for nitrate reduction in drinking water*, Poster, EuropaCat-3, Krakau, Polen (1997)
- Hähnlein, M., Prüße, U., Daum, J., Vorlop, K.-D.; *Preparation and immobilization of polymer-stabilized Pd-colloids for catalytic nitrite reduction*, Poster, EuropaCat-3, Krakau, Polen (1997)

- Daum, J., Prüße, U., Hähnlein, M., Vorlop, K.-D.; *Catalytic nitrate reduction: comparison of catalyst properties*, Poster, TOCAT 3, 3rd Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo, Japan (1998)
- Hähnlein, M., Kröger, M., Morawsky, V., Prüße, U., Schröder, M., Schnabel, M., Vaccaro, A., Vorlop, K.-D.; *Selektivitätsverbesserung der katalytischen Nitratreduktion durch Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel*, Poster, XXXI. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Leipzig (1998)
- Prüße, U., Daum, J., Hähnlein, M., Vorlop, K.-D., Mönnich, I., Berndt, H., Lücke, B.; *Nitratreduktion an Palladium-Zinn-Trägerkatalysatoren*, Vortrag, XXXI. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Leipzig (1998)
- Hähnlein, M., Capan, E., Vorlop, K.-D.; *Einsatz von polymerstabilisierten Palladium-Kolloiden zur katalytischen Nitritreduktion*, Poster, DECHEMA-Workshop "Funktionalisierte Nanopartikel", Frankfurt/Main (1998)
- Hähnlein, M., Vorlop, K.-D.; *Einsatz und Rückhaltung von Pd-Kolloiden zur katalytischen Nitritreduktion in einem Hohlfasermembranreaktor*, Poster, DECHEMA-Jahrestagung 1998, Wiesbaden (1998)
- Berndt, H., Mönnich, I., Lücke, B., Hähnlein, M., Vorlop, K.-D.; *Bimetall-Trägerkatalysatoren für die Nitratreduktion zur Trinkwasseraufbereitung*, Poster, DECHEMA-Jahrestagung 1998, Wiesbaden (1998)
- Prüße, U., Daum, J., Hähnlein, M., Kröger, M., Morawsky, V., Vaccaro, A., Schröder, M., Vorlop, K.-D.; *Katalytische Nitratreduktion*, Poster, DECHEMA-Jahrestagung 1998, Wiesbaden (1998)
- Hähnlein, M., Prüße, U., Daum, J., Morawsky, V., Kröger, M., Schnabel, M., Vorlop, K.-D.; *Preparation of microscopic catalysts and colloids for catalytic nitrate and nitrite reduction and their use in a hollow fibre dialyser loop reactor*, Vortrag, 7th International Symposium "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", Louvain-la Neuve, Belgien (1998)
- Prüße, U., Daum, J., Hähnlein, M., Vorlop, K.-D.; *Improving the catalytic nitrate reduction*, Vortrag, 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami, Florida, USA (1998)
- Capan, E., Hähnlein, M., Vorlop, K.-D.; *Pt-Katalysatoren und polymerstabilisierte Pt-Kolloide zur Sorboseoxidation*, Poster, XXXII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Friedrichroda (1999)

Zusammenfassung

Aufgrund der anhaltenden Problematik ist die Entwicklung von Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wässern ein aktueller Forschungsgegenstand.

Das Verfahren der katalytischen Nitratreduktion stellt dabei ein effektives, selektives und nahezu rückstandsfreies Verfahren dar. Dabei werden Nitrat und weitere Intermediate wie Nitrit an bimetallicen Pd-basierten Trägerkatalysatoren selektiv zu Stickstoff reduziert. In der Vergangenheit wurden dazu vor allem im AK VORLOP mikroskopische Trägerkatalysatoren entwickelt. Ein Einsatz dieser Katalysatoren in technischen sowie in kontinuierlich betriebenen Anlagen ist aufgrund der geringen Partikelgröße dieser Pulverkatalysatoren und der damit verbundenen Rückhaltungsproblematik jedoch schwierig. Eine Übertragung der optimierten Präparationsmethoden auf makroskopische Materialien ist nicht ohne weiteres möglich.

Ein Gegenstand der vorliegenden Arbeit war deshalb der erstmals beschriebene Einsatz von im intrakapillaren Volumen von kommerziell erhältlichen Hohlfaserdialysatormodulen immobilisierten Katalysatoren in absatzweise und kontinuierlich durchgeführten Experimenten zur katalytischen Nitrit- und Nitratreduktion.

Obwohl dieser Ansatz hinsichtlich einer technischen Realisierung nicht unbedingt praktikabel erscheint, stellt er für Versuche im Labormaßstab ein einfaches und effektives Rückhaltungsverfahren dar, welches methodische Untersuchungen unter definierten Reaktionsbedingungen in kontinuierlichen Versuchen wie z. B. zur Langzeitstabilität ermöglicht. Gängigerweise werden solche Experimente sonst durch den wiederholten Einsatz im Batch-Betrieb durchgeführt.

Der Einsatz von makroskopischen Katalysatoren zur Nitrat- und Nitritreduktion wird im allgemeinen durch den sich aufgrund der Bildung von Hydroxid-Ionen ausbildenden pH-Gradienten und die starke pH-Abhängigkeit der Reaktion erschwert. Zur Ausbildung von pH-Gradienten kam es auch beim Einsatz von in Hohlfasern immobilisierten Pd-Katalysatoren, die zur Nitritreduktion eingesetzt wurden. Die sich im Inneren der Fäden einstellenden pH-Werte konnten auf Werte von deutlich über 10 abgeschätzt werden.

Ziel weiterer Untersuchungen war deshalb ein vergleichender Einsatz von Ameisensäure und Wasserstoff für entsprechend immobilisierte bimetalliche Katalysatoren zur Nitratreduktion. Dabei sollte überprüft werden, ob es bei der Verwendung von Ameisensäure aufgrund der in-situ-Bildung von Kohlendioxid zu einer Art Selbstpufferungseffekt kommt. Dazu wurden von HÖROLD und PRÜSSE entwickelte PdCu-, PdSn- und PdIn-Katalysatoren eingesetzt. Diese weisen in diskontinuierlich durchgeführten Experimenten im Slurry-Betrieb mit Ameisensäure zum Teil höhere Aktivitäten und Selektivitäten als unter Verwendung von Wasserstoff auf.

Für die immobilisierten Bimetallkatalysatoren konnten unter Verwendung von Ameisensäure Selektivitäten von über 90% erreicht werden. Als entscheidender Nachteil des eingesetzten PdCu-Katalysators stellte sich neben einer geringen Aktivität vor allem seine im Vergleich zu PdIn- und PdSn-Katalysatoren um ein Vielfaches höhere intermediäre Bildung von Distickstoffmonoxid heraus.

Unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel konnte nach der Immobilisierung eine im Vergleich zu Ameisensäure deutlich höhere Aktivität bei jedoch geringerer Selektivität erzielt werden. Versuche mit zugesetztem Puffer zeigten im Falle des Wasserstoffes die Anwesenheit eines pH-Gradienten in der sich in den Hohlfäden befindlichen Katalysatorpackung. Beim Einsatz von Ameisensäure konnte dagegen die Ausbildung eines Gradienten ausgeschlossen werden. Somit konnte der angenommene Selbstpufferungseffekt experimentell bestätigt werden.

Die sich für die immobilisierten Katalysatoren ergebenden Unterschiede in der Katalysatoraktivität und im Wirkungsgrad für Wasserstoff und Ameisensäure sind zumindest teilweise, wahrscheinlich aber nicht vollständig auf die unterschiedlichen effektiven Diffusionskoeffizienten der Reduktionsmittel zurückzuführen.

In kontinuierlichen Versuchen unter stofftransportlimitierten Bedingungen zeigte insbesondere der eingesetzte PdSn-Katalysator eine gute Langzeitstabilität. Über einen Zeitraum von ca. 60 Tagen konnte eine kaum verringerte Aktivität bei hoher Selektivität erreicht werden. Nach dem Abbruch der Versuche konnte keine signifikante selektive Ablösung der Zweitmetalle festgestellt werden.

Trotzdem zeigten sich beim Einsatz der nach Beendigung der Langzeitversuche aus den Hohlfasern entfernten Katalysatoren im Slurry-Batch-Betrieb unter nicht-stofftransportlimitierten Bedingungen zum Teil deutliche Aktivitäts- und Selektivitätsverluste.

Als problematisch stellte sich weiterhin der Einsatz von Ameisensäure als Reduktionsmittel in realen Wässern, also in Anwesenheit signifikanter Mengen anderer gelöster Wasserinhaltsstoffe, heraus.

Kolloidale Sole oder Nanosole weisen im Vergleich zu Trägerkatalysatoren häufig interessante katalytische Eigenschaften auf, die auf ihre kleine Partikelgröße, auf fehlende Metall-Träger-Wechselwirkungen sowie auf die Anwesenheit von zur Stabilisierung zugesetzten Schutzagenzien zurückzuführen sein können. Dabei sind zur sterischen Stabilisierung von Solen insbesondere Polymere geeignet, die in vielfacher Form mit den Metallteilchen wechselwirken können. Aufgrund dieser vielversprechenden Eigenschaften wurden deshalb die Einsatzmöglichkeiten derartiger Sole zur Nitritreduktion überprüft.

Ausgangspunkt der Untersuchungen war zunächst ein Screening nach geeigneten Polymeren zur Stabilisierung von Pd-Solen. Dabei zeigten insbesondere Poly(acrylsäure) PAS-, Poly(vinylpyrrolidon) PVP- und Poly(2-ethyl-2-oxazolin) PEOZ-stabilisierte Sole interessante Eigenschaften. Für Pd/PVP- sowie mit Abstrichen auch für Pd/PEOZ-Sole konnte zudem im Vergleich mit anderen Solen sowie im Vergleich zu einem Trägerkatalysator eine deutlich geringere Ammoniumbildung auch bei erhöhten pH-Werten gefunden werden. Dies bestätigte sich im Falle des PVPs auch beim Einsatz von Polymergemischen, Copolymeren sowie bei der Zugabe von Poly(vinylpyrrolidon) zu einem präsynthetisierten, zunächst mit einem anderen Polymer stabilisierten Pd-Nanosol sowie in Langzeitexperimenten im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor.

Da Partikelgrößeneffekte für die Sole weitgehend ausgeschlossen werden konnten, ist somit von einer die katalytischen Eigenschaften der Sole stark beeinflussenden Wechselwirkung, also von einem Polymereffekt, auszugehen.

Eine Korrelation der gefundenen Aktivitäten und Selektivitäten mit den Schutzwerten der Polymere zeigte im Falle der Nitritreduktion einen grundsätzlichen Zusammenhang zwischen einem hohen Schutzwert, einer niedrigen Aktivität und einer hohen Selektivität. Dennoch erscheint es aber wahrscheinlich, daß es im Falle des PVPs außerdem zur Ausbildung spezifischer Wechselwirkungen kommt. Diese können beispielsweise zu einer selektiven Blockade bestimmter aktiver Zentren führen, es sind jedoch auch elektronische Wechselwirkungen denkbar.

Eine Variation der Herstellungsbedingungen (Reduktionsmittel, Molekulargewicht des eingesetzten Polymers) wirkte sich im Fall von PAS-stabilisierten Solen deutlich stärker auf die katalytischen und chemischen Eigenschaften aus als im Falle von PVP-stabilisierten Solen.

Die Immobilisierung auf herkömmlichen keramischen Trägermaterialien wie SiO_2 und Al_2O_3 ist für verschiedene polymerstabilisierte Sole unter weitgehender Beibehaltung der katalytischen Eigenschaften möglich. Dies stellt eine wichtige Bedingung hinsichtlich eines technischen Einsatzes derartiger Nanopartikel dar.

Die Herstellung von zur Nitratreduktion einzusetzenden bimetallicen Kolloiden ist grundsätzlich möglich, erste Untersuchungen zeigten dabei entsprechende Ansatzmöglichkeiten.

Die Vitamin C-Synthese nach REICHSTEIN und GRÜSSNER beinhaltet als Intermediärschritt die Oxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-Gulonsäure, die mit befriedigenden Ausbeuten erst nach Einführung von Schutzgruppen möglich ist, die nach der Reaktion entsprechend wieder abgespalten werden müssen.

Die edelmetallkatalysierte Direktoxidation ist deshalb von technischem Interesse und kann außerdem als Modellreaktion für eine Reihe von in wäßriger Phase durchgeführten Oxidationsreaktionen von Polyol-Verbindungen angesehen werden, bei denen es aus verschiedenen Gründen zu Deaktivierungserscheinungen und letztlich zur Ablösung des aktiven Metalls kommen kann.

Im Falle der Sorboseoxidation zeigte die Modifikation eines Pt-Trägerkatalysators mit verschiedenen Bimetall-Promotoren, wie sie z. B. zur Oxidation von Glucose vorgeschlagen wurde, eine zunächst verbesserte Aktivität, eine signifikante höhere Selektivität konnte jedoch nicht festgestellt werden. Zudem kam es im Verlauf der Reaktion zu einem starken Leaching der Zweitmetalle. Auf eine weiterführende Optimierung wurde deshalb verzichtet.

Dagegen zeigten polymerstabilisierte Pt-Sole deutlich höhere Aktivitäten. In ihren chemisch-katalytischen Eigenschaften unterschieden sich die eingesetzten Pt-Sole bei weitem nicht so stark voneinander wie die zur Nitritreduktion eingesetzten Pd-Sole. Polymereffekte können für diese Reaktion deshalb weitgehend ausgeschlossen werden.

Beim Einsatz dieser Sole im Vergleich zu einem bereits an anderer Stelle beschriebenen $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator zeigte sich eine teilweise höhere Selektivität bei einer geringeren Aktivität. Für den Einsatz dieses Trägerkatalysators

angegebene Literaturangaben für Selektivität und Aktivität konnten erst nach mehrmaligem Einsatz reproduziert werden.

Durch Trägerung eines Pt/PVP-Sols gelang es, einen Oxidationskatalysator herzustellen, der unter den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen im Vergleich zum herkömmlichen Pt-Trägerkatalysator beim wiederholten Einsatz eine deutlich verbesserte Langzeitstabilität aufwies.

Als Grund dafür wird eine hohe Affinität der Polymermoleküle zu den Metallnanopartikeln angenommen, die eine korrosive Ablösung offenbar zu verringern vermag.

Summery

Because of persistent problems, the development of suitable processes for the removal of nitrate from water is a subject of recent research projects.

The catalytic reduction of nitrate represents an effective, selective and almost residue-free process. Nitrate and further intermediates like nitrite are selectively reduced to nitrogen on Pd-based bimetallic supported catalysts. In the past, microscopic supported catalysts has been developed, predominantly by the VORLOP group.

The catalytic reduction of nitrate represents an effective, selective and almost residue-free process. Nitrate and further intermediates like nitrite are selectively reacted to nitrogen on Pd-based bimetallic supported catalysts. In the past, microscopic supported catalysts have been developed, predominantly by the VORLOP group. The use of these catalysts in technical or in continuous-flow processes or reactors is difficult because of the small particle size of the powdered catalysts and the difficulties in retaining them. Often, a transfer of the optimized preparation conditions to macroscopic support materials is not possible.

An important part of the thesis deals with the use of powdered catalysts which were immobilized within the intracapillary volume (lumen) of commercially available hollow-fiber dialyser modules in batch and continuous-flow-experiments for catalytic nitrate and nitrite removal.

A realization of this experimental technique seems to be unlikely from a technical point of view, but represents a simple and effective experimental technique under laboratory conditions to retain microscopic catalyst. This allows methodical investigations under defined reaction conditions in continuous-flow experiments e. g. for long-term-experiments. Normally, these investigations are performed by the repeated use of the catalysts in batch experiments.

The use of macroscopic catalysts for the nitrate- or nitrite removal in general is impeded by the formation of a gradient of the pH value. This is because of the formation of hydroxide ions and the strong influence of the pH value on the reaction.

The formation of a pH value gradient was also obeyed in the case of a Pd-catalyst immobilized in hollow fibers, which was tested for nitrite removal. The pH value within the fibers was estimated to be far above a value of 10.

The subject of further investigation was the comparative use of formic acid and hydrogen as reductants for the nitrate removal with bimetallic catalysts immobilized in a corresponding way. It should be examined whether the use of formic acid and the in-situ formation of carbon dioxide will lead to a kind of a self-buffering-effect.

To that purpose, PdCu-, PdSn- and PdIn- catalysts previously developed by HÖROLD and PRÜSSE were tested. In slurry-batch experiments, these catalysts displayed partially higher activity and selectivity with formic acid as reductant, compared to the use of hydrogen.

By the use of formic acid, high selectivity above 90% were obtained for the immobilized catalysts. Besides its lower activity, a decisive disadvantage of the PdCu

catalyst compared to PdSn- and PdIn catalysts is its significantly higher intermediary formation of dinitrogenmonoxid.

When hydrogen was used as reductant, a higher activity, but a lower selectivity was obtained. For hydrogen, experiments with additionally added buffer proved the existence of a pH value gradient in the catalyst-filled hollow fibers. In the case of formic acid, the existence of a gradient was excluded. Thus, the supposed self-buffering effect could be experimentally verified.

The differing activity's and effectiveness factors for the immobilized catalysts in reliance on the reductant were at least partly but probably not completely due to the difference in the effective diffusion coefficients of the reductants.

In the continuous flow experiments (under at least partly mass transfer-limited conditions), notably the PdSn catalyst proved a good long-term stability. Over a period of 60 days, a scarcely reduced activity with a high selectivity was obtained. No significant selective leaching of the metals was found. Nevertheless, slurry-batch-experiments performed after the long-term experiments partly revealed a loss in activity and selectivity during the continuous-flow experiments.

A further problem arises from the use of formic acid as reductant in real waters, which means in the presence of significant amounts of further soluble ingredients.

Colloidal sols or nanosols often display interesting catalytic properties compared to supported catalysts, this may be a result of either their small particle size, the absence of metal-support interactions or the presence of protective agents normally added for stabilization. For steric stabilization, specific polymers are suitable which are able to interact with the metal particles in a manifold way. Due to favourable properties, the feasibility of similar nanosols for nitrite reduction was also tested.

The starting point for the investigation was a screening programme for suitable polymers used in the stabilization of the sols. Especially Poly(acrylic acid) PAS, Poly(vinylpyrrolidone) and Poly(1-ethyl-2-oxazoline) PEOZ-stabilized sols showed interesting properties. Pd/PVP- and, to a lower degree, Pd/PEOZ-sols showed a significantly lower ammonium formation compared to other polymer-stabilized sols and to a supported catalyst. In the case of Pd/PVP, the results were further confirmed by the use of mixtures of polymers, copolymers and by the addition of PVP to a previously synthesized Pd-nanosol. A particle size effect for the sols could be excluded to a great extent. Thus, an interaction strongly influencing the catalytic properties of the sols, a polymer effect, seems to be a reasonable conclusion.

A correlation between the catalytic activity and selectivity with the protective values of the polymers showed an obvious coherence between a high protective value, a low activity and a high selectivity. In the case of PVP, the existence of specific interactions between the polymer and the metal particle still seems likely. These interactions may result in a selective blockade of specific active centres by the polymer on the catalytic surface, but electronic interaction can not be excluded, also.

The variation in preparation conditions of the sols (reductant, molecular weight of polymer) has a significantly higher influence on the catalytic properties for Pd/PAS sols as compared to Pd/PVP sols.

The immobilization of several polymer-stabilized sols on conventional ceramic support materials like SiO_2 and Al_2O_3 under sustainance of the main catalytic properties is possible. This is an important prerequisite for a technical utilization of such nanosols.

The industrial synthesis of vitamin C performed by the REICHSTEIN-GRÜSSNER process includes the oxidation of l-sorbose to 2-keto-l-gulonic acid. For a satisfactory yield, protective groups must be introduced before oxidation and then removed after.

Thus, the precious-metal-catalyzed direct-oxidation i. e. without the introduction of protective groups is of practical and technical interest. In addition, this can be seen as a kind of a model reaction for a group of oxidation reaction with polyol-compounds performed in the aqueous phase. For differing reasons, deactivation of the catalysts and metal leaching often occurs during the reactions.

In the case of the sorbose-oxidation a modification of a Pt-catalysts with different promoters described for similar reactions (Bi, Pb, In, Sn) lead to an increase in activity, whereas an insignificant influence on the selectivity was found. Furthermore, a strong metal leaching of the promoter metals was found during the reaction. Thus, subsequent optimization was no longer carried out.

However, polymer-stabilized Pt-sols showed higher activity. In contrast to the Pd-sols tested for nitrite removal, the Pt-sols tested in sorbose oxidation did not differ very much in their catalytic properties. Thus, for this reaction a polymer effect can be largely excluded.

Compared to a conventionally supported Pt-catalysts, which have also been previously described, a higher selectivity and a lower activity was partially found for the Pt-sols. In the case of a commercially available supported Pt catalyst, previously described values for the activity and selectivity could not be reproduced until repeatedly being put to use.

After immobilization of a Pt/PVP sol, it succeeded to prepare an oxidation catalyst with improved long-term stability compared to a conventional supported catalyst, which was tested by the repeated use of the catalysts.

The reason behind this is believed to be the high affinity of the polymer molecules i. e. the strong interaction between the polymer and the metal which seems able to prevent, or at least suppress a corrosive metal leaching.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	Z1
Summery	S1
A EINLEITUNG	
1 Katalytische Nitrat- und Nitritreduktion	1
1.1 Ursachen der Nitratbelastung von Gewässern	1
1.2 Gesundheitliche Aspekte der Nitratbelastung	2
1.3 Verfahren zur Nitratentfernung	2
1.3.1 Physikalisch-chemische Verfahren	3
1.3.2 Chemische Verfahren	3
1.3.3 Biologische Verfahren	4
1.3.4 Katalytische Verfahren	4
1.4 Die katalytische Nitrat- und Nitritreduktion	5
2 Sorboseoxidation	13
2.1 Vitamin C: Struktur, Wirkung und technologische Bedeutung	13
2.2 Vitamin C-Syntheseverfahren	14
2.2.1 Die REICHSTEIN-GRÜSSNER-Synthese	14
2.2.2 Neue Synthesewege	16
2.2.2.1 Biotechnologische Verfahren	16
2.2.2.2 Chemisch-katalytische Verfahren	16
3 Zielsetzung	21

B THEORETISCHE GRUNDLAGEN

4 Heterogene Katalyse	23
4.1 Herstellung und Entwicklung von Edelmetallkatalysatoren	24
4.1.1 Aufbringung der aktiven Komponente	24
4.1.2 Trocknung	25
4.1.3 Kalzinierung	25
4.1.4 Reduktion zum Metall	26
4.1.5 Herstellung von Bimetallkatalysatoren	26
4.2 Wirkungsweise von Edelmetallkatalysatoren	27
4.2.1 Der geometrische Effekt	27
4.2.2 Der Ligandeneffekt	28
4.2.3 Bimetallkatalysatoren	28
4.3 Edelmetallhydrierkatalysatoren	29
4.3.1 Verwendung von Ameisensäure in Hydrierreaktionen und katalytischen Prozessen	30
4.3.1.1 Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure	30
4.3.1.2 Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel	32
4.4 Oxidation von Alkoholen, Aldehyden und Polyhydroxyverbindungen in wäßriger Phase	33
5 Kolloide und Nanopartikel	41
5.1 Eigenschaften und Stabilisierung	41
5.1.1 Klassifizierung des kolloidalen Zustandes	41
5.1.2 Herstellung und Charakterisierung von Metallkolloiden	42
5.1.3 Stabilisierung des kolloidalen Zustandes	43
5.1.3.1 Elektrostatische Stabilisierung	43
5.1.3.2 Sterische Stabilisierung	44
5.2 Kolloidale Übergangsmetalle in der Katalyse	47
5.2.1 Polymerstabilisierte Nanosole in der Katalyse: Eine Literaturübersicht	51
6 Membranverfahren	57
6.1 Dialyse und Dialysatoren: Bedeutung und Einsatz	58

C EXPERIMENTELLES

7 Präparation der Katalysatoren	61
7.1 Präparation von Trägerkatalysatoren	62
7.1.1 Präparation des Pd-Trägerkatalysators Pd/HL 1000	62
7.1.2 Präparation von PdMe-Trägerkatalysatoren	62
7.1.3 Präparation von Pt-Trägerkatalysatoren	64
7.2 Präparation von polymerstabilisierten Kolloiden	65
7.3 Verwendete Dialysatoren und Befüllung des intrakapillaren Volumens von Hohlfaserdialysatormodulen mit Trägerkatalysatoren und kolloidalen Solen	67
7.4 Herstellung einer 2-Keto-L-Gulonsäurelösung und Bestimmung des 2-Keto-L-Gulonsäure-Gehaltes	70
8 Versuche zur katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion	71
8.1 Teststände und Katalysatortestung beim absatzweisen Betrieb	71
8.1.1 Diskontinuierlicher Slurry-Betrieb von Katalysatoren und Kolloiden	71
8.1.2 Diskontinuierlicher Betrieb von Katalysatoren und Kolloiden im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor	72
8.1.3 Reaktionsbedingungen	73
8.1.4 Durchführung der Versuche und Ermittlung der Aktivität, Selektivität und Ammoniumbildung	73
8.1.4.1 Versuche mit Wasserstoff als Reduktionsmittel	74
8.1.4.2 Versuche mit Ameisensäure als Reduktionsmittel	75
8.2 Teststände und Katalysatortestung beim kontinuierlichen Betrieb im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor	77
8.2.1 Katalysator- und Kolloidteststand	77
8.2.2 Reaktionsbedingungen und Ermittlung der Aktivität und Selektivität	79
9 Versuche zur katalytischen Sorboseoxidation	81
9.1 Katalysator- und Kolloidteststand	81
9.2 Reaktionsbedingungen	82
9.3 Durchführung der Versuche und Ermittlung der Aktivität und Selektivität	82

10 Analytische Methoden	84
10.1 Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Formiat mittels HPLC	84
10.2 Bestimmung von Ammonium mittels FIA	85
10.3 Bestimmung von Distickstoffmonoxid mittels GC	87
10.4 Bestimmung von Sorbose, 2-Keto-L-Gulonsäure (2-KLG), 5-Keto-D-Gluconsäure (5-KDG) und Glykolsäure mittels HPLC	88
10.5 Bestimmung der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung mittels TEM	89
10.5.1 Probenvorbereitung	89
10.5.2 Auswertung der TEM-Aufnahmen	90
10.5.3 Bestimmung der Metalldispersität	90
D ERGEBNISSE UND DISKUSSION	
11 Katalytische Nitritreduktion an Trägerkatalysatoren	91
11.1 Absatzweise Experimente im Slurry-Batch-Reaktor und im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor	92
11.1.1 Einfluß der Verweilzeit im extrakapillaren Volumen	92
11.1.2 Einfluß der Immobilisierung	93
11.1.3 Einfluß des pH-Wertes	94
11.1.4 Einfluß der Zugabe von PVP	95
11.2 Kontinuierliche Experimente im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor	96
11.2.1 Einfluß des pH-Wertes	96
11.2.2 Einfluß der Nitritkonzentration	98
11.2.3 Abschätzung der Konzentrationsgradienten	99
11.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Nitritreduktion mit Trägerkatalysatoren	103
12 Katalytische Nitratreduktion an Trägerkatalysatoren	104
12.1 Absatzweise Experimente im Slurry-Batch-Reaktor und im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor	106
12.2 Kontinuierliche Experimente im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor	107
12.2.1 Vergleich von Bimetallkatalysatoren	109

12.2.1.1 Langzeitstabilität der Bimetallkatalysatoren	111
12.2.2 Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die Aktivität und Selektivität des PdSn/HL 1000-Trägerkatalysators	113
12.2.2.1 Einfluß der Nitratkonzentration	114
12.2.2.2 Einfluß der Formiatkonzentration	114
12.2.2.3 Einfluß des pH-Wertes	115
12.2.2.4 Langzeitstabilität	116
12.2.2.5 Vergleich der Reduktionsmittel Wasserstoff und Ameisensäure	117
12.2.2.6 Einfluß einer Pufferung der Reaktionslösung	118
12.2.2.7 Einfluß einer vorgeschalteten Sauerstoffentfernung	122
12.2.2.8 Vergleich der Reduktionsmittel bei Betrieb mit FAL-Brunnenwasser	124
12.2.2.9 Beurteilung der Langzeitstabilität	127
12.2.3 Untersuchung unter Verwendung des PdIn/HL 1000-Katalysators	130
12.2.3.1 Vergleich der Reduktionsmittel bei Betrieb mit deionisiertem Wasser	130
12.2.3.2 Vergleich der Reduktionsmittel bei Betrieb mit FAL-Brunnenwasser	132
12.2.3.3 Beurteilung der Langzeitstabilität	133
12.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Nitratreduktion und Ausblick	135
13 Katalytische Nitritreduktion mit polymerstabilisierten Nanopartikeln	137
13.1 Screening und Auswahl von geeigneten Polymeren	137
13.2 Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität und Ammoniumbildung verschiedener polymerstabilisierter Nanosole	142
13.3 Verwendung von Copolymeren und Polymerge mischen	145
13.4 Variation der Herstellungsbedingungen	151
13.4.1 Variation des Reduktionsmittels	151
13.4.2 Variation des Molekulargewichtes der Schutzpolymere	154
13.4.3 Variation des Polymer/Metall-Verhältnisses	157
13.5 Untersuchungen zum Langzeitverhalten	158
13.5.1 Absatzweise betriebene Experimente	158
13.5.2 Kontinuierliche Experimente im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor	160
13.6 Trägerung der polymerstabilisierten Nanopartikel	162

13.7 Polymerstabilisierte Sole zur Nitratreduktion: Erste Ergebnisse und Ausblick	164
13.8 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Nitritreduktion mit polymerstabilisierten Nanosolen und Ausblick	167
14 Katalytische Sorboseoxidation	169
14.1 Untersuchungen mit bimetallicchen Trägerkatalysatoren	170
14.2 Untersuchungen mit polymerstabilisierten Platinsolen	173
14.2.1 pH-Abhängigkeit der Sorboseoxidation	179
14.2.2 Langzeitstabilität	181
14.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Sorboseoxidation und Ausblick	183
15 Ausblick	185
E ANHANG	
16 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	E1
17 Chemikalien und Geräte	E5
17.1 Verwendete Polymere und Chemikalien	E5
17.2 Verwendete Geräte	E6
18 Computerprogramm	E8
18.1 Listing des Computerprogrammes	E8
18.2 Steuer- und Anfangswertdateien	E23
19 Danksagung	E26
20 Lebenslauf	E28
21 Literaturverzeichnis	L1

1 Katalytische Nitrat- und Nitritreduktion

1.1 Ursachen der Nitratbelastung von Gewässern

Trinkwasser ist das wichtigste aller Lebensmittel.

In der Bundesrepublik Deutschland werden derzeit 70% des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen, das durch verschiedene Substanzen verunreinigt sein kann¹. Ein großes Problem für die Trinkwasserproduzenten stellt dabei die zunehmende Belastung des Grundwassers durch Nitrat dar^{2,3}.

In der Regel enthalten natürliche Wässer weniger als 10 mg/l Nitrat.

Solch geringe Konzentrationen weisen in der Bundesrepublik Deutschland nur noch etwa 60% des Grundwassers auf (Abbildung 1.1.1). Der Anteil an nitratbelastetem Wasser (Nitratgehalt über 50 mg/l) an der Gesamtwassermenge liegt in Westeuropa zwischen 10% und 40%, besonders betroffen sind die Niederlande (20%) und die neuen Bundesländer (40%)⁴.

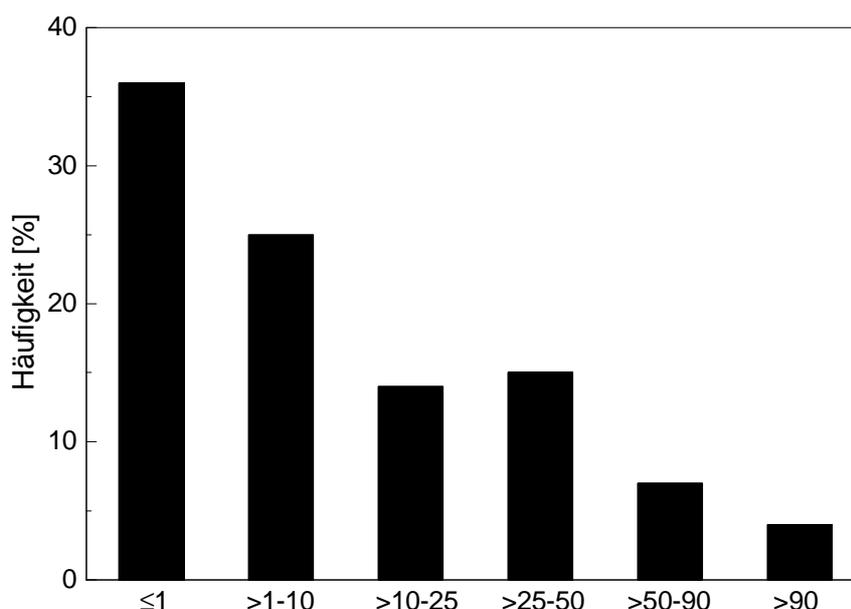


Abbildung 1.1.1: Anteil an nitratbelastetem Wasser an der Gesamtwassermenge in der Bundesrepublik Deutschland⁵

Neben Stickoxidemissionen aus Industrie, Haushalt und Verkehr ist insbesondere die durch intensive Landwirtschaft hervorgerufene überhöhte Ausbringung von Gülle, Jauche und Klärschlamm und von mineralischem Dünger für die erhöhten Nitratkonzentrationen verantwortlich.

So betragen die Stickstoffüberschüsse im Boden durchschnittlich 100 bis 120 kg/ha und können Spitzenwerte von 280 kg/ha erreichen^{6,7}. Durch Versickerung und Auswaschung kann der überschüssige Stickstoff in das Grundwasser gelangen.

Die regional unterschiedliche Nitratbelastung des Grundwassers wird insgesamt wesentlich durch die Art und die Intensität der landwirtschaftlichen Nutzung bestimmt

und kann z. B. in Gegenden mit Sonderkulturen, intensiver Nutztierhaltung oder Güllewirtschaft zu Nitratkonzentrationen von z. T. weit über 100 mg/l führen ².

Ein weiteres Problem für die Wasserversorgungsunternehmen stellt die Belastung des Grundwassers mit durch unvollständige Denitrifikation aus Nitrat gebildetem Nitrit dar. Aufgrund der Toxizität beträgt der Grenzwert für Nitrit 0,1 mg/l (s. a. Abschnitt 1.2).

1.2 Gesundheitliche Aspekte der Nitratbelastung

Durch die Aufnahme nitratbelasteten Trinkwassers kann Nitrat in den menschlichen Körper gelangen.

Nitrat selbst hat eine geringe Primärtoxizität ^{3, 8, 9}. Die letale Dosis für Erwachsene beträgt etwa 8-30 g. Aus nitrathaltigen Lebensmitteln kann jedoch durch chemische oder mikrobielle Reduktion Nitrit gebildet werden, welches im Blutkreislauf Nitrosyl-Ionen (NO+) bildet, die die Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins stören (Sekundärtoxizität). Säuglinge reagieren bereits auf 10-20 mg Nitrit mit Sauerstoffmangelscheinungen (Blausucht), die zur Erstickung führen können.

Die Tertiärtoxizität des Nitrats dagegen beruht auf der Bildung von stark cancerogenen Nitrosaminen, die im sauren Milieu aus Nitrit und Aminen gebildet werden können.

Insgesamt ist die Wirkungskette Nitrat - Nitrit - Nitrosyl-Verbindungen hinsichtlich ihrer Toxizität nur schwer zu beurteilen. Aufgrund der Komplexität existieren in der Bundesrepublik Deutschland zum prophylaktischen Schutz der menschlichen Gesundheit eine Reihe von Grenzwerten für Nitrat und Nitrit in Lebensmitteln, u. a. auch für Nitrat in Trinkwasser ¹⁰. Zudem existieren auch Richtwerte der EU ¹¹ (Tabelle 1.2.1). Der Grenzwert für Ammonium im Trinkwasser ist aufgrund von hygienischen und technologischen Auswirkungen auf 0,5 mg/l festgelegt.

Tabelle 1.2.1: Grenz- und Richtwerte relevanter anorganischer N-Verbindungen im Trinkwasser

Substanz	Grenzwert (BRD) ¹⁰ [mg/l]	Richtwert (EU) ¹¹ [mg/l]
Nitrat (NO ₃ ⁻)	50	25
Nitrit (NO ₂ ⁻)	0,1	-
Ammonium (NH ₄ ⁺)	0,5	0,05

1.3 Verfahren zur Nitratentfernung

Neben der Beschränkung von Stickstoffemissionen aus Industrie, Haushalt und Verkehr und einem umweltverträglicheren Umgang mit Dünger und Gülle im landwirtschaftlichen Bereich müssen technologische Maßnahmen zur Verringerung der Nitratbelastung im Grund- und Trinkwasser angewendet werden, da selbst bei einem völligen Stop des anthropogenen Stickstoffeintrags in die Umwelt in den nächsten Jahren mit weiter steigenden Konzentrationen im Grundwasser zu rechnen ist ^{9, 12, 13}. So werden im Moment in der Bundesrepublik Deutschland zur

Trinkwassergewinnung Grundwässer genutzt, die vor 10 bis 30 Jahren gebildet wurden¹⁴.

Im Hinblick auf die stark steigende Weltbevölkerung ist außerdem nicht mit einem sparsameren Einsatz von Stickstoffdünger, sondern eher mit Zunahme der Nitratproblematik in bislang noch nicht oder nur wenig betroffenen Ländern zu rechnen¹⁵.

Folgende Verfahren zur Nitratentfernung stehen zur Verfügung bzw. befinden sich in der Entwicklungsphase:

1.3.1 Physikalisch-chemische Verfahren^{9, 12, 13}

Bei der *Umkehrosmose* wird das aufzureinigende Wasser unter hohem Druck durch eine für im Wasser gelöste Inhaltsstoffe undurchlässige Membran gepumpt, wodurch neben Nitrat auch andere Ionen entfernt werden, so daß dieses Verfahren zur selektiven Nitratentfernung als unbrauchbar zu bezeichnen ist.

Bei der *Elektrodialyse* werden die geladenen Ionen durch Anlegen eines elektrischen Feldes unter Verwendung von Kationen- und Anionenaustauschermembranen aus dem aufzubereitenden Wasser entfernt.

Eine selektivere Nitratentfernung erlauben mit Chlorid- oder Hydrogencarbonationen beladene Ionenaustauscher, wobei allerdings in der Regel auch alle Sulfationen mit entfernt werden (z. B. CARIX-Verfahren, Kernforschungsanlage Karlsruhe).

Den physikalisch-chemischen Verfahren ist gemein, daß Nitrat zwar aus dem Trinkwasser entfernt wird, dann jedoch in Form eines hochkonzentrierten, ebenfalls aufzureinigenden Abwassers anfällt, so daß nicht von einem echten Nitratabbau, sondern bestenfalls von einer Problemverlagerung gesprochen werden kann.

1.3.2 Chemische Verfahren

Die *selektive Reduktion von Nitrat durch elementares Aluminium* bei pH-Werten von 9 bis 10,5 wird zur Entwicklung eines chemischen Verfahrens vorgeschlagen¹⁶. Dabei entstehen neben Ammonium (60-95 % des umgesetzten Nitrates), Stickstoff und Nitrit vor allem große Mengen von Aluminiumoxid, welches aus Kostengründen einer sinnvollen Verwendung zugeführt werden muß. Als schwierig erscheint weiterhin die Einhaltung des Grenzwertes für Ammonium.

Eine *photochemische Entfernung von Nitrat* in Anwesenheit von Reduktionsmitteln (z. B. HCOOH, H₂O₂, NaN₃, N₂H₂) wird von ISBERNER¹⁷ beschrieben. Dabei erfolgt zunächst eine photolytische Umwandlung des Nitrates zu Nitrit, welches zu verschiedenen gasförmigen Produkten sowie Ammonium reduziert wird. Bei Versuchen mit einem Ionenaustauscherregenerat aus dem Wasserwerk Groß-Radisch ergaben sich jedoch allein Energiekosten für die eingesetzten Hg-Hochdruckstrahler im Bereich von 10000 DM/m³ Regenerat bzw. 5,5 DM/m³ Rohwasser, dessen Nitratgehalt dabei lediglich von 60 mg/l auf 40 mg/l verringert wurde. Eine technische Realisierung erscheint deshalb unwahrscheinlich.

Die Verwendung von Formiat bzw. Ameisensäure als Reduktionsmittel wird beim *Verfahren der thermochemischen Nitratentfernung* beschrieben, dabei wird Nitrat bei

Temperaturen zwischen 250°C und 360°C und Drücken von 40-200 bar zu Stickstoff, Distickstoffmonoxid und Ammonium reduziert¹⁸. Neben Formiat können auch Glucose, Harnstoff, Wasserstoff, Ammoniak oder Methan als Reduktionsmittel dienen.

1.3.3 Biologische Verfahren

Die biologischen Denitrifikationsverfahren zeichnen sich vor allem durch ihre selektive Bildung von Stickstoff aus. Nach dem verwendeten Reduktionsmittel und der Kohlenstoffquelle kann nach *heterotrophen* (organische Verbindung als C-Quelle sowie als Reduktionsäquivalent) und *autotrophen* (Kohlendioxid als C-Quelle, anorganische H-Donatoren, üblicherweise Wasserstoff) Verfahren unterschieden werden^{19, 20, 21}. Dabei wird bei heterotrophen Verfahren mehr Biomasse gebildet als bei autotrophen.

Verschiedene bereits technisch realisierte bzw. in der Erprobung befindliche Verfahren unterscheiden sich neben der Art des Substrates außerdem in der Art der Fixierung bzw. der Immobilisierung der Biomasse.

Als nachteilig ist neben der geringen Verfahrensstabilität der biologischen Verfahren vor allem die Zunahme an Biomasse und die grundsätzliche Gefahr einer Kontamination des Trinkwassers durch Bakterien zu nennen, die eine Nachreinigung und Desinfektion erforderlich machen.

1.3.4 Katalytische Verfahren

Zur Zeit werden drei katalytische sowie verschiedene elektrokatalytische Verfahren zur Nitratentfernung aus Ab- oder Grundwässern in der Literatur beschrieben.

Das Verfahren der katalytischen Nitratreduktion, bei dem eine selektive Reduktion von Nitrat und Nitrit an Edelmetallträgerkatalysatoren erfolgt, wird in Abschnitt 1.4 ausführlich beschrieben.

*Kupferkatalysierte Nitratreduktion mit Eisen(II)-Sulfat*²²

Nitrat wird in Ca(OH)₂-gepuffertem Wasser durch Fe²⁺-Ionen in Gegenwart eines Cu²⁺-Katalysators zu Nitrit, Hydroxylamin, Distickstoffmonoxid, Stickstoff und Ammonium reduziert. Eisen(II)-Sulfat (ein Nebenprodukt der Stahlindustrie) bildet mit Kupfer(II)-Sulfat ein Redoxpaar und fungiert gleichzeitig als Reduktionsmittel, wobei es zu Fe³⁺ oxidiert wird.

Neben einem äußerst engen pH-Bereich für eine hinreichend schnelle Reaktion (Verlangsamung der Reaktion um den Faktor 4 bei pH-Wert-Änderung von 8,1 auf 7,7) sind die Anreicherung von Nitrit und die große Ammoniumbildung im Abwasser von Nachteil.

*Katalytische Reduktion von Nitrat zu Ammonium*²³

Nitrat wird mit Wasserstoff unter Verwendung eines auf Blähton aufgebracht Braunstein-Katalysators zu Ammonium reduziert. Mit zudosierter Phosphorsäure und Magnesiumoxid wird Ammoniummagnesiumphosphat ausgefällt, das nach Abtrennung als Düngemittel verkauft werden soll.

Daneben sind eine Vielzahl *elektrokatalytischer Verfahren und Methoden* zur Nitratreduktion bzw. von Folgeprodukten der Nitratreduktion beschrieben.

Dabei erfolgt die Reduktion an verschiedenen Edelmetallelektroden (Pt, Rh, Pd, Ag) sowohl unter basischen als auch unter sauren Bedingungen^{24, 25, 26}. Es bilden sich in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte und Zwischenprodukte wie NO, N₂O, N₂, NH₃OH und NH₄⁺.

Ein bis in den technischen Maßstab übertragenes elektrokatalytisches Verfahren zur Nitratreduktion befindet sich im Wasserwerk Groß-Radisch. Dabei werden Palladium-Kupfer-Katalysatoren in Membran-Elektrolysezellen eingesetzt^{27, 28, 29}.

Als Reduktionsmittel dient elektrochemisch erzeugter Wasserstoff. Die Kosten betragen nach im Wasserwerk Groß-Radisch durchgeführten Experimenten ca. 0,9 DM/m³¹⁷.

Weitere sich in der Entwicklung befindliche Verfahren der elektrokatalytischen Nitratreduktion sind das ELWATEC-EKNR-Verfahren der Fa. ELWATEC GmbH³⁰ sowie das EKN-Verfahren der Fachhochschule Gießen-Friedberg³¹. Beide Verfahren laufen an nicht weiter spezifizierten Bimetallkatalysatoren auf Palladiumbasis ab.

1.4 Die katalytische Nitrat- und Nitritreduktion

In dem von VORLOP und Mitarbeitern zunächst an der TU Braunschweig entwickelten *Verfahren der katalytischen Nitratreduktion* werden Nitrat und Nitrit an edelmetalldotierten Trägerkatalysatoren mit Wasserstoff selektiv zu Stickstoff reduziert. Als Nebenprodukt entsteht in geringen Mengen Ammonium^{12, 32, 33, 34, 35}.

Zur katalytischen Nitritreduktion werden vorzugsweise Pd-Trägerkatalysatoren eingesetzt, die bei den gewählten Reaktionsbedingungen gute Aktivitäten und Stickstoffbildungsselektivitäten von bis zu 99% aufweisen.

Zum Nitratabbau ist unter den relevanten Reaktionsbedingungen die Anwesenheit eines zweiten Metalls (vorzugsweise Cu, Sn oder In) zwingend erforderlich.

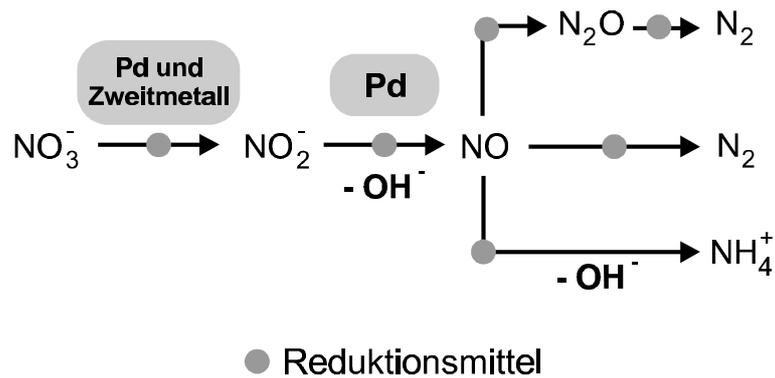


Abbildung 1.4.1: Schema der katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion

Als Intermediärprodukte waren bisher Nitrit und Distickstoffmonoxid nachweisbar.

Die intermediär auftretenden Konzentrationen sind dabei je nach Katalysator sehr unterschiedlich und von den Reaktionsbedingungen abhängig. Im allgemeinen steigt die intermediäre Nitritfreisetzung mit zunehmendem pH-Wert der Reaktionslösung bzw. -suspension. Während für PdSn-Katalysatoren nur sehr geringe Mengen dieses Zwischenproduktes nachgewiesen werden konnten, wurden für einige PdCu-Katalysatoren intermediär bis zu 40 mg/l Nitrit gefunden. PRÜSSE weist auf den offensichtlichen Zusammenhang zwischen der intermediären Nitritfreisetzung und der Ammoniumbildung hin⁴⁵.

Die intermediäre Distickstoffmonoxidbildung wurde im Laufe der eigenen Arbeiten erstmals von DAUM in einem speziellen, zur Durchführung von kinetischen Experimenten entwickelten Reaktor quantifiziert^{36, 37}.

Dabei zeigten PdCu-Katalysatoren im Vergleich zu PdSn- und PdIn-Katalysatoren deutlich höhere intermediäre Distickstoffmonoxid-Freisetzungen. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, daß unter den relevanten, an den Gegebenheiten im Trinkwasser orientierten Reaktionsbedingungen intermediär gebildetes Distickstoffmonoxid nicht mehr in Ammonium überführt wird, sondern daraus Stickstoff gebildet wird.

Beim Abbau von Nitrit werden Hydroxid-Ionen gebildet. Da der pH-Wert des Trinkwassers einen Wert von 9,5 nicht überschreiten darf und außerdem sowohl Aktivität als auch Selektivität der Nitrat- und Nitritreduktion stark pH-Wert-abhängig sind, sollte eine Neutralisation durch Zugabe von Säure erfolgen.

Bei der bevorzugten Verwendung von Zinn, Kupfer und Indium als Zweitmetallkomponente für Katalysatoren, die zur Nitratreduktion geeignet sind, sind sowohl Aktivität als auch Selektivität stark von der Art der Katalysatorpräparation abhängig.

In der ersten Entwicklungsphase wurden von TACKE insbesondere PdCu/Al₂O₃-Katalysatoren untersucht, die unter den auch im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und in Abschnitt 8.1.3 aufgeführten Standardreaktionsbedingungen eine Stickstoffbildungsselektivität von bis zu 82% aufwiesen³⁴. Eine Verringerung der Ammoniumbildung konnte u. a. mit sogenannten Mischbetten erreicht werden. Dabei wurde ein nitratreduzierender PdCu/Al₂O₃-Katalysator im Gemisch mit einem hochselektiven Pd/SiO₂-Katalysator eingesetzt. Ziel dieses Konzeptes war die vorzugsweise Reduktion von beim Nitratabbau intermediär gebildetem Nitrit mit hoher Selektivität am Pd-Katalysator³⁸. Eine Verbesserung der Selektivität konnte außerdem durch

eine Limitierung der Wasserstoffkonzentration bzw. durch einen verringerten Wasserstoffpartialdruck erreicht werden.

Im Zuge der Entwicklungen kam es zur Inbetriebnahme einer Pilotanlage durch die GUTEC GmbH (einer Tochter der SOLVAY Deutschland). Dabei wurden PdCu/Al₂O₃-Katalysatoren in Festbettreaktoren eingesetzt und die Praktikabilität des Verfahrens unter Beweis gestellt^{39, 40}.

Insgesamt stellte sich die Selektivität der im Labor- und Technikumsmaßstab eingesetzten PdCu-Katalysatoren zu diesem Zeitpunkt als noch nicht ausreichend heraus. Das galt insbesondere für makroskopische Trägerkatalysatoren, bei denen es zur Ausbildung eines pH-Gradienten im Porengefüge der Trägermaterials kam.

Die Optimierung der Katalysatorpräparation hinsichtlich einer Verringerung der Ammoniumbildung stand insbesondere bei den Arbeiten von HÖROLD im Vordergrund, der u. a. die Aufbringung der Metallkomponenten mittels der Depositor-Precipitation-Methode (auch als Fällungsmethode bezeichnet) optimierte⁴. Als Trägermaterial wurde dabei vorzugsweise ein als HL 1000 bezeichneter, basischer Aluminiumoxidträger mit bevorzugter τ -Modifikation eingesetzt, dessen Spezifikationen in Tabelle 6.1.1 aufgeführt sind. Die bevorzugte Verwendung dieser Präparationsmethode in Verbindung mit dem Trägermaterial HL 1000 gilt insbesondere für die zur Nitratreduktion eingesetzten bimetalischen Katalysatoren, wohingegen die Herstellung von hochselektiven Pd/SiO₂-Katalysatoren zur Nitritreduktion auch mittels einer Imprägnierungsmethode gelang⁴¹.

Durch den Einsatz dieser von HÖROLD entwickelten Katalysatoren war eine deutliche Verbesserung der Selektivität im Vergleich zu den von TACKE beschriebenen, mittels Tränkungs- oder Imprägnierungsmethoden präparierten Katalysatoren möglich. Nach der Optimierung der Herstellungsbedingungen konnten sowohl für PdSn- als auch für PdCu-Katalysatoren Stickstoffbildungsselektivitäten von bis zu 94% erreicht werden^{4, 42}. Dabei zeigte der ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete PdSn/HL 1000-Katalysator in absatzweise durchgeführten Experimenten eine deutlich höhere Aktivität und Langzeitstabilität als der PdCu/HL 1000-Katalysator. Eine weitere Verringerung der Ammoniumbildung konnte durch den Einsatz von Katalysatorgemischen aus PdCu- und Pd/HL 1000-Katalysatoren auf Basis der mittels Deposition-Precipitation-Methode hergestellten Katalysatoren erreicht werden (Selektivität: 96,2%)⁴³.

Ein weiterer Schwerpunkt der von HÖROLD durchgeführten Arbeiten lag in der Überführung der optimierten Pulverkatalysatoren in makroskopische und damit technisch relevante Katalysatoren durch Einschlußimmobilisierung in PVAL-Hydrogelperlen. Dieses Material zeichnet sich durch eine hohe mechanische Stabilität sowie durch eine gute Permeabilität aus.

Dabei konnte HÖROLD mit zur Nitritreduktion eingesetzten immobilisierten Pd-Katalysatoren gute Ergebnisse erzielen. Die effektive Einschlußimmobilisierung von PdMe-Bimetallkatalysatoren zur Nitratreduktion dagegen gelang nicht⁴. Aufgrund einer noch nicht ausgereiften Verkapselungstechnologie war es zudem nicht möglich, Immobilisate im technisch besonders relevanten und interessanten Bereich mit Partikeldurchmessern um 1 mm herzustellen.

Die Arbeiten zur Einschlußimmobilisierung der Pulver-Trägerkatalysatoren wurden von PRÜSSE weitergeführt^{44, 45, 46}.

Ihm gelang es, durch die Entwicklung eines neuartigen Verkapselungsverfahrens (Strahlschneider-Verfahren) Einschlußimmobilisate in einem großen Bereich in engen Partikelgrößenverteilungen herzustellen. Auch bei den von PRÜSSE verkapselten und zur Nitratreduktion eingesetzten Bimetallkatalysatoren kam es jedoch zu irreversiblen Schädigungen der Katalysatoren durch die Polymermatrix.

Ein weiterer Schwerpunkt neuerer, insbesondere von PRÜSSE durchgeführter Arbeiten lag in der alternativen Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel^{45, 47}. Für die Verwendung von Ameisensäure spricht neben reaktionstechnisch bedingten Vorteilen (einfache Dosage, gute Handhabbarkeit, druckloser Betrieb möglich, HCOOH ist Neutralisationsmittel für die gebildeten Hydroxid-Ionen sowie Reduktionsmittel in einem) insbesondere das beim Zerfall von Ameisensäure gebildete Kohlendioxid für seine Verwendung (Abbildung 1.4.2).

Dies sollte insbesondere beim Einsatz von makroskopischen Katalysatoren zum Tragen kommen: Bei der Nitrat- bzw. Nitritreduktion werden stöchiometrische Mengen an Hydroxid-Ionen gebildet, so daß es zur Ausbildung von pH-Gradienten kommt. Aufgrund der starken pH-Wert-Abhängigkeit der Selektivität und Aktivität kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Ammoniumbildung und zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. So kann man in Anlehnung an biotechnologische Prozesse gewissermaßen von einer "Produktinhibierung" sprechen. Unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel konnten deshalb mit makroskopischen Trägerkatalysatoren bislang keine hohen Selektivitäten (> 90%) erreicht werden.

Das beim katalytischen Zerfall der Ameisensäure gebildete Kohlendioxid entsteht direkt an den aktiven Zentren im Porengefüge des Katalysators, kann dort mit den gleichfalls gebildeten Hydroxid-Ionen reagieren und der Ausbildung eines pH-Gradienten entgegenwirken (s. a. Abbildung 1.4.2).

Reduktionsmittel Wasserstoff



Reduktionsmittel Ameisensäure

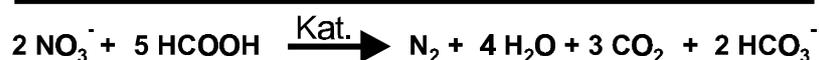


Abbildung 1.4.2: Reaktionsgleichungen der katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion

PRÜSSE führte auf Basis der von HÖROLD entwickelten Deposition-Precipitation-Methode eine vergleichende Optimierung der Herstellungsbedingungen von PdCu-

PdSn- und PdIn/HL 1000-Katalysatoren unter Verwendung von Wasserstoff und Ameisensäure durch. Diese Metallkombinationen hatten sich sowohl mit Wasserstoff als auch mit Ameisensäure als die am besten geeigneten erwiesen.

Für die möglichen Reduktionsmittel Wasserstoff und Ameisensäure bzw. Formiat wurden für die jeweiligen katalytischen Bimetallsysteme teilweise deutliche Unterschiede in der Abhängigkeit der Aktivität und Ammoniumbildung vom pH-Wert, von der eingesetzten Reduktionsmittelkonzentration und vom Palladium-Zweitmetall-Verhältnis gefunden.

Bei Verwendung von Wasserstoff nimmt für alle bimetalischen Systeme die Bildung von Ammonium mit steigendem pH-Wert zu. Für die Aktivität wird für PdCu/- ein optimaler pH-Wert von 8, für PdIn/HL 1000 von 6 ermittelt, wohingegen die Aktivität des PdSn/HL 1000-Katalysators mit steigendem pH-Wert grundsätzlich abnimmt.

Mit Ameisensäure nimmt am PdCu/HL 1000-Katalysator die Ammoniumbildung mit steigendem pH-Wert ab, für PdSn/- und PdIn/HL 1000 dagegen zu. Die pH-Abhängigkeit der Ammoniumbildung ist für PdIn/- und PdSn/HL 1000 unter Verwendung von Ameisensäure zudem kleiner als für Wasserstoff. Die optimalen pH-Werte für die Aktivität waren für PdIn/- und PdSn/HL 1000 im Vergleich zu den Versuchen mit Wasserstoff um etwa eine pH-Einheit in den sauren Bereich verschoben.

Deutliche Unterschiede bezüglich des optimalen Pd-Zweitmetallverhältnisses bei Verwendung von Ameisensäure und Wasserstoff als Reduktionsmittel konnten für PdIn sowie für PdSn ausgemacht werden. Unter Verwendung von Wasserstoff nahm die Aktivität mit abnehmendem PdMe-Verhältnis zu. Dies wurde im Falle des PdSn auch für Ameisensäure ermittelt, dagegen ergab sich für PdIn ein scharfes Maximum bei einem PdIn-Verhältnis von 5. Die Ammoniumbildung nahm im Fall der Ameisensäure mit steigendem PdMe-Verhältnis zu, für Wasserstoff gab es jeweils optimale Verhältnisse bzw. ein Minimum.

Anhand der experimentell ermittelten Zusammenhänge und unter Berücksichtigung von Ergebnissen aus physikalisch-chemischen Untersuchungen an prinzipiell ähnlichen Katalysatoren⁴⁸, schlug PRÜSSE ein reaktionsmechanistisches Modell vor. Danach erfolgt eine Aktivierung des Nitrates und des Wasserstoffes an bimetalischen Zentren, wohingegen Nitrit und Formiat an monometallischen Pd-Ensembles aktiviert werden. Zudem kann Nitrit an bimetalischen Ensembles adsorbieren, jedoch nicht aktiviert werden.

Die unterschiedlichen pH-Abhängigkeiten für die verschiedenen bimetalischen Systeme werden mit einem elektrochemischen Modell erklärt. Demnach müssen die Zweitmetalle auf der Katalysatoroberfläche positiviert bzw. in teiloxidiert Form vorliegen, um eine effektive Wechselwirkung mit dem Nitrat einzugehen. Da das Reduktionspotential mit steigendem pH-Wert steigt, liegen die Zweitmetalle bei höheren pH-Werten in größerer Anzahl in oxidiert Form vor. Während sich ein höherer pH-Wert positiv auf die Anzahl der aktiven Zentren auswirkt, kommt es jedoch auch zu einer zunehmenden Beladung der Katalysatoroberfläche mit Hydroxid-Ionen. In Abhängigkeit vom Redoxpotential des Zweitmetalls sollte deshalb für die Aktivität ein optimaler pH-Wert bestehen. Dieser liegt für das edelste der Zweitmetalle (Kupfer) folglich auch am weitesten im basischen pH-Bereich.

Neben den Arbeiten der Arbeitsgruppe VORLOP haben in den letzten Jahren europaweit auch andere Gruppen an der Entwicklung eines katalytischen Verfahrens zur Nitratreduktion gearbeitet. Das steigende Interesse an dieser Reaktion verdeutlicht gleichzeitig die Bedeutung für die Nitratentfernung aus Wässern.

STRUKUL et al.⁴⁹ untersuchten die katalytische Nitrat- und Nitritreduktion an Pd- und PdCu-Katalysatoren. Dabei wurde u. a. mittels einer Sol-Gel-Methode zunächst ein CuO-dotiertes Al₂O₃-Trägermaterial hergestellt, welches mit Palladiumlösung imprägniert wurde. XRD- und TPR-Analysen zeigten, daß ebenso wie bei zum Vergleich untersuchten, nicht nach einer Sol-Gel-Methode sondern mittels Imprägnierung hergestellten Katalysatoren bimetallische PdCu-Partikel vorliegen.

Unter den Reaktionsbedingungen (pH-Wert 3,9-4,5, 25°C, Anfangskonzentration 62 mg/l Nitrat bzw. 67 mg/l Nitrit) konnten hohe Abbauaktivitäten erreicht werden, die Selektivität war aber eher gering. Interessanterweise konnte eine geringe Nitratabbauaktivität auch mit Pd-Katalysatoren gefunden werden.

MEIERER et al. setzten Pd/Aktivkohle-Katalysatoren zur Nitratreduktion in Modellabwässern und realen Abwässern aus einer Rauchgasentschwefelungsanlage ein⁵⁰. Dabei sollte jedoch in völliger Umkehr zu anderen Arbeiten z. B. des AK VORLOP eine möglichst hohe Umsetzung zu Ammonium erreicht werden. Dieses sollte in einem nachgeschalteten Verfahrensschritt mittels Strippung aus dem Wasser entfernt werden. Die Reaktionsbedingungen orientierten sich dabei an den realen Begebenheiten in REA-Abwässern (20-40°C, pH 6-8, Nitratanfängskonzentrationen 400-1000 mg/l, 4-10 bar Wasserstoff sowie Chloridkonzentrationen von 25 g/l). Unter diesen Reaktionsbedingungen konnten zunächst ca. 30-50fach höhere spezifische Nitratabbauaktivitäten erreicht werden als bei der biologischen Denitrifikation. Die eingesetzten Katalysatoren zeigten jedoch starke Deaktivierungserscheinungen. Diese waren vor allem auf Calciumcarbonat-Ablagerungen innerhalb der Katalysatorporen zurückzuführen, da es aufgrund der Hydroxid-Ionenbildung zu einem Anstieg des pH-Wertes innerhalb der Katalysatorporen kam.

WÄRNÅ et al. untersuchten die Kinetik der Nitratreduktion an einem monolithischen PdCu-Katalysator mit Al₂O₃-Washcoat, der als differentieller Schlaufenreaktor betrieben wurde⁵¹. Die Reaktionsbedingungen waren 60°C, Wasserstoffdrücke von 2-4 bar sowie Nitratanfängskonzentrationen von 200-230 mg/l. Ausgehend von einem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wurde ein kinetisches Modell entwickelt, welches Distickstoffmonoxid als Intermediat jedoch nicht berücksichtigt. Trotzdem konnte eine gute Korrelation des entwickelten Modells mit den experimentellen Daten erreicht werden.

LÜDTKE^{52, 53} beschrieb den Einschluß des von HÖROLD entwickelten PdCu/HL 1000-Katalysators in mikroporösen Polyetherimid (PEI)-Membranen.

Der Feststoffgehalt der so erhaltenen eingesetzten katalytisch aktiven Membranen betrug bis zu etwa 30%. Für den Einsatz zur Nitratreduktion wurden die in Hohlfaser- oder Flachmembranbauweise erhaltenen Membranen von der Reaktionslösung durchströmt bzw. ultrafiltriert. Es kam dabei zu signifikanten Stofftransporteinflüssen, die Selektivitäten betragen etwa 80%.

PINTAR et al. berichten in mehreren Arbeiten von der Herstellung, dem Einsatz und der Charakterisierung von PdCu/Al₂O₃-Katalysatoren zur Nitratreduktion unter verschiedenen Reaktionsbedingungen^{54, 55, 56, 57, 58}.

Ein wesentlicher Unterschied zu den Arbeiten aus dem AK VORLOP besteht darin, daß keine Regulierung des pH-Wertes bzw. keine Konstanthaltung des pH-Wertes erfolgte.

Einige wichtige Ergebnisse der Arbeiten bzw. ihre zentralen Aussagen sind im folgenden zusammengefaßt.

- Nitrat adsorbiert und reagiert nur an PdCu-Ensembles, Nitrit reagiert an Pd- und an PdCu-Ensembles, an letzteren jedoch mit geringerer Selektivität und höherer Aktivität.
- Die Reduktion des Nitrates zum Nitrit ist strukturinsensitiv.
- Die Art und Herstellung der PdCu-Ensembles ist bedeutungslos. Es wurden identische Nitratabbaukurven für verschieden präparierte PdCu-Katalysatoren und sogar für eine physikalische Mischung eines Pd/Al₂O₃-Katalysators mit Cu-Partikeln gefunden. Die Katalysatoren unterschieden sich jedoch in ihrer Selektivität und ihrer intermediären Nitritfreisetzung. Daraus wird geschlossen, daß Nitrat an den PdCu-Ensembles stärker adsorbiert als Nitrit.
- Mittels XRD konnten keine Pd- oder Cu- enthaltende Phasen nachgewiesen werden. Dies ist auf sehr geringe Partikelgrößen oder auf amorphe Phasen zurückzuführen.
- Je höher die intermediäre Nitritfreisetzung, desto höher ist auch die Bildung von Ammonium als Endprodukt.
- Die höchste Selektivität wiesen Katalysatoren auf, die zunächst mit Kupfernitratlösung getränkt und anschließend kalziniert wurden. Dann erfolgte eine Imprägnierung mit Palladiumnitratlösung, Trocknung, Kalzinierung und Gasphasenreduktion. Die Bestimmung der Pd- und Cu-Tiefenverteilung in den Partikeln mittels AES zeigte, daß bei einem so präparierten Katalysator das Palladium vor allem im äußeren Bereich der Partikel angereichert ist.
- Die Reaktionskinetik läßt sich mit einem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus beschreiben. Dabei stellt die irreversible Reaktion zweier an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen chemisorbierter Spezies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Bei dem kinetischen Modell wird außerdem davon ausgegangen, daß die Nitratreduktionsgeschwindigkeit nicht von der Anwesenheit und Konzentration von Intermediaten wie Nitrit oder von Endprodukten wie Ammonium- oder Hydroxid-Ionen abhängig ist.
- Die Natur des Gegenkations zum Nitrat hat einen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante des LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismusses, nicht jedoch auf die Gleichgewichtskonstante der Nitrat-Adsorption.
- Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten steigen dabei mit dem steigenden ersten Ionisierungspotential der Kationen an ($K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$). Die höchsten intermediären Konzentrationen an Nitrit werden in umgekehrter Reihenfolge gefunden (mit K^+ werden die höchsten Nitritfreisetzungen gefunden).

- Die Selektivität und Nitritfreisetzung werden von der Hydroxid-Ionen-Konzentration in der HELMHOLTZ-Schicht bestimmt.
- Die Zugabe von Chlorid beschleunigt die Reaktion und hat einen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf des pH-Wert-Anstieges. Unabhängig vom Gegenkation zum Chlorid werden hier identische Nitratabbaukurven für KCl, NaCl, MgCl₂ und CaCl₂ angegeben (Cl⁻-Konzentration 200 mg/l). Ein vergleichbares Ergebnis wird bei Zugabe von verschiedenen Sulfaten gefunden.
- Die Zugabe von Hydrogencarbonat dagegen bewirkt eine Abnahme der Nitratabbauaktivität und eine Veränderung des Reaktionsmechanismus. Dies wird mit einer Blockierung von Adsorptionsplätzen am Katalysator durch Hydrogencarbonat begründet. Selbst bei einer Konzentration von 500 mg/l Hydrogencarbonat soll jedoch kein Einfluß auf den zeitlichen Verlauf des pH-Wertes während des Nitratabbaus zu beobachten gewesen sein, was angesichts des puffernden Effektes von Hydrogencarbonat doch als ziemlich unwahrscheinlich gelten darf.
- Bei pH 2 kommt es im Gegensatz zu pH 5, 8 und 10 zu einer Korrosion der katalytisch aktiven Metalle Pd und Cu.

Da die von PINTAR beschriebenen Ergebnisse nicht bei konstanten pH-Werten durchgeführt wurden, ist ein Vergleich mit den eigenen Ergebnissen an verschiedenen Stellen nur schwer möglich.

2 Sorboseoxidation

2.1 Vitamin C: Struktur, Wirkung und technologische Bedeutung

Keine organische Substanz wurde nach ihrer Entdeckung und der gelungenen Synthese in einem so großen Umfang in chemischer und ernährungsphysiologischer Hinsicht untersucht wie die L-Ascorbinsäure (Vitamin C).

Dabei handelt es sich um die Enolform eines Lactons der 2-Keto-L-Gulonsäure⁵⁹.

L-Ascorbinsäure (R-5-[S-1,2-Dihydroxyethyl]-3,4-dihydroxy-5H-furan-2-on]) wurde erstmals 1928 von VON SZENT-GYÖRGYI isoliert und erhielt zunächst die Bezeichnung Hexuronsäure. Die Struktur der L-Ascorbinsäure wurde 1933 in Arbeiten von KARRER⁶⁰ und HIRST⁶¹ beschrieben. L-Ascorbinsäure reagiert in wäßriger Lösung durch Protolyse der beiden enolischen Hydroxylgruppen als zweiprotonige Säure ($pK_1=4,17$ und $pK_2=11,79$).

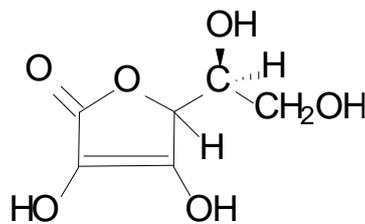


Abbildung 2.1.1: Struktur der L-Ascorbinsäure

Aufgrund seiner antiskorbutischen Wirkung wird Vitamin C auch als Ascorbinsäure bezeichnet. Skorbut und sein Krankheitsbild sind seit dem Mittelalter bekannt. Der Vitamin C-Mangel äußert sich in einer erhöhten Kapillardurchlässigkeit der Blutgefäße und führt zu verstärkten Blutungen in Haut, Muskulatur, Zahnfleisch, Fettgewebe und inneren Organen.

Vitamin C gehört zu den wasserlöslichen Vitaminen und tritt in besonders großen Mengen u. a. in Zitrusfrüchten, schwarzen Johannisbeeren, Hagebutten, Petersilie, Kohl und Paprika auf.

Primaten ging im Gegensatz zu den meisten Pflanzen und Tieren im Verlauf der Evolution die Fähigkeit zur Biosynthese dieses Vitamins verloren, sie sind somit auf die Zufuhr ausreichender Mengen mit der Nahrung angewiesen.

Über die Höhe des Bedarfes bestehen unterschiedliche Auffassungen. Obwohl bereits eine tägliche Aufnahme von 10-15 mg zum Schutz vor Skorbut, der Vitamin C-Mangelkrankheit ausreicht, sind einige Autoren der Ansicht, daß tägliche Zufuhrmengen im Grammbereich das Optimum an Gesundheit und Leistungsfähigkeit garantieren. Sie leiten diese Bedarfswerte von 2-4 g von den täglich von Tieren synthetisierten Mengen an Ascorbinsäure ab. Berechnungen zeigen jedoch, daß dieses Vitamin in Mitteleuropa insbesondere durch den Verzehr von Kartoffeln, Zitrusfrüchten, Grünkemüse, Obst und Säften reichlich aufgenommen wird⁶².

Besonders umstritten ist die Wirksamkeit und Verwendung von Vitamin C zur Behandlung von bestimmten Tumorerkrankungen. Der wohl bekannteste Befürworter einer Hochdosierung von Vitamin C war der Nobelpreisträger LINUS PAULING.

Unumstritten ist die auf seinen Redoxeigenschaften beruhende hemmende Wirkung von Vitamin C auf die endogene Bildung von cancerogenen Nitrosaminen aus Nitrit und sekundären Aminen, wenn es in ausreichender Menge zu den Mahlzeiten aufgenommen wird⁶². So ist Vitamin C auch wirksam bei einer z. B. durch eine Nitritvergiftung verursachten Methämoglobinämie (s. a. Abschnitt 1.2).

Weitere essentielle biochemische Funktionen des Vitamin C beruhen ebenfalls auf seiner Beteiligung an biochemischen Redoxsystemen. So wirkt L-Ascorbinsäure als Radikalfänger in einer nicht-enzymatischen Reaktion mit dem Superoxidradikal, reagiert mit Wasserstoffperoxid in einer enzymatischen Reaktion und ist an mikrosomalen Hydroxylierungsreaktionen mit Cytochrom P-450 sowie an verschiedenen Oxygenase-Reaktionen beteiligt. Ferner begünstigt Ascorbinsäure den Eisenstoffwechsel. Außerdem trägt es zur zuverlässigen Funktion der Leukozyten (weiße Blutkörperchen) bei und hat damit einen nicht unwesentlichen Einfluß auf die Widerstandskraft des Körpers gegenüber Infektionskrankheiten. Über Redoxprozesse hinaus gibt es auch Wirkungen, deren molekulare Mechanismen noch völlig unbekannt sind⁶².

Die chemischen Eigenschaften der L-Ascorbinsäure sowie ihre toxikologische Unbedenklichkeit führen zu zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten in der Lebensmittelverarbeitung⁵⁹. So wird L-Ascorbinsäure u. a. als Anti-Oxidans eingesetzt.

Die synthetische Darstellung der L-Ascorbinsäure wurde von REICHSTEIN und AULT entwickelt. Die derzeit jährlich benötigten 35000 bis 40000 Tonnen Vitamin C werden nach modifizierten Verfahren von REICHSTEIN und GRÜSSNER hergestellt (s. a. Abschnitt 2.2)⁶³. Als Ausgangsstoff wird hier D-Glucose eingesetzt, unter Kombination mikrobieller und chemischer Syntheseschritte wird eine Gesamtausbeute von bis zu ca. 66 % bezogen auf die eingesetzte D-Glucose erzielt⁶⁴.

60 bis 70% der Weltjahresproduktion an L-Ascorbinsäure gehen in die Lebensmittelindustrie. Es besteht ein steigender Bedarf an Vitamin C.

2.2 Vitamin C-Syntheseverfahren

2.2.1 Die REICHSTEIN-GRÜSSNER-Synthese

Eine von REICHSTEIN und GRÜSSNER 1933⁶⁵ vorgeschlagene und in den Einzelschritten in Abbildung 2.2.1 schematisch dargestellte Synthese ist auch heute noch die Grundlage der industriellen Vitamin C-Produktion. Die Reaktanden sind dabei in der Fischer-Projektion dargestellt.

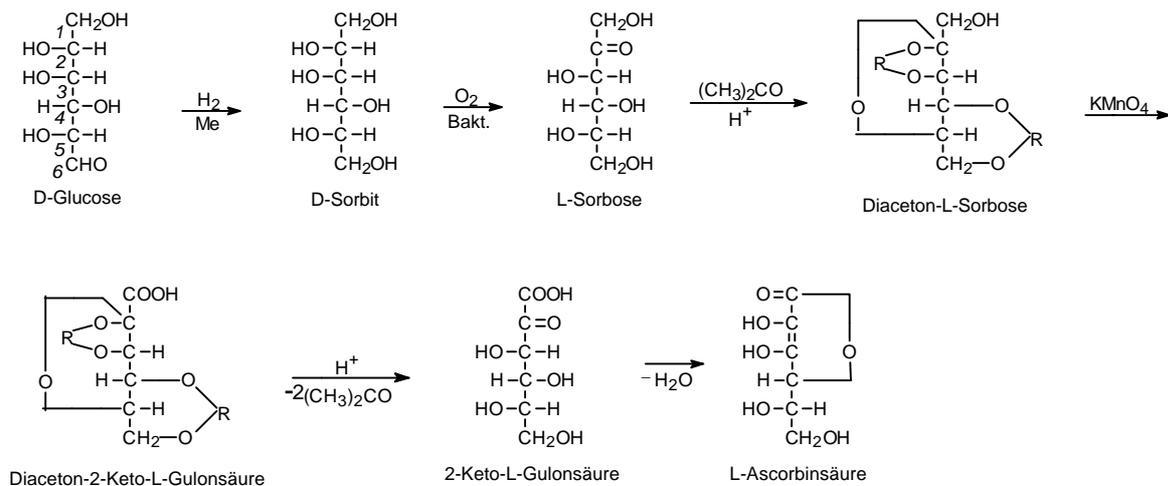


Abbildung 2.2.1: Reaktionsschema der REICHSTEIN-GRÜSSNER-Synthese^{59, 65}
 Me: z. B. Ni; Bakt.: z. B. *Gluconobacter suboxydans*

Die in Abbildung 2.1.1 verwendete Indexierung der Kohlenstoff-Atome entspricht im Falle der D-Glucose nicht der üblichen Benennung, bei der das endständige C-Atom mit der höchsten Oxidationszahl mit dem kleinsten Wert bezeichnet wird. Diese Darstellung wurde jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit gewählt.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese dient D-Glucose. Im ersten Schritt wird D-Glucose katalytisch unter Druck zu D-Sorbit hydriert (Modifikation von C-6). D-Sorbit wird anschließend mikrobiell zu L-Sorbose oxidiert (Modifikation von C-2).

Während die Überführung der Glucose-Kohlenstoffatome C-6 und C-2 relativ einfach ist, erfordert die sich anschließende Oxidation von C-1 die Einführung von Schutzgruppen. Nach der Umsetzung mit 2 Äquivalenten Aceton werden C-2 und C-3 dabei durch die Bildung eines fünfgliedrigen cyclischen Acetals und C-4 und C-6 als sechsgliedriger Acetalring geschützt, damit erhält man Diaceton-L-Sorbose bzw. 2,3;4,6-Diisopropyliden- α -L-Sorbose. Die ungeschützte OH-Gruppe an C-1 wird in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zur Carbonsäure oxidiert. Neben dieser "klassischen" Variante sind weitere chemische Oxidationsmittel, vor allem Hypochlorit, gebräuchlich⁵⁹. Daneben ist auch eine elektrokatalytische Oxidation an verschiedenen Elektroden (z. B. an Ni-Elektroden in sogenannten "Swiss-Roll"-Elektrolysezellen) unter Beteiligung des Redoxpaares $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ als elektrochemischer Vermittler^{66, 67, 68} sowie die katalytische Luftoxidation an Edelmetallkatalysatoren^{69, 70, 71} beschrieben. Die chemischen Ausbeuten für diesen Syntheseschritt betragen dabei im Fall der katalytischen Oxidation 80-100%, im Fall der elektrokatalytischen Oxidation 93% bei einer Stromausbeute von 70%⁶⁶.

Beim Erhitzen mit Wasser werden anschließend die Acetongruppen wieder abgespalten, die dabei entstehende 2-Keto-L-Gulonsäure kann durch Einengung in kristalliner Form erhalten werden. Die Umlagerung der 2-Keto-L-Gulonsäure zur L-Ascorbinsäure ist eine Enolisierung und Wasserabspaltung.

Ein kontinuierlicher Verfahrensablauf wird insbesondere durch die bis heute aus stereochemischen Gründen erforderliche mikrobiologische Oxidation von D-Sorbit zu L-Sorbose erschwert. Ein chemischer Reaktionsschritt führt jedoch bei weitem nicht

zu vergleichbaren Ergebnissen in Bezug auf die Stereospezifität dieser Oxidation und somit auf die Reinheit des Produkts.

2.2.2 Neue Synthesewege

Die meisten der veröffentlichten Synthesen gehen vom Kohlenstoffgerüst der preiswerten D-Glucose aus. Da Vitamin C der L-Reihe angehört, muß bei allen diesen Herstellungsverfahren der Übergang von der D- zur L-Reihe vollzogen werden. Die publizierten Verbesserungsvorschläge beziehen sich meist auf einzelne Produktionsschritte. Dazu gehört auch die Direktoxidation von L-Sorbose an Edelmetallkatalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt wurde.

2.2.2.1 Biotechnologische Verfahren

Die direkte mikrobielle Umsetzung von Sorbose oder Sorbit zu 2-KLG gelingt mit verschiedenen, teilweise auch gentechnologisch veränderten *Gluconobacter*-Spezies^{72, 73} und führt unter bestimmten Fermentationsbedingungen zu Ausbeuten von fast 90%⁷².

2-KLG ist außerdem über eine zweistufige Fermentation direkt aus Glucose zugänglich⁷⁴. Eine Reihe von Mikroorganismen wie *Acetobacter*, *Gluconobacter* und *Erwinia* sind in einem ersten Schritt in der Lage, Glucose zu 2,5-Diketo-D-Gluconat (2,5-DKG) zu oxidieren. Im zweiten Schritt kann eine Reduktion des gebildeten 2,5-DKG zu 2-KLG beispielsweise mit Bakterien der Coryneform-Gruppe (*Corynebacterium*, *Brevibacterium*, *Arthrobacter*) erfolgen^{75, 76}.

Eine Verbesserung dieses Verfahrens ist durch entsprechend genetisch veränderte Mikroorganismen möglich. Dabei wurde das für die Reduktion des 2,5-DKG zu 2-KLG benötigte Enzym (2,5-DKG-Reduktase) aus *Corynebacterium*-Stämmen kloniert und in *Erwinia citreus*⁷⁷ oder *Erwinia herbicola*⁷⁵ exprimiert. Für *Erwinia citreus* wird eine Ausbeute von ca. 50% bezogen auf die eingesetzte Glucose angegeben⁷⁷.

2.2.2.2 Chemisch-katalytische Verfahren

Es sind eine Reihe rein chemischer Synthesen von L-Ascorbinsäure entwickelt worden, die aber aus wirtschaftlichen Gründen keine Anwendung gefunden haben.

Bei der REICHSTEIN-GRÜSSNER-Synthese und bei allen Verfahren mit Glucose als Ausgangsmaterial, die Sorbit und Sorbose als Zwischenstufen enthalten, verläuft die Änderung der Oxidationsstufen an den Kohlenstoffatomen bezogen auf die in Abbildung 2.2.1 verwendete Indexierung der C-Atome in folgender Reihenfolge:

- Reduktion C-Atom 6 (Reduktion der Aldose zum Alkohol)
- Oxidation C-Atom 2 (Oxidation des Alkohols zur Ketose)
- Oxidation C-Atom 1 (Oxidation der Ketose zur 2-Keto-Säure)

Die Überführung der D-Glucose-Kohlenstoffatome C-6 und C-2 in die gewünschte Oxidationsstufe erfolgt bei der REICHSTEIN-GRÜSSNER-Synthese direkt, ist relativ

einfach und vor allem wirtschaftlich. Die Oxidation des D-Glucose-Kohlenstoffatoms C-1 erfordert dagegen die Einführung von Schutzgruppen.

Die Direktoxidation von Sorbose zu 2-Keto-L-Gulonsäure unter Umgehung der Diaceton-Zwischenstufen war deshalb schon früh Gegenstand industrieller Forschungsarbeiten. Dabei konnten in einer Reihe von teilweise auch patentierten Verfahren mit chemischen Oxidationsmitteln wie Brom und Salpetersäure jedoch nur Ausbeuten im Bereich von 30% erreicht werden⁵⁹.

Erfolgversprechendere Ergebnisse wurden dagegen mit edelmetallkatalysierter Lufoxidation in leicht basischer Lösung erzielt. Die dabei erzielten Ausbeuten von 50%⁷⁸ waren jedoch zunächst wirtschaftlich nicht ausreichend konkurrenzfähig.

Eine systematischere Untersuchung der Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Oxidationsmittel, Zusätze) wurde erstmals von HEYNS durchgeführt, der dazu verschiedene Katalysatoren einsetzte und die besten Ergebnisse mit 5-10% Pt auf Aktivkohle erzielte⁷⁹. Die Ausbeuten betragen maximal um 60%, eine Deaktivierung auch nach dreißigmaligem Einsatz war nicht zu beobachten.

LENGYEL-MESZAROS et al. konnten mit einem eigentlich zur Diaceton-2-KLG-Oxidation entwickelten Pt/Aktivkohle-Katalysator bei Temperaturen von 40-70°C Selektivitäten von ca. 80% bei Umsätzen von bis zu 70% erreichen⁸⁰.

KIM et al. berichten von einer Selektivität von 63% bei einem Umsatz von 79% mit einem 10% Pt/C-Katalysator⁶⁹.

BRÖNNIMANN et al.⁸¹ wiesen jedoch auf die geringe Spezifität der von HEYNS, LENGYEL-MESZAROS et al. sowie KIM et al. verwendeten iodometrischen, konduktometrischen und polarographischen analytischen Methoden zur Bestimmung der 2-Keto-L-Gulonsäure hin.

Neuere und systematische Arbeiten über die Direktoxidation von Sorbose zu 2-KLG an Pt- und Pd-Trägerkatalysatoren stammen aus dem AK BAIKER^{81, 82, 83, 84, 85, 86}.

Als Hauptnebenprodukte entstehen demnach 5-Keto-D-Gluconsäure (5-KDG) sowie 2,5-Diketo-D-Gluconsäure (2,5-DKG). Durch C-C-Bindungsspaltung und weitere Oxidationsprozesse kommt es zur Bildung weiterer Reaktionsprodukte mit Säure- oder Aldehydfunktion wie Oxalsäure, Glykolsäure und Glyoxalsäure.

Ein vereinfachtes Reaktionsschema ist in Abbildung 2.2.2 aufgeführt. Dabei sind die Komponenten in der vereinfachten, azyklischen Fischer-Projektion dargestellt. Unter den relevanten Reaktionsbedingungen (pH 7-8, 50°C) ist jedoch die Pyranose-Konfiguration am stabilsten.

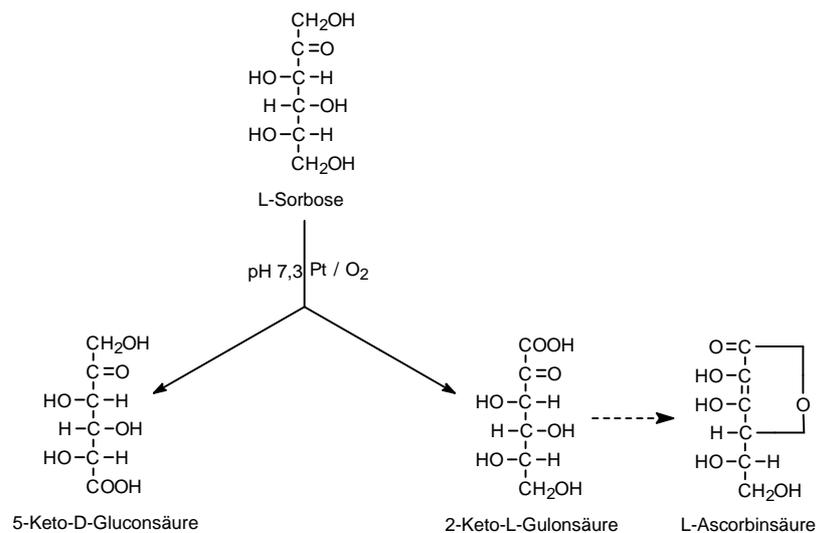


Abbildung 2.2.2: Schema der katalytischen Sorboseoxidation an Pt-Trägerkatalysatoren

Die Untersuchungen umfaßten neben einem Katalysatorscreening eine Optimierung der Reaktionsbedingungen, Untersuchungen zur Verwendung verschiedener niedermolekularer Zusätze, die als Modifier agierten, elektrochemische Untersuchungen sowie Untersuchungen zur Deaktivierung der Katalysatoren.

Die wichtigsten Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt:

- Optimale Reaktionsbedingungen hinsichtlich einer hohen 2-KLG-Ausbeute sind: 50°C, pH 7,3, Sauerstoff als Oxidationsmittel. An diesen Reaktionsbedingungen orientierten sich auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente (s. a Abschnitt 9.2). Mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur nimmt die Aktivität zu, die Selektivität jedoch ab.
- Die Durchführung der Reaktion im kinetischen Regime (hohe Gelöstsauerstoffkonzentration) führt zu einer schnellen Deaktivierung der Katalysatoren durch Überoxidation. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind dabei für den untersuchten Pt/C-Katalysator größer als für Pt/Al₂O₃.
- Pd-Trägerkatalysatoren deaktivieren innerhalb der ersten 300 s fast vollständig.
- Die unter sauerstofflimitierten Bedingungen ermittelten Ausbeuten und Selektivitäten sind für einen Pt/Al₂O₃-Katalysator am höchsten (67% Selektivität bei einem Umsatz von 58%).
- Die Selektivität nimmt mit steigendem Umsatz ab.
- Die Promotion des Pt-Katalysators mit Bi oder Pb führt im Gegensatz z. B. zur Glucose-Oxidation nicht zu höheren Ausbeuten. Die Selektivitäten betragen < 40%.
- Die Zugabe verschiedener, niedermolekularer organischer Verbindungen (Modifier) führt zu einer signifikanten Veränderung der katalytischen Eigenschaften. Durch Zugabe von stark basischen tertiären Aminen oder Tetraalkylhydroxiden (pK_B größer als 10) konnte insbesondere die Aktivität gesteigert werden, die Selektivität nahm jedoch ab. Es wird deshalb ein durch die

Adsorption der Amine gewissermaßen lokal am Katalysator erhöhter pH-Wert zur Erklärung dieses Phänomens vorgeschlagen. Die Zugabe von nur schwach basischen Aminen dagegen führt zu einer Abnahme der Aktivität, ohne einen nennenswerten Einfluß auf die Selektivität auszuüben. Ihre Wechselwirkung mit dem Katalysator ist somit mit der eines inerten, starken Adsorbates vergleichbar. Der Einfluß der untersuchten Amine auf die Aktivität ist somit im wesentlichen durch die Basizität des N-Atoms bestimmt.

- Eine geringfügige Verbesserung der Selektivität (ca. 5-10%) konnte insbesondere durch Zugabe von Heteroaromaten wie Pyridin oder von gesättigten zyklischen Aminen, eine deutliche Verbesserung hingegen durch Zugabe von Hexamethylentetraamin (HMTA) erreicht werden. Die Aktivität verringerte sich dadurch. Die deutlichste Selektivitätsverbesserung (von 51% auf 95% bei einem Umsatz von 30%) konnte mit einem Pt/C-Katalysator erreicht werden, die Aktivität halbierte sich dabei etwa.
- Die außerordentliche Steigerung der Selektivität der Sorboseoxidation zu 2-KLG in Anwesenheit von HMTA wird mit der Ausbildung eines Oberflächenkomplexes des an der Pt-Oberfläche über ein N-Atom gebundenen HMTAs mit der unter den Reaktionsbedingungen zu 95% vorliegenden α -L-Pyranose-Form der Sorbose begründet. Der über eine H-Brücke stabilisierte Oberflächenkomplex bringt den Pyranose-Ring der Sorbose in eine "teilweise adsorbierte Stellung" zur modellhaft angenommenen Pt(111)-Oberfläche, wodurch aus sterischen Gründen insbesondere die oxidative Dehydrogenierung der Hydroxy-Gruppe am C-1 erleichtert wird.
- Für verschiedene Phosphine und Aminophosphine wie Tributylphosphin $(\text{Bu})_3\text{P}$ oder Hexamethylentriaminphosphin $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ wurde ebenfalls ein selektivitätssteigernder Effekt beim Zusatz zum eingesetzten Pt/C-Katalysator beobachtet. Der Zusatz von Schwefel- oder Schwefelamino-Verbindungen wie Mercapto-pyridin Py-SH wirkte sich im Vergleich zur korrespondierenden N-Verbindung dagegen nachteilig sowohl auf die Aktivität als auch auf die Selektivität aus.
- Elektrochemische Untersuchungen zeigten, daß die Reaktion in einem Potentialfenster zwischen 0,7-0,85 Volt gegen NHE abläuft. Unterhalb dieses Fensters erfolgt keine Reaktion, da die Katalysatoroberfläche mit während der Reaktion gebildeten CO-Spezies bedeckt ist (Selbstvergiftung). Diese werden bei einem Anstieg des Potentials auf Potentiale oberhalb von 0,7 Volt oxidativ entfernt. Oberhalb von 0,85 Volt kommt es zu einer Katalysatordeaktivierung durch Überoxidation. Aufgrund von Untersuchungen, die an nicht geträgerten Pt- und PtBi-Katalysatoren mittels zyklischer Voltametrie durchgeführt wurden, ist in diesem Potentialbereich von einer teilweisen Oxidation des Pt und des Bi auszugehen. In Anwesenheit verschiedener Modifier konnte zudem eine Veränderung der Adsorptionscharakteristika der Pt-Oberfläche sowie eine Belegung der Oberfläche mit Modifiermolekülen nachgewiesen werden. In einigen Fällen wurde außerdem eine Verschiebung des geeigneten Potentialbereiches zu niedrigeren Potentialen gefunden.
- Im Verlauf der Sorboseoxidation kam es zu signifikanten Metallverlusten an PtBi- und Pt/ Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren sowie an Pt- und PtBi-Modellkatalysatoren. An

Pt/Bi-Katalysatoren erfolgte eine fast vollständige Ablösung des Bi. Die Metallablösungen sind dabei auf den chelatisierenden Effekt der an der Reaktion beteiligten Polyhydroxy-Verbindungen zurückzuführen und wurden durch AAS, XPS sowie durch in-situ-STM und Zyklovoltammetrie-Experimente an Modellkatalysatoren bestätigt.

- Nach den unter Abschnitt 4.4 in Tabelle 4.4.3 angeführten Selektivitätsregeln von HEYNS sollte bei der L-Sorbose die primäre Hydroxylgruppe am C-1 durch die benachbarte Keto-Gruppe derart aktiviert sein, daß sie viel leichter angreifbar ist als die primäre Hydroxylgruppe am C-6.

3 Zielsetzung

Für das Verfahren der katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion sind in der Vergangenheit im AK VORLOP pulverförmige Edelmetallkatalysatoren entwickelt worden^{4, 32-35, 38-43}. Während sich frühere Untersuchungen auf die Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel beschränkten, untersuchte PRÜSSE⁴⁵ in parallel zu dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen die Eignung von Ameisensäure als Reduktionsmittel. Die Optimierung der Katalysatoren erfolgte im wesentlichen durch Testung der Katalysatoren in diskontinuierlichen Slurry-Batch-Experimenten.

Untersuchungen zur Langzeitstabilität der entwickelten Pulverkatalysatoren waren deshalb nur durch mehrfachen, wiederholten Einsatz der Katalysatoren, nicht aber durch die Durchführung von kontinuierlichen Langzeitexperimenten möglich, da eine kontinuierliche Reaktionsführung aufgrund der erschwerten Abtrennbarkeit und Zurückhaltung der Pulverkatalysatoren nur schwerlich möglich ist.

In Anlehnung an das parallel von PRÜSSE untersuchte Konzept der Einschluß-immobilisierung von Edelmetallkatalysatoren in PVAL-Hydrogelmatrizes sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Immobilisierung von mikroskopischen Katalysatoren in Membranreaktoren untersucht werden.

Dazu erschien die Immobilisierung des katalytisch aktiven Materials im intrakapillaren Volumen von Hohlfaserdialysatoren am besten geeignet. Dabei sollten zunächst Untersuchungen grundsätzlicher Art mit dem von HÖROLD⁴ entwickelten Pd/HL 1000-Katalysator zur Nitritreduktion durchgeführt werden.

Auf Basis dieser Ergebnisse sollten dann vergleichende Experimente mit Bimetallkatalysatoren zur Nitratreduktion unter Verwendung von Ameisensäure und Wasserstoff als Reduktionsmittel durchgeführt werden.

Metallische Nanopartikel weisen aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften (kleine Partikelgrößen in einer innerhalb bestimmter Grenzen gut einstellbaren Partikelgrößenverteilung, fehlende Metall-Trägerwechselwirkungen, Wechselwirkungen zwischen Metall und dem in der Regel vorhandenen Schutzagens) häufig andere katalytische Eigenschaften auf als konventionelle Trägerkatalysatoren.

Im Vergleich zu elektrostatisch und elektrosterisch stabilisierten Nanopartikeln sind polymerstabilisierte Nanopartikel meist langzeitlagerstabil und können unter normalen Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, kein Ausschluß von Luft) gelagert werden.

Der Mechanismus der Stabilisierung wird übereinstimmend mit einer sterischen Wechselwirkung bezeichnet. Im Gegensatz zu elektrostatisch stabilisierten Nanopartikeln existiert deshalb kein nennenswerter Einfluß des Ionengehaltes des umgebenden Mediums.

Im Rahmen dieser Arbeit war zunächst zu überprüfen, inwieweit polymerstabilisierte Palladium-Nanosole zunächst zur Nitritreduktion eingesetzt werden können.

Ein Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen lag dabei in der Untersuchung des Einflusses verschiedener, zur Stabilisierung eingesetzter Polymere auf die physikalischen (Teilchengröße) und die katalytischen Eigenschaften (Aktivität und

Selektivität) der Pd-Nanosole. Als zum Vergleich heranzuziehende Vorarbeiten im Bereich der katalytischen Nitrit- und Nitratreduktion lagen hierbei nur wenige Ergebnisse des AK VORLOP vor, wo neben polymerstabilisierten auch elektrosterisch stabilisierte Pd-Nanopartikel zur Nitritreduktion eingesetzt wurden und dabei interessante Eigenschaften aufwiesen⁸⁷. In Anlehnung an die eigenen Arbeiten zur Nitritreduktion mit dem Pd/HL 1000-Trägerkatalysator sollten die Untersuchungen sowohl mit freien als auch mit in Hohlfäden immobilisierten Solen durchgeführt werden.

Die direkte katalytische Sorboseoxidation ist aufgrund ihrer Stellung als Schlüsselschritt der L-Ascorbinsäure-Synthese von großer technischer Bedeutung.

Eine direkte technische Umsetzung scheiterte bislang an zu geringen Ausbeuten bzw. an zu geringen Selektivitäten. Zudem wird in neueren Arbeiten des AK BAIKER von einer Deaktivierung der Katalysatoren u. a. durch produktinduzierte Metallablösung berichtet^{85, 86}.

In Arbeiten der gleichen Forschungsgruppe wird außerdem in Anlehnung an Konzepte der chiralen Differenzierung von Heterogenkatalysatoren durch Zugabe von stark adsorbierenden Hilfsstoffen (sogenannte Modifier) von einer signifikanten Selektivitätssteigerung insbesondere nach Zugabe von zyklischen basischen Aminen berichtet. Im Gegensatz z. B. zur katalytischen Glucoseoxidation konnten bei der Sorboseoxidation mit PtBi- und PtPb-Katalysatoren keine besseren Ergebnisse als mit Pt-Monometallkatalysatoren erzielt werden^{81, 85}.

Aufgrund der mit Bimetallkatalysatoren erzielten Ergebnisse war in der vorliegenden Arbeit zunächst die Eignung verschiedener anderer Zweitmetalle hinsichtlich ihrer modifizierenden Wirkung auf einen Pt/Al₂O₃-Katalysator und ihrer Stabilität zu überprüfen.

In Anlehnung an die Ergebnisse, die mit zur Nitritreduktion eingesetzten Pd-Nanosolen erzielt werden konnten, sollten außerdem Pt-Nanosole präpariert und sowohl in freier als auch in geträgerter Form zur Sorboseoxidation eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Affinität der zur Stabilisierung der Nanopartikel eingesetzten Polymere sollten dabei außerdem vergleichende Langzeitexperimente durch den wiederholten Einsatz von geträgerten Nanosolen sowie eines konventionellen Trägerkatalysators durchgeführt werden.

4 Heterogene Katalyse

Unter Katalysatoren versteht man im allgemeinen Stoffe, welche allein durch ihre bloße Anwesenheit die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Einstellungsgeschwindigkeit eines chemischen Gleichgewichtes erhöhen, ohne daß sich dabei im Verlauf der Reaktion ihre Menge ändert. Der Begriff Katalyse wurde bereits 1836 von BERZELIUS eingeführt, um damit verschiedene Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen zu erklären. Er nahm besondere Kräfte bei Katalysatoren an, die die elektrochemische Affinität chemischer Substanzen beeinflussen können⁹¹.

Eine generelle Unterscheidung kann hierbei zwischen homogen katalysierten Reaktionen, bei denen Katalysator und Reaktanden in einer Phase vorliegen, und heterogen katalysierten Reaktionen getroffen werden, bei denen mehrphasige Systeme vorliegen⁸⁸.

Etwa 90% der industriellen Prozesse zur Herstellung petrochemischer Grund- und Zwischenprodukte verlaufen zur Zeit katalytisch, der Großteil davon heterogen katalysiert. Der Wert der mit katalytischen Verfahren hergestellten Chemikalien betrug 1994 weltweit etwa 4,2 Billionen US-Dollar⁸⁹.

Die Einsatzgebiete von Katalysatoren lassen sich in die Chemieproduktion, die Erdölverarbeitung und den Umweltschutz unterteilen^{90, 91}. Insbesondere im Bereich des Umweltschutzes wird die Bedeutung katalytischer Prozesse weiter zunehmen.

Trotz der Kenntnis einer Vielzahl von Einzel Tatsachen über heterogen-katalytische Reaktionen sind die fundamentalen Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität einerseits und den Substrat- und Katalysatoreigenschaften andererseits immer noch nicht hinreichend aufgeklärt, da katalytische Prozesse von einer Vielzahl unterschiedlicher Teilprozesse wie Reaktionsmechanismus, vor- und nachgelagerten Ad- und Desorptionsgleichgewichten, dem oberflächenphysikalischen Verhalten der katalytisch aktiven Oberfläche, Deaktivierungserscheinungen und nicht zuletzt von Diffusionsvorgängen beeinflußt werden. Außerdem fehlen geeignete "in-situ"-Untersuchungsmethoden, die Aufschluß über Mechanismen und Strukturen geben können.

Die Entwicklung von Katalysatoren erfordert deshalb auch heute noch empirisches Testen, was der Katalysatorforschung und -entwicklung auch den wenig schmeichelhaften Ruf einer "schwarzen Magie" eingebracht hat^{92, 93}.

Es wurden teilweise jedoch auch tragfähige Modellvorstellungen über den Ablauf heterogen-katalysierter Reaktionen und über die Ursachen der Selektivität von Katalysatoren entwickelt, die in der Praxis der Katalysatorentwicklung erfolgreich genutzt werden können^{94, 95}.

4.1 Herstellung und Entwicklung von Edelmetallkatalysatoren

Entsprechend der Vielfältigkeit katalytischer Materialien (Metalle und Bimetalle in geträgerter und nicht geträgerter Form, Oxide, Halogenide, feste Säuren und Basen, Zeolithe, Ionenaustauscher, Metallkomplexe und multifunktionelle Katalysatoren) und der Vielzahl ihrer Einsatzmöglichkeiten existieren eine Vielzahl von Techniken zur Katalysatorherstellung. An dieser Stelle sollen deshalb lediglich Methoden zur Herstellung von Edelmetallträgerkatalysatoren angeführt werden.

Die üblichen Zielgrößen jeder Katalysatorentwicklung sind Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität bzw. Standzeit des Katalysators⁹¹. Diese Eigenschaften werden in vielen Fällen durch die Art und Weise der Präparation festgelegt.

Neben der Verteilung der Metalle/des Metalls im Porengefüge eines Trägerpartikels (homogene Verteilung, Eigelb- oder Eiweißverteilung) werden die Dispersion, die Phasenzusammensetzung, Kristallinität und Oberflächenmorphologie durch die Herstellung wesentlich beeinflusst, sie können sich im Verlauf der Reaktion unter entsprechenden Bedingungen jedoch ändern.

Einzelne Arbeitsschritte, die bei der Herstellung von Edelmetallkatalysatoren häufig durchlaufen werden und ihr Einfluß auf die Eigenschaften werden im folgenden kurz dargestellt.

4.1.1 Aufbringung der aktiven Komponente

Zur Aufbringung der Metallvorstufen auf das Trägermaterial werden im wesentlichen folgende Möglichkeiten beschrieben:

- **Adsorption aus der Lösung oder Ionentausch**^{96, 97}

Hierbei wird das Trägermaterial in einer Lösung des Metallsalzes suspendiert. Da die Trägermaterialien je nach Lage ihres isoelektrischen Punktes und des pH-Wertes der Metalllösung positive oder negative Überschussladungen auf ihrer Oberfläche aufweisen, können je nach Reaktionsbedingungen metallische Kationen oder kationische Metallkomplexe sowie anionische Metallkomplexe (z. B. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) auf dem Träger adsorbiert werden.

- **Imprägnierung oder Tränkung**^{96, 98, 99}

Obwohl auch hier der Träger mit der Lösung einer Metallverbindung (i. a. ein Metall- oder Metallkomplexsalz) in Kontakt gebracht wird, welche dann in die Poren einzieht, erfolgt die Auftragung der Metallkomponente erst durch die nachfolgende Verdampfung des Lösungsmittels und die damit verbundene Auskristallisation der Verbindung. Eine genaue Abgrenzung zur Adsorptionsmethode ist jedoch nicht immer zu ziehen, da je nach Imprägnierbedingungen auch Adsorption erfolgen kann.

Als Nachteile dieser Methode sind die meist ungleichmäßige Metallverteilung und die häufig breite Kristallitgrößenverteilung anzusehen. Durch Verwendung von hochkonzentrierten Lösungen sowie einer hohen Verdampfungsgeschwindigkeit ist häufig eine gleichmäßigere Verteilung zu erreichen. Bei der Incipient-Wetness-

Methode (IWM-Methode) oder Porenfüllmethode werden deshalb die Metallvorstufen in einem gerade zur Befüllung der Poren benötigten Volumen des Lösungsmittels gelöst.

• Fällungsmethoden

Bei der Cofällung entstehen durch gleichzeitiges Ausfällen eines Trägervorläufers und der Metallkomponente und nachfolgende Kalzinierung und Reduktion Katalysatoren mit meist sehr homogener Metallverteilung. Nachteilig ist hierbei jedoch, daß die poröse Struktur dieser Katalysatoren meist nicht zu kontrollieren ist und die vollständige Reduktion der Metallkomponente häufig nicht gelingt^{88, 100}.

Die Ausfällung der Metallkomponente auf einem definierten Trägermaterial ist deshalb vorzuziehen. Dabei wird meistens der Träger in einer Lösung des Metallvorläufers suspendiert und anschließend durch Anhebung des pH-Wertes als Hydroxid ausgefällt und am Trägermaterial adsorbiert¹⁰¹.

In einer Variante ist die Herstellung eines Pd/Aktivkohle-Katalysators durch tropfenweise Zugabe sowohl einer $\text{Na}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_4$ als auch einer Na_2CO_3 -Lösung zu einer Suspension des Trägers in Wasser beschrieben¹⁰².

4.1.2 Trocknung

Der Einfluß des Trocknungsvorganges beeinflusst vor allem nach der Tränkungs- oder Imprägnierungsmethode hergestellte Katalysatoren, da die Verteilung der nicht adsorptiv gebundenen aktiven Bestandteile durch den Trocknungsprozeß entscheidend beeinflusst wird. Da der Trocknungsprozeß zunächst an der Oberfläche einsetzt und sich dann in den weiten Poren fortsetzt, wohingegen aus den engen Poren verdampfendes Lösungsmittel rasch durch nachfließendes Lösungsmittel aus den weiten Poren ersetzt wird, kann bei verdünnten Lösungen und langsamer Trocknungsgeschwindigkeit eine meist unerwünschte Anreicherung der Aktivkomponente in den engen Poren und in der Kontaktmitte eintreten, weshalb meist hochkonzentrierte Lösungen verwendet werden und ein schneller Trocknungsprozeß angestrebt wird^{88, 98, 99}.

4.1.3 Kalzinierung

Die Kalzinierung kann die katalytische Wirksamkeit eines Katalysators stark beeinflussen, da sich während des Erhitzens die Phasenzusammensetzung ändern kann⁸⁸.

Dies kann folgende Ursachen haben:

- Die thermisch labilen Verbindungen im Metallvorläufer werden zum überwiegenden Teil in meist stabile Oxide überführt.
- Die verschiedenen, bei der Zersetzung entstandenen Verbindungen können sich durch Festkörperreaktionen in andere Bereiche umlagern.
- Amorphe Bereiche können sich durch Rekristallisation in kristalline Bezirke umwandeln.
- Umlagerungsprozesse verschiedener Modifikationen sind möglich.

- Sowohl Sinterungs- als auch Redispersionsprozesse, die zu einer schlechteren bzw. besseren Dispersion des Metalls auf dem Träger führen, sind möglich^{103, 104, 105, 106, 107}.

4.1.4 Reduktion zum Metall

Industrielle Metallkatalysatoren werden meistens durch Reduktion des Oxides mit Wasserstoff aktiviert. Nach thermodynamischen Rechnungen ist für die Metalle der VIII. Nebengruppe vor allem der Temperaturbereich von 570-770 K geeignet¹⁰⁸.

Der Mechanismus der Reduktion durch Wasserstoff besteht aus zwei Schritten:

- Keimbildung
- Reduktion durch atomaren Wasserstoff

Die Keimbildung ist ein relativ langsamer Prozeß, bei dem Wasserstoff aus der Gasphase mit Oxid- oder Hydroxid-Ionen reagiert. Im zweiten Schritt wird an den bereits gebildeten Metallkristallitkeimen Wasserstoff chemisorbiert und damit aktiviert. Atomarer, chemisorbierter Wasserstoff ist dann das reduzierende Agens.

Neben der Verwendung von Wasserstoff ist auch die Reduktion in flüssiger Phase mit z. B. Formaldehyd, Formiat, Natriumborhydrid oder Hydrazin möglich.

Eventuell besteht hier jedoch die Gefahr einer Vergiftung des Katalysators durch irreversibel adsorbierte, organische Fragmente des Reduktionsmittels.

Als vorteilhaft sind die meist niedrigen Reaktionstemperaturen anzusehen, die Veränderungen der Kristallmorphologie (z. B. durch die angesprochenen Sinterungsprozesse) eher unwahrscheinlich erscheinen lassen.

4.1.5 Herstellung von Bimetallkatalysatoren

Das Problem bei der Herstellung von Bimetallkatalysatoren ist die Herstellung eines intensiven Kontakts zwischen den beiden Metallen.

Bimetallische Trägerkatalysatoren können durch die bereits oben dargestellten Aufbringungsmethoden (Adsorption, Tränkung oder Fällung) präpariert werden, wobei die Metalle nacheinander oder gleichzeitig aufgebracht werden können¹⁰⁹.

Häufig scheint sich hierbei eine gleichzeitige Aufbringung positiv auf eine Legierungsbildung auszuwirken^{110, 111}.

Die Legierungsbildung kann weiterhin durch eine Temperaturbehandlung in oxidierender, reduzierender oder inerte Phase beeinflusst werden. Die Ausbildung von bimetallic Oberflächenkontakten durch diese Hochtemperaturbehandlungen ist oft eher dem Zufall überlassen, was die reproduzierbare Herstellung von Katalysatoren durch die klassischen Präparationsmethoden erschwert¹¹².

Es gibt deshalb verschiedene, speziell zur Herstellung bimetallic Katalysatoren geeignete Ansätze. Die Zersetzung bimetallic Komplexe beispielsweise ermöglicht eine gezielte Dotierung des Trägers^{109, 113}. So enthält jeder, sich bei der Zersetzung bildender Kristallit ein definiertes Verhältnis der beiden Metalle.

Vor allem zur Herstellung von Edelmetall-Zinn-Katalysatoren ist die *kontrollierte Oberflächenreaktion* oder auch *controlled surface reaction (CSR)* einer organischen Metallverbindung (z. B. (n-Butyl)₄Sn) an bereits auf dem Träger fixiertem Metall geeignet^{114, 115}. Die Reduktion des Zinns erfolgt durch am Metall chemisorbierten Wasserstoff. Das zweite Metall wird durch dieses Verfahren nur an Stellen abgeschieden, an denen das erste Metall bereits lokalisiert ist. Neben Zinn ist beispielsweise auch die Präparation von Bimetallkatalysatoren unter Verwendung von Ge, Pb und Sb-organischen Verbindungen beschrieben¹¹⁶. Der Einsatz und die Charakterisierung von mit CSR-Methoden hergestellten PdSn/Al₂O₃-Katalysatoren zur Nitratreduktion wurde insbesondere von MÖNNICH untersucht⁴⁸.

4.2 Wirkungsweise von Edelmetallkatalysatoren

4.2.1 Der geometrische Effekt

Der erste formale Versuch, die aktiven Zentren mit den geometrischen Eigenschaften zu korrelieren, geht auf BALADIN (1929) zurück. Er nahm an, daß zur Adsorption eines Reaktanden eine bestimmte Gruppe von Zentren vorhanden sein muß, deren Geometrie der des Reaktanden entsprechen muß (Prinzip der geometrischen Korrespondenz, Multiplett-Theorie)⁸⁸.

Durch Fortschritte in der Oberflächenphysik sind heute genauere Aussagen über die Struktur der aktiven Zentren möglich. So sind die Oberflächen eines polykristallinen Feststoffes als heterogen anzusehen. Neben voll ausgebildeten niedrig und hoch indizierten Flächen, Kanten und Ecken sind auch Strukturdefekte von unterschiedlicher Art wie Treppen-, Ecken-, Spiral- und Stufenversetzungen und Fehlstellen vorhanden, die als besonders exponierte, energiereiche Lagen gelten. Abbildung 4.2.1 gibt einen Überblick über mögliche Oberflächendefekte kristalliner Festkörper:

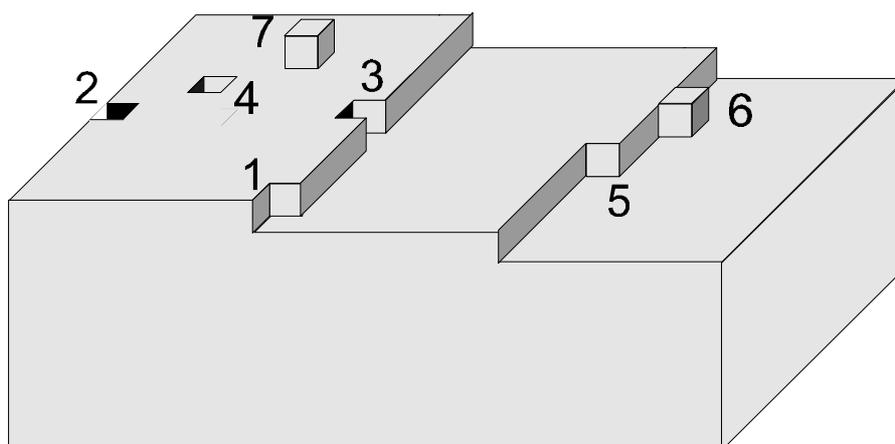


Abbildung 4.2.1: Modell der Oberflächendefekte kristalliner Festkörper (aus⁸⁸)
1: Eckdefekt, 2: Kantendefekt, 3: Fehlstelle in einer Stufe, 4: Fehlstelle in einer Terrasse, 5: ein "Knick", 6: Atom auf einer Stufe, 7: Atom auf einer Terrasse

Reaktionen, deren Geschwindigkeit von der Kristallitgröße der aktiven Komponente abhängt, bezeichnet man als struktursensitive Reaktionen.

Dies ist auf die oben angesprochene Heterogenität der Metallatome an Kristallflächen zurückzuführen, die von der Dispersität abhängt. Als struktursensitive Reaktion gilt beispielsweise die Ethanhydrogenolyse, deren spezifische Aktivität an Ni/Al₂O₃-Katalysatoren mit zunehmender Dispersität ab-, an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren dagegen zunimmt⁹⁰. Beispiele für strukturinsensitive, weitgehend von der Kristallitgröße unabhängige Reaktionen sind die Hydrierungen von Ethen oder Cyclopropan an Pt-Katalysatoren.

4.2.2 Der Ligandeneffekt

Neben geometrischen Faktoren können auch elektronische Eigenschaften der Metalle zur Erklärung von katalytischen Prozessen herangezogen werden^{88, 90}.

Der Grundgedanke ist dabei, daß es durch die Adsorption der Reaktanden zur Verschiebung von Elektronen vom Katalysator zum Adsorbat oder umgekehrt und dadurch zur Bildung reaktionsfähiger adsorbierter Spezies mit ionischem oder radikalischem Charakter kommt.

Kennzeichnend für die Übergangsmetalle sind die unvollständig gefüllten d-Orbitale. So lassen sich die Hydrieraktivitäten der Metalle der VIII. Nebengruppe mit dem Ausmaß an Wechselwirkungen der unvollständig gefüllten d-Niveaus mit delokalisierten Elektronen des Adsorbates deuten.

Darüberhinaus kann auch das Trägermaterial als Elektronenakzeptor oder -donator wirken und die Elektronendichte des aktiven Metalls beeinflussen.

Auch die Wirkung von Bimetallkatalysatoren kann durch die partielle Auffüllung des Elektronenbandes eines Metalls mit Elektronen des zweiten gedeutet werden.

4.2.3 Bimetallkatalysatoren

Bimetallkatalysatoren werden vor allem dann verwendet, wenn mit einfachen Katalysatoren keine ausreichende Selektivität oder Langzeitstabilität erreicht werden kann^{117, 118}. Bei Hydrierungsreaktionen nimmt im allgemeinen die Aktivität des Katalysators durch die Anwesenheit eines inaktiven Zweitmetalls ab⁹⁰.

Große technische Bedeutung haben Bimetallkatalysatoren (PtRh, PtSn und PtIr) insbesondere beim Reformierungsprozeß zur Produktion von Benzinkomponenten mit hoher Oktanzahl, die vor allem aufgrund ihrer besseren Selektivitäten die bis dahin verwendeten Pt-Katalysatoren etwa Mitte der siebziger Jahre ablösten.

Die Wirkungsweise von Bimetallkatalysatoren kann neben der Deutung mit elektronischen Faktoren (Ligandeneffekte) vor allem mit Hilfe von geometrischen Effekten gedeutet werden, da bestimmte Chemisorptionsvorgänge oder katalytische Teilschritte das Vorhandensein eines Ensembles benachbarter Metallatome voraussetzen, welches durch die Anwesenheit einer zweiten Metallkomponente gestört bzw. blockiert wird^{90, 103, 117, 118}.

So kann die hohe Selektivität von PtSn-Reforming-Katalysatoren auf die Blockierung der aktiven Zentren für die unerwünschte Hydrogenolyse der Produkte zurückgeführt

werden. Für diesen, zur Bildung von niedermolekularen Komponenten führenden Spaltprozeß (z. B. $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2 CH_4$) werden größere Ensembles von mehreren Pt-Atomen benötigt. Die Wirkungsweise des Zweitmetalls kann hier also im wesentlichen als "Verdünnungseffekt" beschrieben werden. Die erwünschte Dehydrierung von Cycloalkanen zu Aromaten (z. B. $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3 H_2$) dagegen läuft an kleineren Ensembles ab und wird deshalb durch die Anwesenheit von Zweitmetallen weniger stark beeinflusst¹⁰³.

Bimetallische Katalysatoren können auch Wirksamkeit zeigen, wenn die Metalle nicht mischbar sind. Ein Beispiel sind RuCu-Katalysatoren, bei denen sich Kupfer ebenfalls an der Oberfläche ansammelt und die bulk-Phase im Innern aus reinem Ru besteht ("Cherry-Modell")¹¹⁹.

Der Ensembleeffekt, den ein Zweitmetall speziell durch Anreicherung an der Oberfläche ausüben kann, ist weiterhin stark abhängig von der Kristallitgröße. Mit abnehmender Dispersität nimmt der ausgeübte Effekt bei gleichem Metallverhältnis zu³³.

Die als Ligandeneffekt bezeichneten elektronischen Einflüsse des Zweitmetalls beruhen auf Elektronenübergängen von benachbarten Atomen des Zweitmetalls, die die Besetzungsverhältnisse in den d-Orbitalen und damit die Stärke der Bindung des Adsorbates an das aktive Zentrum verändern können¹²⁰. So konnte gezeigt werden, daß die Abnahme der spezifischen Aktivität der Crotonaldehydhydrierung bei tiefen Temperaturen an PdCr/Al₂O₃-Katalysatoren mit steigendem Cr-Anteil auf einem elektronischen Effekt beruht⁹⁰.

4.3 Edelmetallhydrierkatalysatoren

Hydrierkatalysatoren zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, Wasserstoff zumeist durch Chemisorption zu aktivieren.

Die hohe Aktivität der Metalle der VIII. Nebengruppe in Hydrierreaktionen korrespondiert hierbei mit einer mittleren Stärke der Adsorptionsbindungen der Reaktanden; an Metallen der Gruppen V A und VI A (Ta, Cr, Mo oder W) sind die Adsorptionsbindungen zwischen Metalloberfläche und Reaktand zu stark, um eine ausreichende Beweglichkeit der Adsorbate auf der Oberfläche zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu wird von Metallen der Gruppe I B (Cu, Ag, Au) Wasserstoff kaum chemisorbiert⁸⁸.

Die Metalle der VIII. Nebengruppe unterscheiden sich in ihrer Hydrieraktivität und Selektivität teilweise beträchtlich. So weisen beispielsweise Pt und Pd bei der Hydrierung von 1,3 Butadien zu 1-Buten, trans- und cis-2-Buten und dem unerwünschten Folgeprodukt Butan deutliche Unterschiede hinsichtlich der Produktausbeute auf. Bei Verwendung von Pd als Aktivkomponente sind dabei höhere Ausbeuten der Butene zu erreichen, wohingegen bei Verwendung von Pt hauptsächlich die Reduktion zum Butan erfolgt, was mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen an den beiden Kontakten begründet wird⁹⁰.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung von Aktivitätsunterschieden bei der Hydrierung von Ethylen mit Metallen der VIII. Nebengruppe stellt einen Zusammenhang mit der Elektronendichteverteilung her¹²¹. Die Metall-Wasserstoffbindungen unterscheiden

sich je nach Besetzung der d-Orbitale des Metalls in ihrer Polarität. So wird beispielsweise dem am Pd chemisorbierten Wasserstoff ein wesentlich höherer partieller Hydridcharakter zugesprochen als am Ni, Rh oder Ir, wo der chemisorbierte Wasserstoff als eher positiv polarisiert aufzufassen ist.

Betrachtet man nun in Analogie zur Metallkomplexchemie Olefin- und Alkinhydrierungen als nucleophile, Hydrierungen von Carbonylgruppen dagegen als elektrophile Additionsreaktionen, so sollte die selektive Ethinhydrierung zu Ethen in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen in der folgenden Reihe abnehmen:



Für die Hydrierung von Nitrit fand TACKE folgende Reihenfolge der Aktivität verschiedener Metalle³⁴:



Die Aktivität scheint also mit der Nucleophilie des chemisorbierten Wasserstoffs zuzunehmen und somit mechanistisch eher der Hydrierung einer organischen Doppel- oder Dreifachbindung als der einer Carbonylgruppe zu entsprechen. In Anbetracht der negativen, im wesentlichen an den Sauerstoffatomen lokalisierten Ladung ist dieses Ergebnis überraschend.

4.3.1 Verwendung von Ameisensäure in Hydrierreaktionen und katalytischen Prozessen

4.3.1.1 Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure

Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure sowohl zu Kohlendioxid und Wasserstoff (Dehydrierung oder Dehydrogenierung) als auch zu Wasser und Kohlenmonoxid (Dehydratation oder Dehydratisierung) an Übergangsmetallen ist seit langem bekannt.

Die Adsorption und Zersetzung an Übergangsmetallen wurde in den vierziger bis sechziger Jahren als Modellreaktion zur Untersuchung von Katalysemodellen und unter anderem zur Erstellung von Volcano-Kurven verwendet^{122, 123}.

In den letzten Jahren ist das Chemisorptionsverhalten und die Oberflächenchemie von Ameisensäure Gegenstand zahlreicher, vor allem mechanistischer Untersuchungen gewesen, da die intermediär entstehenden Oberflächen-Formiat- und Formyl-Spezies Schlüsselstellungen in einer Reihe von katalytischen Reaktionen wie der Wasser-Gas-Shift-Reaktion und der Methanolsynthese aus Synthesegas einnehmen. Bei der Methanolsynthese haben sich vor allem Cu-Katalysatoren als effektiv erwiesen^{124, 125}. Zur Herstellung von oxidierten Kohlenwasserstoffprodukten aus Synthesegasen (FISCHER-TROPSCH-Synthesen) sind auch Rh und Pd vielversprechende Katalysatoren¹²⁶.

Die Zersetzung der Ameisensäure an Übergangsmetallen in der Gasphase verläuft dabei typischerweise in zwei Schritten ¹²⁷:

- Die molekulare Säure reagiert mit dem Metall nach verschiedenen Mechanismen unter Bildung einer Oberflächenspezies.
- Die Oberflächenspezies zersetzt sich je nach Metall nach verschiedenen Mechanismen unter Bildung unterschiedlicher Mengen von CO, CO₂, H₂O, H₂ sowie von adsorbiertem Sauer- und Kohlenstoff.

Als Oberflächenspezies wird gewöhnlich adsorbiertes Formiat identifiziert, welches in Analogie zur Komplexchemie als ein- oder zweizähniges Chemisorbat an ein Metallatom oder verbrückend an zwei Oberflächenatome gebunden sein kann (Abbildung 4.3.1). In manchen Untersuchungen werden auch Formyl- und Ameisensäureanhydrid-Spezies als Intermediärprodukte beschrieben.

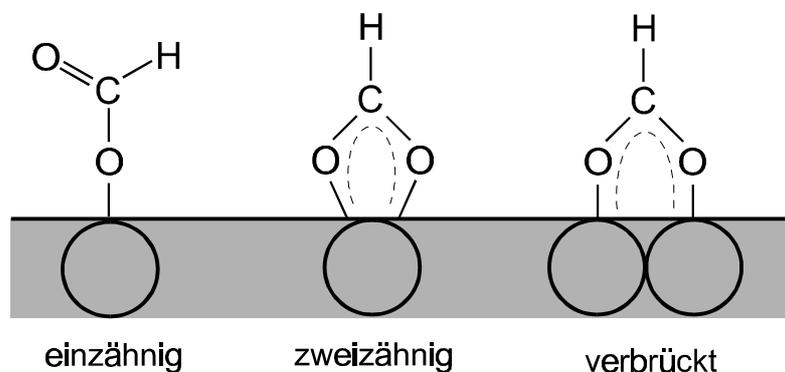


Abbildung 4.3.1: Struktur möglicher Intermediate der katalytischen Ameisensäurezerersetzung ¹²⁷

Die Übergangsmetalle unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihrer Aktivität als auch im Verhältnis der entstehenden Produkte. Sowohl die Formiatbildung als auch ihr Zerfall können über mono- und bimolekulare Mechanismen erfolgen, die Hinweise oder eine Erklärung für das Produktspektrum geben. Eine Übersicht über die Aktivität der Übergangsmetalle bei der katalytischen Ameisensäurezerersetzung und die vorgeschlagenen Zerfallsmechanismen findet sich in ¹²⁹. Eine hohe Aktivität zeigen demnach verschiedene Ni-Kristallflächen sowie Pd(100) und W(100).

Der Einfluß einer zweiten metallischen Komponente auf die katalytische Ameisensäurezerersetzung ist kaum untersucht. An Ni/Cu-Legierungen und Ni/SiO₂-Katalysatoren konnte gezeigt werden, daß sowohl die spezifische Aktivität als auch Selektivität durch die Nickel-Dispersion und durch die Anwesenheit eines Zweitmetalls nicht beeinflusst werden, es handelt sich somit um eine strukturinsensitive Reaktion ¹²⁸.

Bei Untersuchungen an einer an der Oberfläche nur Cu-Atome enthaltenden CuPd-Legierung konnte eine im Vergleich zu isostrukturellem, reinen Kupfer erhöhte Aktivität festgestellt werden, so daß von einem elektronischen Effekt des Palladiums auszugehen ist ^{124, 129}.

Neben der Zersetzung in der Gasphase ist auch die Zersetzung von Alkaliformiaten in wäßriger Lösung an Pd-Katalysatoren beschrieben, die zu quantitativer H₂- und

HCO₃⁻-Bildung führte¹³⁰. Mechanistisch wird analog zur Gasphasenzersetzung die Bildung eines Metallformiates vorgeschlagen, welches durch Übertragung eines Hydrid-Wasserstoffes auf das Pd gebildet wird.

An Palladium-Schwarz wurde beim Ameisensäurezerfall ebenfalls die ausschließliche Bildung von H₂ und CO₂ beobachtet¹³¹.

Die elektrokatalytische Oxidation von Ameisensäure an Edelmetallelektroden ist vor allem in Hinblick auf die Entwicklung von Brennstoffzellen von Interesse, da sie an Pt-Elektroden mit nahezu hundertprozentiger coulombscher Effizienz abläuft^{127, 132}. Im Verlauf der Reaktion kommt es jedoch zu Selbstvergiftungserscheinungen.

Die elektrokatalytische Oxidation läuft dabei wie die katalytische Zersetzung über intermediär gebildetes Oberflächenformiat, welches unter CO₂- und H⁺-Freisetzung oder aber unter Bildung eines die aktiven Zentren vergiftenden Folgeproduktes weiterreagiert.

4.3.1.2 Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel

Da Ameisensäure neben der Säurefunktion auch eine oxidierbare Aldehydfunktion aufweist, ist sie im Gegensatz zu den höheren Homologen ein starkes Reduktionsmittel. In der organischen Synthesechemie ist die Reduktion verschiedener aliphatischer und aromatischer Substrate (Nitroverbindungen, Alkene, Alkine, halogenierte Aromaten) an verschiedenen Palladiumkatalysatoren (z. B. Pd/C) beschrieben^{133, 134, 135, 136}.

Bei der Reduktion von p-Nitrotoluol zu Anilin mit Kaliumformiat an einem Pd/Aktivkohle-Katalysator scheint in Anwesenheit der Nitroverbindung nur die Reduktion, nicht aber die Zersetzung abzulaufen, da kein freier Wasserstoff nachzuweisen ist¹³⁴. Somit ist mechanistisch von einem direkten H-Transfer vom Formiat auf die Nitrogruppe auszugehen. Die Zersetzung des Formiates in Abwesenheit eines reduzierbaren Reaktionspartners ist dagegen etwa zwanzig mal langsamer.

Die katalytische Zersetzung wird als (störende) Nebenreaktion auch bei der Behandlung von radioaktiv belasteten Abwässern beschrieben, die im Zuge ihrer Überführung in eine zur Endlagerung geeignete Form unter anderem auch einer Denitrifizierung unterzogen werden^{137, 138, 139, 140, 141, 142}. Dabei werden die nitrat- und nitrithaltigen Lösungen mit Ameisensäure aufgeköcht. Je nach Reaktionsführung werden im Abbauprozess unterschiedliche Mengen der Stickoxide NO, NO₂ und N₂O freigesetzt. Diese sollen neben HNO₂ beim Abbau autokatalytisch wirken¹³⁸.

Die Anwesenheit von Edelmetallen (z. B. Rh) in der Reaktionslösung kann zur Entwicklung von Kohlendioxid und Wasserstoff durch katalytische Dehydrierung sowie zu einer vollständigen Reduktion von Nitrat zu Ammoniak bzw. Ammonium führen. Diese Reaktion scheint für Nitrit nicht abzulaufen, jedoch scheint dieses je nach Konzentration einen aktivierenden oder inhibierenden Effekt auf die katalytische Zersetzung an Rhodium auszuüben¹³⁷. Die katalytischen Prozesse sind vor allem aufgrund der möglichen Bildung von explosivem Ammoniumnitrat und dem Mehrverbrauch an Ameisensäure durch ihre katalytische Zersetzung unerwünscht

4.4 Oxidation von Alkoholen, Aldehyden und Polyhydroxyverbindungen in wässriger Phase

Alkohole, Aldehyde und Polyhydroxyverbindungen wie z. B. Kohlenhydrate lassen sich in wässriger Phase an Edelmetallkatalysatoren oxidieren.

Da die Reaktionen dabei typischerweise unter milden Reaktionsbedingungen (20°-90°C) mit Luft oder Sauerstoff als billige Oxidationsmittel ohne hohen apparativen Aufwand durchgeführt werden können, sind diese Verfahren auch ökonomisch interessant¹⁴³.

In der Literatur sind u. a. folgende Reaktionen beschrieben:

Aldehyde, Aldosen und geschützte Aldosen

- von D-Glucose zu D-Gluconsäure^{144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156}
- von α -Methyl-D-Glucosid zu 1-O-Methyl- α -D-Glucuronat^{157, 158, 159} sowie von verschiedenen 1-O-Alkyl-D-Glucosiden zu den entsprechenden Glucuronaten¹⁶⁰
- von Glucose-1-Phosphat zu Glucuronsäure-1-Phosphat^{161, 162}
- von 5-Hydroxymethylfurfural zu Furandicarbonsäure^{160, 163, 164, 165, 189}
- von Glyoxal zu Glyoxalsäure¹⁶⁶

Ketosen

- von Fructose zu 2-Keto-D-Gluconsäure und D-threo-hexo-2,5-Diulose¹⁶⁷
- von Sorbose zu 2-Keto-L-Gulonsäure^{78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86} sowie von Diaceton-L-Sorbose zu Diaceton-2-Keto-L-Gulonsäure^{69, 70, 71, 80}

Säuren, Aldonsäuren

- von D-Gluconat zu D-Glucarat^{168, 169} oder zu 2-Keto-Gluconsäure^{170, 171} sowie von weiteren Aldonsäuren zu den entsprechenden 2-Keto-Aldonsäuren
- von Glycerinsäure und Tatronsäure zu den entsprechenden 2-Keto-Säuren¹⁷²

Disaccharide

- von Lactose zu Lactobionsäure sowie zu 2-Keto-Lactobionsäure^{160, 173, 174}
- von Saccharose zu verschiedenen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren^{160, 175} sowie von weiteren verschiedenen Sacchariden selektiv zur Monocarbonsäure¹⁷⁶
- von Iso-Maltulose (Palatinose) zu verschiedenen Mono- und Dicarbonsäuren^{177, 178}

Polysaccharide

- von β -Cyclodextrin zu Polycarboxylaten¹⁶⁰

Alkohole

- von 1-Methoxy-2-Propanol zu Methoxyaceton^{179, 180}
- von 2-Propanol zu Aceton¹⁸¹
- von Ethanol zu Ethanal¹⁸²

- von Glycerin zu Dihydroxyaceton, Glycerinsäure oder Hydroxy-Pyruvat^{183, 184, 185, 186, 187,}

Große technische Bedeutung hat dabei insbesondere die selektive Oxidation von D-Glucose zu D-Gluconsäure. Die in der Entwicklung befindlichen Katalysatoren können mit dem bislang bevorzugten biotechnologischen Verfahren konkurrieren¹⁵². Diese Reaktion wird ferner in der Industrie als Testreaktion für Edelmetall-oxidationskatalysatoren genutzt¹⁴⁴.

Für die Oxidation von Methanol als Modellreaktion nimmt die Aktivität bzw. die Sauerstofftoleranz der Edelmetalle in der folgenden Reihenfolge ab^{164, 188, 189}:



Unter Umständen kann Palladium aufgrund seiner höherern Selektivität z. B. wie bei der Oxidation von Glucose zu D-Gluconsäure geeigneter sein als Pt. Es gibt außerdem Hinweise auf eine höhere Sauerstofftoleranz größerer Pd-Kristallite im Vergleich zu hochdisperssem Pd¹⁸⁹. Zur Oxidation von Ketosen (wie z. B. L-Sorbose) ist Pd allerdings nur wenig geeignet, da diese bei höheren Potentialen bzw. einer höheren Sauerstoffbelegung der Katalysatoroberfläche ablaufen als die Oxidation von Aldosen. Es kommt daher zu einer schnellen, fast vollständigen Deaktivierung des Palladiums.

Bei der Oxidation von Hydroxymethylfurfural (HMF) können auch die sonst wenig oxidationsstabilen Rh-Katalysatoren eingesetzt werden, da die starke Wechselwirkung des HMF mit dem Edelmetall die oxidative Deaktivierung des Katalysators verhindert¹⁸⁹. Es kommt dann jedoch im Gegensatz zur Verwendung von Pt-Katalysatoren zu einer starken Assimilation eines Intermediärproduktes.

Häufig wird eine starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom pH-Wert gefunden. Für die Oxidation von Kohlenhydraten wird aufgrund der Empfindlichkeit der E- und Produkte ein pH-Wert zwischen 7 und 9 vorgeschlagen, bei höheren pH-Werten kommt es verstärkt zu unerwünschten Nebenreaktionen, bei niedrigen pH-Werten sind die Reaktionsgeschwindigkeiten häufig nur gering¹⁴³.

Die Oxidation von einfachen Alkoholen zu Aldehyden oder Carboxylsäuren sowie von Aldehyden zu den entsprechenden Carboxylsäuren verläuft meist mit hoher Selektivität (90-99%) und hoher Aktivität¹⁴³.

Im Fall von polyfunktionellen Alkoholen wie z. B. Kohlenhydraten, bei denen sich die einzelnen Gruppen in ihrer Reaktivität nur sehr wenig unterscheiden, ist die gezielte Oxidation z. T. mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen können von diesen Gruppen einzelne oder mehrere gleichzeitig oxidiert werden. Die oxidierbaren Gruppen von Kohlenhydraten sind in Tabelle 4.4.1, die dabei entstehenden Produkte sind in Tabelle 4.4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.4.1: Oxidierbare Gruppen von Kohlenhydraten

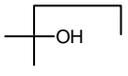
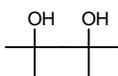
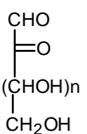
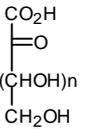
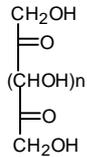
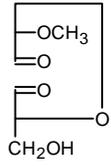
				
Aldehydgruppe	tert. Alkohol	sek. Alkohol	prim. Alkohol	Diol

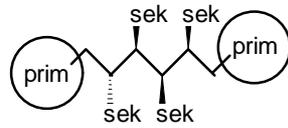
Tabelle 4.4.2: Oxidationsprodukte von Kohlenhydraten

			
Aldonsäure	Zuckersäure	Uronsäure	Dialdose
			
Aldoketose (Oson)	Ketocarbonsäure	Diketose	Dialdehyd

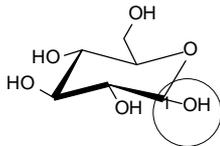
Grundlegende Arbeiten zur Selektivitätssteuerung von edelmetallkatalysierten Oxidationsreaktionen in wässriger Lösung wurden zunächst von HEYNS an Platin-Kontakten erarbeitet und sind in Form von Selektivitätsregeln in Tabelle 4.4.3 zusammengefasst^{190, 191, 192, 193}.

Neben den angeführten strukturellen Eigenschaften der Edukte spielen jedoch auch die Reaktionsbedingungen sowie vor allem der eingesetzte Katalysator (aktives Metall, inaktives Metall (Promotoren wie z. B. Bi oder Pb, Trägermaterial) eine wichtige Rolle. So wird die Selektivität der Glycerin-Oxidation zu Dihydroxyaceton an Pt-Katalysatoren durch Promotion mit Bi von 10% auf 80% gesteigert¹⁸³. Auch bei der Oxidation von Aldonsäuren wie Gluconsäure konnte durch den Einsatz von PtBi- und PtPb-Katalysatoren eine bevorzugte Oxidation am sekundären Alkohol in der C-2-Position induziert werden, wohingegen mit monometallischen Pt-Katalysatoren eine den HEYNS-Regeln (s. a. Tabelle 4.4.3) entsprechende Oxidation an der endständigen primären Hydroxylgruppe am C-6 erfolgte^{170, 171}.

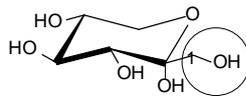
Für die Oxidation in C-2-Position wird u. a. eine Aktivierung der C-2-Hydroxylgruppe durch eine Chelatkomplexbildung der Carboxylgruppe und der C-2-Hydroxylgruppe mit den Promotoratomen auf der Metalloberfläche diskutiert¹⁷¹.

Tabelle 4.4.3: Selektivitätsregeln von HEYNS (aus¹⁷⁷)

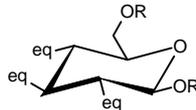
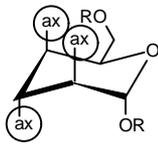
offenkettige Verbindungen



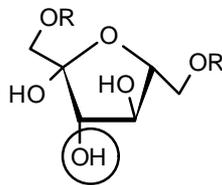
Aldopyranosen



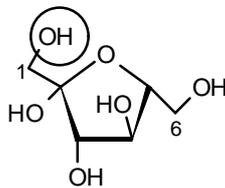
Ketopyranosen



Sechsringe: Cyclohexan – bzw. Tetrahydropyranstruktur



Fünfringe



Ketosen

In offenkettigen Verbindungen werden primäre Hydroxylgruppen bevorzugt vor sekundären oxidiert. In neutraler bis schwach saurer Lösung werden Aldehyde, in schwach alkalischer Lösung Carbonsäuren gebildet. Sind zwei primäre Hydroxylgruppen vorhanden, so können beide oxidiert werden.

Bei Aldopyranosen wird die Hydroxylgruppe bzw. Diolgruppe am C-1, bei Ketopyranosen die primäre Hydroxylgruppe am C-1 bevorzugt angegriffen, sofern sie nicht blockiert ist. In der Reaktivität folgt dann bei Aldopyranosen die primäre Hydroxylgruppe am C-6.

In Sechsringen mit Cyclohexan- oder Tetrahydropyranerüst werden axiale Hydroxylgruppen bevorzugt vor äquatorialen oxidiert. Sind mehrere sterisch gleichwertige, bevorzugte Hydroxylgruppen an den Sechsring gebunden, wird nur eine davon oxidiert.

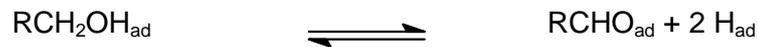
In Fünfringen mit Tetrahydrofuranerüst wird zunächst ebenfalls nur eine Hydroxylgruppe im Ring oxidiert. Eine weitere Oxidation unter Ringöffnung ist bei bestimmten konformativen Voraussetzungen möglich. Ist eine exocyclische primäre Hydroxylgruppe vorhanden, so wird sie gleichzeitig mit der bevorzugten sekundären Hydroxylgruppe angegriffen.

Bei Ketosen soll die primäre Hydroxylgruppe am C-1 durch die benachbarte Keto-Gruppe bzw. das Anomeriezentrum derart aktiviert sein, daß sie sich ebenso leicht oxidieren läßt wie eine Aldehydgruppe bei Aldosen. In jedem Falle ist sie viel leichter angreifbar als die primäre Hydroxylgruppe am C-6.

Mechanistisch verläuft die Oxidation von Alkoholen an Platinmetallen als oxidative Dehydrogenierung.

Tabelle 4.4.4: Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung¹⁴³

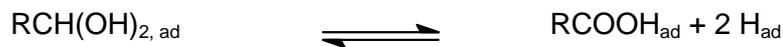
Dehydrogenierung des adsorbierten Alkohols



Hydratation des Aldehydes



Dehydrogenierung des geminalen Glykols bzw. des Acetals



Produktdeprotonierung und Desorption



Sauerstoffadsorption



Oxidation des adsorbierten Wasserstoffes



Gesamtreaktionsgleichung



Die Gesamtreaktion ist nicht reversibel und läuft an metallischen Me^0 -Oberflächen-Spezies ab.

Die Oxidation des intermediär gebildeten Aldehydes läuft über die Dehydrogenierung seiner hydratisierten Glykol-Form. Liegt das Glykol-Aldehyd-Gleichgewicht weitgehend auf der Aldehyd-Seite (z. B. im Falle des Zimtaldehydes Ph-CH=CHCHO), so werden hohe intermediäre Aldehyd-Konzentrationen gefunden bzw. wird das Aldehyd mit einer hohen Selektivität gebildet, da die direkte Aldehyd-Oxidation erst bei höherer Sauerstoff-Beladung der Katalysatoroberfläche abläuft.

Die als Modellreaktion durchgeführte Oxidation von α -Methyl-D-Glucosid zu 1-O-Methyl- α -D-Glucuronat kann reaktionskinetisch mit einem LANGMUIR-HINSHAW-ANSATZ mit zwei Parallelreaktionswegen beschrieben werden.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist demnach die Reaktion zwischen chemisorbiertem Sauerstoff und dem adsorbierten α -Methyl-D-Glucosid bei niedrigen pH-Werten bzw. dem entsprechenden korrespondierenden Anion bei hohen pH-Werten^{157, 158, 159}.

Dem technischen Einsatz von Edelmetallkatalysatoren in der Oxidationskatalyse steht neben bisweilen zu niedrigen Selektivitäten vor allem das bislang noch nicht

vollständig geklärte Problem der Katalysatordeaktivierung entgegen. Dafür wird im wesentlichen folgende Wirkungskette verantwortlich gemacht¹⁴³:

- *chemische Vergiftung* oder *Selbstvergiftung* durch während der Reaktion gebildete und stark adsorbierende Neben- oder Hauptprodukte. Diese können katalytisch oder auch durch nicht katalysierte Reaktionen in Lösung gebildet werden. Dabei kann es schon bei nur minimalem Umsatz zu einer Deaktivierung des Katalysators kommen.
- *Überoxidation* der Edelmetalloberfläche, Abnahme der Anzahl der aktiven M^0 -Spezies
- *Korrosion* oder *Restrukturierung* der Oberfläche, Ablösung des Metalls

Die Wirkungskette besteht demnach darin, daß eine teilweise vergiftete Metalloberfläche aufgrund des Anstieges des elektrochemischen Potentials schneller oxidiert wird und es dann zu einer bevorzugten bzw. beschleunigten Ablösung des Metalls kommt.

Die für die *Selbstvergiftung* verantwortlich gemachten Oberflächenspezies werden generell in O-Typ-Spezies wie CO sowie CH-Spezies unterteilt.

Während erstere nur oxidativ entfernt werden können, können letztere reduktiv entfernt werden und werden nur aus Substanzen gebildet, die mehr als ein C-Atom enthalten.

Zudem kann es zu einer starken Adsorption von während der Reaktion gebildeten Produkten kommen (*chemische Vergiftung*). Insbesondere Carboxylsäuren adsorbieren stark an Metalloberflächen, dieser Effekt nimmt mit steigendem pH-Wert jedoch ab. Daneben spielen auch zunächst aus Aldol-Dimerisierung von Aldehyden gebildete hochmolekulare Substanzen eine Rolle.

Eine Reaktivierung eines derart vergifteten Katalysators kann auch durch ein gründliches Waschen des Katalysators meist nur teilweise erreicht werden, es wird deshalb auch eine oxidative und reduktive Behandlung des Katalysators in der Gasphase bei erhöhter Temperatur vorgeschlagen¹⁴³.

Die *Überoxidation* des Katalysators bezeichnet die Überführung von aktiven Me^0 - in inaktive Me^{n+} -Zentren durch ein Überangebot an Sauerstoff während der Reaktion. Eine Belegung der Katalysatoroberfläche mit adsorbierten Spezies begünstigt dabei die Oxidation des Metalls. Durch eine Limitierung des Oxidationsmittels (in der Regel Sauerstoff) bzw. durch die Durchführung der Reaktion unter stofftransportlimitierten Bedingungen bezüglich des Sauerstoffeintrages kann die Überoxidation verhindert werden. Ein ausschließlich durch Überoxidation deaktivierter Katalysator kann durch eine reduktive Behandlung vollständig regeneriert werden.

Die Blockierung aktiver Zentren und ihre Oxidation können als reversible Deaktivierungserscheinungen bezeichnet werden.

Dagegen ist die Ablösung des Metalls bzw. der Metalle durch *Korrosion* eine irreversible Deaktivierung des Katalysators und somit das Hauptproblem bei einer industriell-technischen Nutzung von Edelmetallkatalysatoren. Wie oben angeführt, besteht jedoch ein kausaler Zusammenhang zwischen der Vergiftung des Katalysators, der nachfolgenden Oxidation der aktiven Zentren und der Ablösung

des Metalls. Die Anwesenheit bzw. Bildung chelatisierender und komplexierender Reaktanden kann zudem die Ablösung begünstigen. Bei Verwendung bi- oder trimetallischer Katalysatoren (z. B. Bi- oder Pb-promotierte Edelmetallkatalysatoren) wird in der Regel zunächst das unedlere Metall bevorzugt und zum Teil fast vollständig abgelöst.

Da als primäre Ursache der irreversiblen Katalysatordeaktivierung die chemische Vergiftung angesehen wird, wird insbesondere durch den Einsatz von promotierten Katalysatoren die Bildung entsprechender Katalysatorgifte zu unterdrücken versucht. Der Einsatz von Edelmetallkatalysatoren auf Basis von sterisch stabilisierten Nanopartikeln, die aufgrund ihrer Schutzhülle einer Vergiftung, einer Oxidation oder einer Ablösung des Metalls entgegenwirken können, wurde bislang nur im Ansatz von SCHULZE-TILLING untersucht, der tensidstabilisierte PtPd-Bimetallkolloide auf mit Bi imprägnierter Aktivkohle trugerte und zur Glucoseoxidation einsetzte¹⁴⁴.

Hier konnte im Vergleich zu einem kommerziellen, herkömmlichen Pt-Pd-Bi/C-Katalysator eine verbesserte Langzeitstabilität im wiederholten Batch-Einsatz festgestellt werden. Eine Ablösung des Metalls/der Metalle wurde jedoch sowohl für den herkömmlichen Trägerkatalysator als auch für den geträgerten kolloidalen Katalysator gefunden. Zudem konnte mittels TEM-Aufnahmen eine Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers festgestellt werden.

Über den Einsatz von polymerstabilisierten Nanopartikeln unter dieser Zielsetzung ist nach meinem Kenntnisstand noch nicht berichtet worden. Aufgrund der hohen Affinität der zur Stabilisierung eingesetzten Polymere zum Metall wäre hier jedoch eine weitgehende Inhibierung der Metallkorrosion denkbar (s. a. Abschnitt 5.1.3.2).

Eine deutliche Verbesserung der Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität kann vielfach durch den Einsatz von Bi- oder Trimetallkatalysatoren erreicht werden. Dabei werden die Platinmetalle meist mit Schwermetallen wie Bi oder Pb modifiziert, es werden aber auch Cd, Co, Ce, Sn, Se, Ag, Au, Ru, Te und Sb vorgeschlagen¹⁴³.

Die Struktur promotierter Katalysatoren richtet sich u. a. nach dem Herstellungsverfahren. Die größte Wechselwirkung zwischen Promotor und Edelmetall ist zu erwarten, wenn es gelingt, einzelne sogenannte Adatome des Promotors auf den Edelmetallflächen abzuscheiden. Dies gelingt u. a. durch eine Abscheidung bei Unterpotentialen, also bei höheren Potentialen als das eigentlich zur Abscheidung benötigte NERNST-Potential (underpotential deposition, UPD)¹⁴³.

So hergestellte Katalysatoren sind vor allem für mechanistische Studien interessant. Auch herkömmliche, mittels Cofällung präparierte Pt-Pd-Bi-Trimetallkatalysatoren zeigen eine exzellente Selektivität in der D-Glucoseoxidation^{153, 154}, sind aber nur schwer mechanistisch zu charakterisieren¹⁴³. Auch durch Zugabe einer Bi-Salzlösung zum in der Reaktionslösung vorgelegten Pd/C-Katalysator konnte ein über mehrere, allerdings unter Stofftransportlimitierung durchgeführte Einsätze stabiler und hochselektiver Katalysator zur Glucoseoxidation hergestellt werden, an dem keinerlei Metallablösung festgestellt werden konnte¹⁴⁸.

Die Wirkungsweise der Promotoren ist noch nicht vollständig aufgeklärt.

Folgende Interpretationen werden vorgeschlagen ¹⁴³:

- Die *geometrische Blockierung* eines Teils der Edelmetalloberfläche (Ensemble-Effekt) führt zu einer Unterdrückung der Bildung und/oder Anlagerung der Katalysatorgifte. Es ist u. a. aus elektrokatalytischen Untersuchungen bekannt, daß die Bildung vergiftender Spezies durch C-C-Bindungsspaltung an größeren aktiven Zentren verläuft als die Zielreaktion.
Gegen dieses Konzept spricht jedoch, daß nicht alle zur Promotion eingesetzten Metalle den gewünschten Effekt induzieren.
- Durch die Anwesenheit der Promotoren werden *bifunktionelle Katalysatoren* gebildet. Die Promotoren beschleunigen dabei die Oxidation der Reaktanden oder der Katalysatorgifte durch eine erleichterte Adsorption der OH_{ad}-Radikale und bilden somit neben den funktionellen Stellen des Edelmetalls neue aktive Zentren.
- Die ionischen Promotor-Oberflächenspezies bilden *Komplexe mit dem Reaktanden* und erleichtern dadurch die H-Abstraktion.
- Die Anwesenheit des Promotors bewirkt eine *Verbesserung der Korrosionsstabilität* des Edelmetalls.
- Durch die bevorzugte Wechselwirkung des Sauerstoffes mit den Promotoren wird das Edelmetall gegen die *unerwünschte Überoxidation geschützt* ¹⁴⁸.
- Die Anwesenheit verschiedener Promotorenpaare (z. B. Bi und Se sowie Bi oder Pb und Cd) soll bei einigen Reaktionen zu *synergistischen Effekten* führen, kann aber nicht als generelles Phänomen betrachtet werden.
- Die Promotoren wirken als *Redoxpaar* und erleichtern so die Oxidation der Reaktanden oder der Katalysatorgifte.
- Die Anwesenheit der Promotoren *verändert die Adsorptionseigenschaften* der Platinmetalle und induziert eine stärkere Adsorption von OH_{ad}.
- Durch den Promotor wird die *H-Sorption unterdrückt*.

Die Modellvorstellungen beruhen auf vielfältigen Untersuchungen der Reaktionskinetik und des Zustands des Katalysators sowie auf Ergebnissen von elektrochemischen Untersuchungsmethoden. Allgemeine Aussagen über den Wirkungsmechanismus können offensichtlich nur schwer getroffen werden, da beobachtbare Zusammenhänge nicht nur substratspezifisch sind, sondern auch von den Reaktionsbedingungen (Katalysatorpotential) und vom Umsatz abhängen.

Als Hauptproblem bei der edelmetallkatalysierten Oxidation von Alkoholen und Polyhydroxyverbindungen in wäßriger Phase muß die häufig mangelhafte Langzeitstabilität der eingesetzten Katalysatoren betrachtet werden ¹⁴³.

5 Kolloide und Nanopartikel

5.1 Eigenschaften und Stabilisierung

5.1.1 Klassifizierung des kolloidalen Zustandes

Kolloide sind Stoffe, die in charakteristischer Art fein verteilt sind.

Heute bezeichnet man als Kolloide solche dispersen Systeme, in denen die fein verteilten Teilchen eine charakteristische Größe im Bereich zwischen 1 nm und etwa 500 nm haben oder bei denen eigenschaftsbestimmende Strukturelemente in diesem Größenbereich auftreten. Diese strukturbestimmenden Eigenschaften wie z. B. eine große Anzahl der Oberflächenatome oder bestimmte elektronische Eigenschaften können sich deutlich von denen von Molekülen oder Atomen, die dem Kolloidteilchen zugrunde liegen, aber auch von denen der entsprechenden Festkörper unterscheiden. Der kolloidale Zustand wird daher manchmal auch als der "vierte Aggregatzustand" bezeichnet und stellt gewissermaßen den Übergang von homogenen zu heterogenen Systemen dar¹⁹⁴.

Tabelle 5.1.1 veranschaulicht die Abgrenzung der Dimensionen.

Tabelle 5.1.1: Abgrenzung der Dimensionen des kolloiddispersen Zustandes von denen kleinerer Moleküle und grober Diskontinuitäten (aus¹⁹⁴)

Gebiet definierter Größenordnungen	Heterogene Systeme, grobe Diskontinuitäten		Kolloide: 1 nm – 500 nm			Homogene Systeme kleine Moleküle, Ionen		
Beispiel	Makroemulsionen, Dispersionen		Metallsole, Biokolloide, Mizellen, Mikroemulsionen			Wasser, Benzin		
optischer Auflösungs- bereich	Lupe	Mikroskop	Ultra- mikroskop	Elektronen- mikroskop				
cm	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
	1 mm	100 µm	1 µm	100 nm	10 nm	10 ⁻⁶	1 nm	1 Å

Nach einem Vorschlag von STAUDINGER unterscheidet man¹⁹⁴:

- Dispersionskolloide
- Molekülkolloide
- Assoziationskolloide sowie Biokolloide

Diese Einteilung ist im wesentlichen auf thermodynamische und strukturelle Überlegungen zurückzuführen.

Metallkolloide, die Gegenstand dieser Arbeit sind, gehören zu den *Dispersionskolloiden*. Es handelt sich bei ihnen um hydrophobe Kolloide. Diese bestehen aus einem Dispersionsmittel und einer dispersen Phase, die sich zunächst in einem

thermodynamisch instabilen Zustand befinden. Durch Stabilisierung mit einem geeigneten Reagens, wie z. B. durch den Zusatz von Polymeren, werden sie in einen metastabilen Zustand überführt. Sie sind überwiegend polydispers bzw. polyform. Im wesentlichen stellen solche Dispersionskolloide also nur eine spezielle Zerteilungsform der Materie dar.

Molekülkolloide stellen thermodynamisch stabile, hydrophile Systeme dar, die beispielsweise als makromolekulare Lösung existieren. Makromolekulare Lösungen können ebenfalls polydispers sein.

Assoziationskolloide (Mizellkolloide) sind ebenfalls thermodynamisch stabile, hydrophile Systeme. Durch spontan und reversibel verlaufende Zusammenlagerung (Aggregation) von Tensideinzelmolekülen zu Aggregaten in polaren und apolaren Dispersionsmedien entstehen sogenannte Mizellen mit kolloidalen Dimensionen. Auch *Biokolloide* beruhen auf dem Prinzip der Selbstorganisation. Die Assoziate bilden sich spontan in Form eines dynamischen und thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den Einzelmolekülen und den Mizellen relativ abrupt bei einer definierten Konzentration, der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration. Auf die Gestalt und Größe der Mizellen sowie auf die Dispersität und Assoziationszahl nehmen eine Reihe verschiedener Faktoren wie chemischer Aufbau, Konzentration und Ladungszustand der Tenside, die Polarität des Dispersionsmittels, der Elektrolytgehalt und die Temperatur Einfluß. Insbesondere dielektrische Relaxationsuntersuchungen ergeben, daß die Mizellbildung ein dynamischer und stufenweiser Prozeß ist.

5.1.2 Herstellung und Charakterisierung von Metallkolloiden

Prinzipiell existieren zwei grundsätzliche Ansätze zur Herstellung von Metall-Dispersionskolloiden⁶⁴:

- Bei Dispersionsmethoden erfolgt eine Verkleinerung makro- bzw. mikroskopischer Objekte auf kolloidale Abmessungen z. B. in Kolloidmühlen oder durch Gleichstromzerstäubung.
- Bei Kondensationsmethoden erfolgt eine Aggregation atomarer bzw. kleinmolekularer Objekte auf kolloidale Abmessungen. Dies kann zum einen durch chemische Aggregation, zum anderen aber auch durch Kondensation beim Auftreffen auf eine Oberfläche erfolgen.

Bei beiden Methoden muß die "Kolloidisierung" durch geeignete Maßnahmen rechtzeitig zum Stillstand gebracht werden, damit die Teilchen die gewünschte Größe erhalten. Dabei ist zumeist auch eine einheitliche Partikelgrößenverteilung wünschenswert.

Dies kann durch Reduktion von Metallverbindungen in Lösung realisiert werden. Bei diesem Verfahren läßt sich im Vergleich zu Dispersionsmethoden durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen die durchschnittliche Teilchengröße in bestimmten Grenzen recht einfach variieren. Sie ist in der Praxis deshalb die gebräuchlichere Methode.

Unter Verwendung eines zweiten Metalls kann man außerdem bimetallische Kolloide erzeugen. Diese bimetallischen Kolloide können in zwei Klassen eingeteilt werden:

- Legierungsartige Kolloide werden durch Coreduktion von zwei Metallsalzen in Lösung gewonnen. Beispiele hierfür sind insbesondere für Kombinationen aus katalytisch aktiven Edelmetallen (Pd, Pt, Cu, Au, Ag, Rh) ausgesprochen vielfältig.
- Schichtweise aufgebaute Kolloide, in denen die Kolloidpartikel der einen Metallsorte von einem zweiten Metall umschlossen sind wie z. B. gemischte Gold-Silber-Kolloide oder Gold-Palladium-Kolloide können durch Anwendung der Keim-Wachstums-Methode hergestellt werden.

Da Dispersionkolloide in ihrem Dispersionsmittel instabil sind, muß in der Regel eine Stabilisierung erfolgen. Auf die dabei relevanten Wirkungsmechanismen wird in Abschnitt 5.1.3 eingegangen.

5.1.3 Stabilisierung des kolloidalen Zustandes

Ungeschützte Dispersionskolloide sind zunächst thermodynamisch instabil und deshalb Stabilisierungsprozessen wie Alterung oder Koagulation unterworfen.

Als Alterung wird der natürliche, spontan und langsam ablaufende Prozeß des Zerfalls einer kolloidalen Dispersion bezeichnet, er ist der zu einer Dispergierung inverse Prozeß und verläuft über den molekular gelösten Zustand. Durch Alterungsprozesse gelangt man zu grobdispersen Systemen.

Die Geschwindigkeit ist dabei von der Löslichkeit der makroskopischen Phase, der Grenzflächenspannung, den Radien der kolloidalen Teilchen und ihrer Verteilung und dem Diffusionskoeffizienten abhängig und wird durch Temperaturerhöhung und Elektrolytzusatz beschleunigt.

Unter Koagulation oder Agglomeration versteht man die Bildung größerer Teilchen durch Zusammenlagerung kleinerer Teilchen, ohne daß ein thermodynamisch stabiler Zustand erreicht wird. Der reversible Vorgang wird als Peptisation bezeichnet. Zu einem thermodynamisch stabilen Zustand kommt es jedoch erst dann, wenn die Koagulation durch Rekristallisation bzw. Sinterung irreversibel wird, also eine Alterung auftritt.

Da die Koagulationsgeschwindigkeit proportional zur Stoßzahl zwischen den Teilchen ist, wird sie durch Temperaturerhöhung, Rühren und Ultraschalleinwirkung gefördert. In wäßrigen Solen spielen auch anwesende Elektrolyte eine große Rolle für die Stabilität, wobei die Art des Elektrolyten, seine Wertigkeit und seine Konzentration entscheidend sind.

5.1.3.1 Elektrostatische Stabilisierung

Dispersionskolloide tragen Oberflächenladungen, die zwischen den kolloidalen Teilchen abstoßend wirken und dadurch eine begrenzte Stabilität der Dispersion gewährleisten. Man spricht in diesem Fall von der *elektrostatischen Stabilisierung* kolloidaler Teilchen durch die Existenz einer elektrochemischen Doppelschicht.

Neben diesen abstoßenden Kräften wirken zwischen den kolloidalen Teilchen aber auch anziehende VAN DER WAALS-Kräfte mit nur kurzer Reichweite.

Die Stabilität solcher Systeme wird also durch das Wechselspiel dieser interpartikulären Wechselwirkungen bestimmt und wird theoretisch durch die *DLVO-Theorie* (nach DERJAGIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK) in Form von *Potential-Abstandsfunktionen* beschrieben^{64, 194}.

Durch die Reduzierung des Oberflächenpotentials oder eine Komprimierung der elektrischen Doppelschicht zum Beispiel durch Erhöhung der Konzentration an gegengeladenen Ionen nehmen die stabilisierend wirkenden abstoßenden elektrostatischen Kräfte ab. Gegebenenfalls überwiegen dann die anziehenden VAN DER WAALS-Kräfte, es kommt zur Koagulation. Elektrostatisch stabilisierte kolloidale Systeme sind demzufolge sehr empfindlich gegenüber und stark abhängig von der Anwesenheit anderen gelöster Stoffe, ihre Stabilität ist zudem stark konzentrations- und temperaturabhängig.

5.1.3.2 Sterische Stabilisierung

Durch Zusatz von geeigneten adsorbierbaren, amphiphilen Substanzen können Dispersionskolloide stabilisiert werden. Man spricht dann von *Dispersionsstabilisierung* oder *sterischer Stabilisierung*^{194, 195}.

Diese Schutzwirkung von Tensiden und von makromolekularen Substanzen wurde erstmals von ZSIGMONDI durch die Goldzahl definiert. Sie entspricht der Konzentration der stabilisierenden Substanz, welche den Umschlag eines hochroten Goldsols nach violett unter bestimmten, definierten Bedingungen verhindert. Analog lassen sich auch andere Schutzzahlen definieren¹⁹⁶. Diese verhalten sich für einige kolloidale Systeme synchron, für andere dagegen nicht, da die stabilisierende Funktion dieser Zustände natürlich auch systemabhängig ist.

Mechanistisch kann man sich den Stabilisierungsmechanismus als eine Anlagerung von amphiphilen Molekülen wie Tensiden oder Polymeren mit entsprechender Funktionalität an der Grenzschicht hydrophobes Metall/hydrophiles Dispersionsmittel vorstellen. Durch die entsprechende Anreicherung bzw. Anlagerung erfolgt die Ausbildung einer *sterischen Barriere*^{195, 197}. Die Annäherung zweier Kolloidteilchen bis auf einen Abstand, bei dem anziehende VAN DER WAALS-Kräfte wirksam werden und eine Koagulation der Kolloide erfolgt, ist somit erschwert bzw. nicht möglich. Sterisch große Stabilisatoren wie z. B. Hochpolymere stellen u. a. auch aus diesem Grund die wirksamsten Stabilisatoren dar.

Die sterische Wechselwirkung kann in folgende Teilprozesse aufgegliedert werden¹⁹⁴:

- gegenseitige Durchdringung der Adsorptionsschichten
- Stauchung der Moleküle in der Schicht
- Desorption der Schichten

Mit Polymeren als Stabilisatoren verläuft die Adsorption in vielen Fällen irreversibel und als Mehrpunktadsorption.

Bei der Adsorption von Polymeren kommt es je nach System zur Ausbildung von typischen Segmenten, die als *Trains*, *Loops* und *Tails* bezeichnet werden¹⁹⁸.

Die Anzahl bzw. Verteilung dieser Segmente bestimmt die Polymerdichte in der unmittelbaren Umgebung des Metallteilchens, den Bedeckungsgrad der Oberfläche und die absolute Größe und Gestalt eines sterisch stabilisierten Kolloidteilchens.

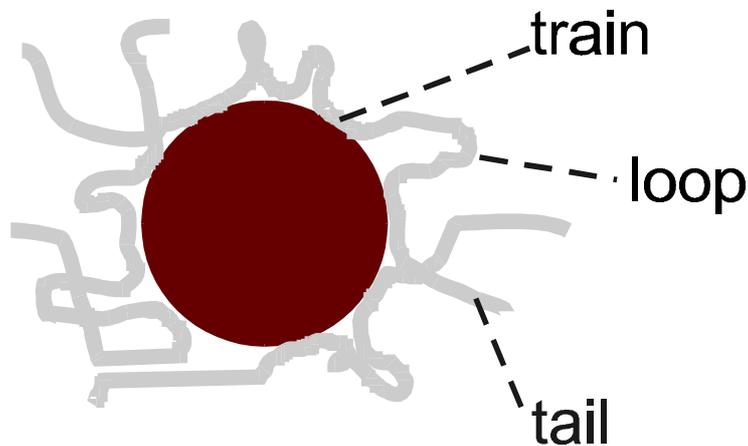


Abbildung 5.1.1: Schema der Polymerstabilisierung eines Nanometallteilchens

So ist auch denkbar, daß je nach Konzentrationsverhältnis ein Polymermolekül an der Stabilisierung mehrerer Teilchen beteiligt ist und diese über das Polymer verbrückt sind. In diesem Fall kann es zu einer Ausflockung kommen (Überbrückungsflockung).

Im Gegensatz zu niedermolekularen Tensiden können Makromoleküle durchaus auf sehr unterschiedliche Weise adsorbiert werden. Da zudem eine sehr große Anzahl adsorptionsfähiger Gruppen vorhanden ist, können eine Vielzahl von Kontakten und Wechselwirkungen mit der eigentlichen kolloidalen Oberfläche ausgebildet werden, demzufolge ist auch eine Vielzahl von Adsorptionskonformationen möglich.

Grundsätzlich weist der sterische Stabilisierungsmechanismus Vorteile gegenüber einer elektrostatischen Stabilisierung auf¹⁹⁵. Die oben beschriebene starke Abhängigkeit der Stabilität elektrostatisch stabilisierter Kolloide von der Elektrolytkonzentration wird in der Regel bei sterisch stabilisierten Solen nicht gefunden, da die Dimensionen bzw. die räumliche Anordnung der Polymermoleküle nicht sehr stark von der Elektrolytkonzentration abhängt.

Die Reversibilität einer z. B. durch Konzentrationserhöhung bis hin zur Trocknung oder durch Fällung herbeigeführten Koagulation ist bei sterischer Stabilisierung gemeinhin gegeben, wohingegen elektrostatisch stabilisierte Kolloide häufig nicht wieder peptisiert werden können.

Im Gegensatz zu der DLVO-Theorie der Stabilität von Dispersionskolloiden durch elektrostatische Stabilisierung, gibt es noch keine geschlossene Theorie über die sterische Stabilisierung von Dispersionskolloiden, jedoch verschiedene Ansätze (z. B. von NAPPER), die häufig auf der FLORY-HUGGINS-Theorie beruhen, welche die Thermodynamik von Polymerlösungen beschreibt^{194, 195}.

Für Polymerlösungen gibt es bestimmte Zustände, bei denen sich diese wie pseudoideale Lösungen verhalten. Entropische Energieanteile und enthalpische Lösungswärmen und somit anziehende und abstoßende Kräfte zwischen den Polymerketten heben sich dann auf. Diese Zustände werden als Theta-Zustände (Theta-Temperatur, Theta-Druck und Theta-Konzentration) bezeichnet. Sie charakterisieren gleichfalls den Übergang von einem einphasigen zu einem zweiphasigen System.

Eine wirkungsvolle sterische Stabilisierung von Kolloiden setzt abstoßende Kräfte zwischen den adsorbierenden Polymermolekülen voraus. In vielen Fällen kann deshalb als allgemeine Regel gelten, daß die Koagulationsbedingungen eines mit einem Schutzpolymer sterisch stabilisierten Kolloids mit dem Theta-Zustand des Polymers übereinstimmen, zumindest dann, wenn es sich um Hochpolymere handelt, die die Oberfläche eines Kolloides zu einem großen Anteil bedecken^{195, 199}.

Somit ist die Stabilität von sterisch stabilisierten Solen unter diesen Voraussetzungen vor allem von der Löslichkeit des Polymers unter den gegebenen Herstellungs- und Reaktionsbedingungen abhängig. Hierbei ist nochmals hinzuzufügen, daß es sich dabei um eine thermodynamische Stabilität handelt:

Bei geeigneter Auswahl des Polymers und des Lösungs- bzw. Dispersionsmittels sind sterisch stabilisierte kolloidale Sole thermodynamisch stabil.

Eine verringerte Stabilität und somit eine Ausnahme von dieser allgemeinen Regel besteht u. a. dann, wenn

- das stabilisierende Polymer nur schwach am Kolloid adsorbiert ist
- das stabilisierende Polymer ein nicht genügend hohes Molekulargewicht aufweist und die sterische Barriere somit nur räumlich "dünn" ist
- wenn insbesondere relativ zur sterischen Schutzschicht große Partikel vorliegen, da bei diesen die attraktiven LONDON-Wechselwirkungen größer sind.

Da im allgemeinen beim Einsatz von polymerstabilisierten Edelmetallnanosolen in der Katalyse unter Herstellungs- und Reaktionsbedingungen gearbeitet wird, die signifikant oberhalb der kritischen Theta-Bedingungen für die reinen Polymerlösungen liegen, ist bei der Stabilität der Sole letztlich entscheidend, ob die Stärke der Wechselwirkung zwischen Metall und Polymer ausreichend hoch ist, um einen ausreichenden Bedeckungsgrad der Oberfläche der Metallkolloide sowie eine genügende räumliche Ausdehnung der sterischen Barriere zu erreichen. Hierbei dürfte die Anzahl der bei der Stabilisierung beteiligten Polymermoleküle sowie ihre Verteilung in Tails, Loops und Trains von entscheidender Bedeutung sein.

Die Adsorption von Polymeren am Kolloidteilchen kann dabei über kovalente oder physikalische Anlagerung erfolgen. Als Maß für die Stärke dieser Wechselwirkungen können wiederum die schon oben angeführten experimentell ermittelten Schutzwerte angeführt werden. Welche Faktoren jedoch ihre Eignung ausmachen, ist nicht bekannt.

5.2 Kolloidale Übergangsmetalle in der Katalyse

Die sprunghafte Veränderung der elektronischen Eigenschaften von Partikeln im Größenbereich von 1-12 nm sowie ihre Abhängigkeit von der Gestalt von Metallteilchen und der damit verbundenen Ausbildung bestimmter Kristallflächen und -fehler kann ihre physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften beeinflussen, welche sich demzufolge zum Teil signifikant sowohl von denen von Molekülen als auch von denen der bulk-Phase unterscheiden können²⁰⁰.

Dies entspricht ebenfalls der Einordnung des kolloidalen Zustandes zwischen dem molekular-gelöst-homogenen und dem dispers-heterogenen Zustand (vgl. a. Tabelle 5.1.1).

Aufgrund der stark zunehmenden Anzahl von Oberflächenatomen mit abnehmender Partikelgröße und aufgrund der Tatsache, daß heterogen katalysierte Reaktionen an Oberflächen bzw. Grenzflächen ablaufen, ist die Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von fein verteilten Übergangsmetallen mit Partikelgrößen im Nanometerbereich vor allem hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften ein aktueller Forschungsgegenstand.

Viele Arbeiten konzentrieren sich dabei sowohl auf die Entwicklung geeigneter Syntheseverfahren zur Herstellung von Übergangsmetallen sowie auf die Charakterisierung der in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen erhaltenen Nanosole hinsichtlich Partikelgröße, Stabilität und katalytischer Eigenschaften.

Bei der überwiegenden Anzahl der beschriebenen Reaktionen handelt es sich um Hydrierungen verschiedener ungesättigter organischer Verbindungen, daneben sind auch die Hydratation von Nitrilen zu den entsprechenden Amiden sowie weitere Redox-Reaktionen wie die photochemische Wasserspaltung sowie photokatalytische Hydrierungen beschrieben. Die Reduktion von Nitrit und Nitrat mit Hilfe von Nanopartikeln wurde bislang nur in Arbeiten des AK VORLOP⁸⁷, ihre Verwendung zur Oxidation von L-Sorbose meines Wissens noch nicht beschrieben.

Die typischen Partikeldurchmesser der Metallpartikel liegen bei einer Vielzahl der Veröffentlichungen im Bereich zwischen 0,8-15 nm. Häufig wird dabei auch auf die Existenz von Clustern und Kolloiden mit einer *magischen Anzahl* von Atomen eingegangen. Diese Anzahl entspricht jeweils der Anzahl von benötigten Atomen zur Ausbildung einer kompletten Schale eines Kuboktaeders. Da Übergangsmetalle im allgemeinen in kubisch- oder hexagonal-dichtesten Packungen kristallisieren und dort jedes Atom 12 weitere nächste Nachbarn besitzt, gilt für die Anzahl der Atome in der N-ten Schale die Beziehung $10N^2 + 2$. Ein 5-Schalen-Cluster oder Kolloid besteht somit idealerweise aus $1 + 12 + 42 + 92 + 162 + 252 = 561$ Atomen²⁰¹.

An dieser Stelle soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß Metallkristallite im Größenbereich von 1-20 nm durchaus auch für auf herkömmliche Art (z. B. durch Imprägnierung) hergestellte Trägerkatalysatoren üblich sind. Sehr häufig lassen sich diese jedoch nicht in einer vergleichbar engen Partikelgrößenverteilung herstellen, so daß an spezielle Partikelgrößen gebundene katalytische Eigenschaften für struktursensitive Reaktionen möglicherweise nicht zugeordnet werden können²⁰². Die Präparation möglichst monodisperser kolloidaler Sole ist deshalb eine wichtige Zielgröße bei der Mehrzahl der beschriebenen Veröffentlichungen.

Die Ermittlung der **Partikelgröße** und ihrer **Verteilung** erfolgt dabei in der Regel durch *TEM* (*Transmission Electron Microscopy, Transmissions-Elektronenmikroskopie*) und nur in wenigen Fällen durch *XRD* (*X-ray Diffraction, Röntgendiffraktometrie*) oder *Small Angle X-ray Scattering* (*Kleinwinkelröntgenstreuung*).

Von monodispersen kolloidalen Solen spricht man gängigerweise bei einer Standardabweichung der Partikelgröße von unter 10%. Hinweise über die **Zusammensetzung** von einzelnen Partikeln, die natürlich vor allem für bimetallische Sole von Interesse sind, sind durch Kopplung von TEM und *EDAX* (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) zu gewinnen.

Strukturelle Hinweise sind beispielsweise durch *HRTEM* (*high-resolution TEM, hochauflösende TEM*) bis hin zu atomaren Auflösungen zu gewinnen. So können einzelne Kristallebenen innerhalb von Partikeln dargestellt werden. Eine weitere sehr leistungsfähige Methode ist *EXAFS* (*Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis*). Mit ihrer Hilfe sind Informationen über die Anzahl, Identität und den Abstand zu Nachbaratomen zugänglich. Mittels *XRD* erhält man dagegen meist nur für größere Partikel (> 5 nm) verlässliche Ergebnisse.

Im allgemeinen läßt sich die **Kristallinität** von Nanopartikeln mit Partikeldurchmessern von größer als 2,5 nm unabhängig von der Art ihrer Herstellung zweifelsfrei nachweisen. Unterhalb dieser Größe ist ein Nachweis mittels *XRD* nur noch schwerlich möglich, mit Hilfe von *HRTEM*-Aufnahmen lassen sich jedoch kristalline Partikel mit Größen von 1 nm nachweisen.

Verschiedene grundsätzliche Synthesestrategien zur Herstellung von Nanosolen sollen im folgenden vorgestellt werden²⁰⁰. Da es sich wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben bei kleinen metallischen Teilchen um zunächst thermodynamisch instabile Systeme handelt, die in der Regel elektrostatisch oder sterisch stabilisiert werden müssen, soll auch auf die relevanten verwendeten Stabilisierungsstrategien eingegangen werden.

- Reduktion von Salzen

Die Reduktion von Metallsalzen in Lösung durch geeignete Reduktionsmittel gegebenenfalls in Anwesenheit von zur Stabilisierung geeigneten Substanzen ist die bei weitem am häufigsten verwendete Methode zur Synthese kolloidaler Katalysatoren.

Die verwendeten Reduktionsmittel können dabei der Lösung des Metallsalzes in einem nichtreduzierenden Lösungsmittel zugesetzt werden, das Reduktionsmittel kann aber auch selbst als Lösungsmittel dienen oder aus einer Precursorsubstanz während der Reaktion gebildet werden.

Der Zusatz von Reduktionsmittel zu Metallsalzlösungen in einem inerten Lösungsmittel (im einfachsten Fall eine Metallsalzlösung in Wasser) ist dabei das älteste und ein denkbar einfaches Verfahren. Beispiele hierfür finden sich für verschiedene Edel- und Übergangsmetalle wie Platin, Gold, Kupfer, Palladium-Platin-Bimetallkolloide mit Reduktionsmitteln wie Hydrazin-Hydrat, Citrat, Hydroxylamin-Hydrochlorid, Formiat, Methanal, Borhydrid, Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Damit verwandt ist die Umsetzung von Metallsalzen mit Tetraalkylammonium-Trialkylborohydriden, die in den letzten Jahren für eine Vielzahl von Übergangsmetallen und ihre bimetalischen Kombinationen im Arbeitskreis BÖNNEMANN untersucht und in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt wurden. Dabei stellen die eingesetzten bororganischen Tetraalkyl-Verbindungen zum einen das Reduktionsmittel dar und liefern zum anderen auch den zur Stabilisierung des gebildeten Kolloids benötigten sterischen Stabilisator^{200, 203, 204, 205, 206, 207}.



M: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt

X: Cl, Br

R: Alkyl, C₆-C₂₀

Die beschriebenen Partikelgrößen lagen im Bereich von 1-5 nm, durch entsprechende Auswahl geeigneter substituierter Alkylammoniumsalze sind die kolloidalen Metallpartikel in organischen Solventien wie Tetrahydrofuran (THF) stabil. Zu geeigneten Solen kommt man aber auch, wenn die Metallverbindungen in Anwesenheit des Tetraalkylammoniumkations durch andere Reduktionsmittel wie Wasserstoff reduziert oder durch Thermolyse zersetzt werden.

Mit Tetraalkylammoniumsalzen stabilisierte Sole wurden im überwiegenden Maße jedoch in geträgerter Form als Katalysatoren eingesetzt, sie sind somit also eher als Katalysatorvorläufer oder Precursor einzuordnen. Bei verschiedenen untersuchten Hydrierungen konnte dabei ein Einfluß der stabilisierenden Tenside sowie der Kettenlänge der Alkylgruppen auf die katalytischen Eigenschaften der geträgerten Teilchen festgestellt werden. Demnach bleibt die Schutzhülle auch nach der Trägerung erhalten und kann nur unter rigiden Bedingungen entfernt werden. So wurde bei der Hydrierung von Zimtsäure mit auf Aktivkohle geträgerten Pd-Kolloiden eine Abnahme der Aktivität mit steigender Kettenlänge der NR₄⁺-Verbindungen gefunden, dies wurde mit der Zunahme der sterischen Abschirmung begründet. Für die Selektivhydrierung von 3-Hexin-1-ol zum entsprechenden cis-3-Hexen-1-ol wurde eine Abnahme der Selektivität mit zunehmender Kettenlänge gefunden, hierfür wurden ebenfalls sterische Gegebenheiten, die sich durch die teilweise Bedeckung der Oberfläche mit den Stabilisatoren ergeben, angeführt²⁰⁵.

Eine Modifikation durch weitere Metalle von bereits entsprechend geträgerten Organosolen beispielsweise durch Bi-Verbindungen im Falle geträgerter PdPt-Bimetallteilchen, die zur Glucoseoxidation eingesetzt wurden, ist in diesem Zusammenhang ebenfalls beschrieben. Auch bei dieser Reaktion wird auf eine mögliche Schutzfunktion der Tensidhülle gegen die in Abschnitt 4.4 explizit beschriebene Vergiftung der Katalysatoroberfläche hingewiesen.

Neben der Stabilisierung durch kationische Tenside vom Typ NR₄⁺ ist auch die Stabilisierung durch zwitterionische Sulfobetaine geeignet, die Kettenlänge wurde dabei im Bereich von C-8 bis C-18 variiert²⁰⁸. Bei der Zimtsäurereduktion dieser in Anlehnung an das LINDLAR-Katalysatorsystem (Pd/CaCO₃/Pb) auf CaCO₃-geträgerten Pd-Nanopartikeln wurde ein Aktivitätsmaximum für die mit dem C-12-

Betain stabilisierten Kolloide ermittelt. Diese wiesen zudem in der Selektivhydrierung von 3-Hexin-1-ol eine höhere Selektivität auf als entsprechende NR_4^+ -stabilisierte Pd/C-Katalysatoren.

Eine Stabilisierung von Hydrosolen (also kolloidalen Solen mit Wasser als disperse Phase) mit Tensiden oder oberflächenaktiven Substanzen kann beispielsweise durch wasserlösliche Phosphine wie sulfonierte Triphenylphosphine $\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Na}_3$ oder Alkyltriphenylmethyltrisulfonate $\text{RC}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Na}_3$ erfolgen, die u. a. erfolgreich zur Stabilisierung von Rh-, Pd-, Au- und PdAu-Kolloiden²⁰⁹ eingesetzt wurden. Diese Sole lassen sich im allgemeinen isolieren und anschließend wieder vollständig in Lösung bringen, zeichnen sich aber nicht durch eine sehr große Langzeitstabilität aus, da sich die Liganden in Wasser zu Triphenylphosphinen und an Luft zu Phosphinoxiden zersetzen und diese Produkte als sterische Stabilisatoren nicht geeignet sind.

Die Reduktion in leicht oxidierbaren Lösungsmitteln wurde von HIRAI und Mitarbeitern zur Herstellung von polymerstabilisierten Metallsolen eingeführt (s. a. Abschnitt 5.2.1), kann für die Herstellung von Kolloiden dieser Klasse gewissermaßen als Standardmethode bezeichnet werden und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend verwendet. Geeignet sind Ether und vor allem Alkohole mit H-Atomen in α -Stellung zur Hydroxy-Gruppe, als Oxidationsprodukt werden die entsprechenden Oxo-Verbindungen gebildet. Die Reaktion verläuft über ein intermediär gebildetes Oxonium-Ion, nachfolgende Deprotonierung zum Alkoxid und abschließende Hydrid-Eliminierung. Zur Deprotonierung muß eine ausreichend starke Base vorhanden sein. Die Verwendung von Methanol als Reduktionsmittel gelingt deshalb nur in Anwesenheit von Wasser oder Hydroxid-Ionen, die Umsetzung in/mit höheren Alkoholen gelingt auch so.

Daneben können Nanosole auch durch die Umsetzung von Reduktionsmittel mit Metallkomplexen, bei denen sich das Metallatom bereits im nullwertigen Zustand befindet, hergestellt werden. Ein Beispiel dafür ist die Umsetzung von $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (dba = Dibenzylidenaceton) mit Wasserstoff in Dichlormethan in Anwesenheit von PVP als Schutzpolymer.

- Thermische Zersetzung und photochemische Methoden

Aufgrund der leichten thermischen Zersetzbarkeit von vielen metallorganischen Verbindungen wie z. B. von Metallcarbonylen unter relativ milden Bedingungen ist auch dieses Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallen geeignet und für eine Reihe von ihnen beschrieben. Interessant könnte dabei die Zersetzung von bimetallic Clustern von in der bulk-Phase nicht mischbaren Metallen sein. Daneben existieren verschiedene Veröffentlichungen, bei denen Pd- und Pt-Salze mit organischen Anionen wie Acetat und Acetylacetonat in hochsiedenden Lösungsmitteln in An- oder Abwesenheit von Schutzpolymeren zersetzt wurden.

Photochemische Kolloidsynthesen lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

Zum einen besteht die Möglichkeit der photolytischen Erzeugung von Reduktanden wie solvatisierten Elektronen und zum anderen die Zersetzung von photolabilen Metallkomplexen. Darauf soll an dieser Stelle aber nicht näher eingegangen werden.

- Herstellung von kolloidalen Metallen in Mikroemulsionen, Mizellen, reversen Mizellen und Vesikeln

Metallsalze lassen sich ebenfalls in definierten Mikroreaktionsräumen oder Nanokapseln wie Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, Mizellen, reversen Mizellen oder Vesikeln zu Nanometallpartikeln umsetzen. Als vorteilhaft bei dieser Synthesestrategie erscheint die mögliche Steuerung der Partikelgröße durch den räumlich begrenzten Reaktionsraum. Insbesondere bei Mikroemulsionen erschwert jedoch ihr komplexes Phasenverhalten sowie ihre begrenzte Stabilität eine breitere Anwendung dieses Verfahrens²⁰⁰.

Nanokapseln aus reversen Mizellen, die sich von Mikroemulsionen durch die Anzahl der durch sie gebildeten Moleküle unterscheiden lassen, wurden in einer Reihe von Arbeiten von BOUTONNET zur Herstellung von kolloidalem Platin, Palladium, Rhodium und Iridium²¹⁰ sowie von Pd/Pt-Bimetallkolloiden²¹¹ beschrieben²⁰⁰. Dabei wurden wässrige Metallsalzlösungen in Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen in einer hydrophoben Phase dispergiert und die Verbindungen anschließend chemisch, photochemisch oder radiolytisch in die metallische Phase überführt. Als Mikroemulsionssysteme wurden Wasser/Cetyltrimethylammoniumbromid/Oktanol sowie Wasser/Pentaethylenglykoldodecylether/Hexan oder Hexadecan eingesetzt. Mit letzterem System konnten für Pt-Nanopartikel bei der Hydrierung von 1-Buten deutlich höhere Aktivitäten erzielt werden als unter Verwendung des kationischen Tensids²¹².

Die Aktivität der Kolloide läßt sich durch eine Trägerung und anschließendes Entfernen der Schutzhülle deutlich steigern²¹³. Weiterhin wurde u. a. festgestellt, daß sich pro Mizelle nicht notwendigerweise nur ein Metallpartikel ausbildet und daß es vermutlich zu einem schnellen Austausch des Wassers bzw. der gelösten Inhaltsstoffe zwischen den Mizellen kommt.

5.2.1 Polymerstabilisierte Nanosole in der Katalyse: Eine Literaturübersicht

Wie in Abschnitt 5.1.3.2 diskutiert, stellt die sterische Stabilisierung von Metallkolloiden insbesondere durch hierfür geeignete Polymere einen geeigneten Weg dar, um zu lager- und langzeitstabilen Edelmetallkolloiden zu kommen.

So sind für fast alle Edelmetalle und für eine Vielzahl ihrer Kombinationen entsprechende Herstellungsverfahren unter Verwendung von stabilisierenden Schutzpolymeren beschrieben. Diese Übergangsmo- und -bimetallkolloide wurden im wesentlichen für Hydrierungen eingesetzt.

Im folgenden soll eine kurze Übersicht über die erzielten Ergebnisse gegeben werden.

HIRAI et al. und TOSHIMA et al. beschrieben in einer Vielzahl von Veröffentlichungen die Synthese und den Einsatz von Pd- und Rh-Nanosolen, die zur Hydrierung von Monoenen und Dienen eingesetzt wurden.

Als Polymere kamen dabei im Falle von Rh u. a. Polyacrylsäure (PAS), Polyvinylalkohol (PVAL) Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Polymethylvinylether (PMVE) zum Einsatz^{214, 215, 216, 217}. Als Reduktionsmittel wurden verschiedene Alkohole sowie Alkohol-Wasser-Gemische eingesetzt. Die erhaltenen

durchschnittlichen Partikelgrößen variierten je nach Herstellungsbedingungen (Reduktionsmittel, Reduktionszeit, Polymer-Metallverhältnis, Polymer) zwischen 0,9 und ca. 5 nm.

Während für die Hydrierung terminaler Olefine wie 1-Hexen in Methanol als Lösungsmittel keine oder nur eine geringe Abhängigkeit der Aktivität von der Partikelgröße festgestellt wurde, unterschieden sich die Aktivitäten für die Hydrierung interner Monoolefine wie 2-Hexen, cyclischer Monoolefine wie Cyclohexen sowie konjugierter Diolefine wie 1,3-Cyclooctadien deutlich: In allen Fällen konnte eine Zunahme der Aktivität mit abnehmender Partikelgröße gefunden werden^{216, 217}. Die Hydrieraktivität für Alkine war in allen Fällen äußerst gering. Die kleinste Partikelgröße mit 0,9 nm wurde dabei unter Verwendung von PVP mit einem Methanol/NaOH-Gemisch als Reduktionsmittel erreicht und entspricht etwa dem dreifachen Atomdurchmesser von Rh. Nach der $10 N^2 + 2$ -Regel könnte es sich dabei also um einen zweischaligen Rh_{13} -Cluster handeln.

Mit Palladium/PVP konnten sehr hohe Selektivitäten (94-100%) für die Hydrierung von konjugierten- und nicht konjugierten Dienen zum jeweiligen Monoen gefunden werden. Für das konjugierte 1,3-Cyclooctadien war die Aktivität dabei höher als für die nichtkonjugierten 1,4- und 1,5-Diene^{217, 218, 219}. Die Hydrieraktivität für das entsprechende Cyclooctaen ist dagegen sehr gering. Ein Pd-Polyionkomplex, bei dem mit PAS-stabilisiertes Pd mit Polyethylenimin zu einem Feststoff ausgefällt wurde, wies ebenfalls eine hohe Selektivität, aber eine geringe Aktivität auf^{217, 220}.

Die Aktivität für die 1,3-Cyclooctadienhydrierung konnte mit PdPt/PVP-Bimetallsolen in Abhängigkeit vom Metallverhältnis weiter gesteigert werden²²¹. TEM und EXAFS-Untersuchungen zeigten bei der optimalen Zusammensetzung mit einem molaren Pd/Pt-Verhältnis von 4 einen Durchmesser von ca. 1,4 nm sowie eine schalenförmige Verteilung der Metalle mit Palladium in der äußeren der 3 Schichten^{222, 223}. Die Selektivität war dabei nur geringfügig schlechter als für das entsprechende Pd-Sol.

Zur Selektivhydrierung von Cyclopentadien wurden Pd-Nanosole mit durchschnittlichen Partikelgrößen von 1,8-5,6 nm mit PVP und PVAL als Stabilisatoren eingesetzt. Dabei konnten Selektivitäten von bis zu 100% zum Monoen erreicht werden, was mit der sehr viel größeren Adsorptionskonstante des Diens im Vergleich zum entsprechenden Monoen begründet wird, so daß es erst nach dem vollständigen Umsatz des Diens zu einer Hydrierung des primär gebildeten Monoens kommt²²⁴. Ein zum Vergleich eingesetzter Pd/C-Katalysator wies trotz einer vergleichbaren Partikelgröße von 2,5 nm eine deutlich geringere Selektivität bei vergleichbarer Aktivität auf. Deshalb wird ein Einfluß der Polymere auf das Adsorptionsverhalten von Mono- und Dien angenommen²²⁵.

Eine höhere Aktivität konnte mit PdRh/PVP-Bimetallsolen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung erzielt werden²²⁶. Mit PVP konnte die höchste Hydrieraktivität und der kleinste Partikeldurchmesser von 1,8 nm durch Herstellung des Sols in einer MeOH/NaOH-Lösung erzielt werden. Die Verringerung des PVP-Metall-Verhältnisses von 40 Monomereinheiten VP pro Stoffeinheit Pd auf ein Verhältnis von 0,25 führte ebenfalls zu unter den Reaktionsbedingungen stabilen Solen, die Partikelgröße betrug 2,5 nm.

Für Hydratationsreaktionen von ungesättigten Nitrilen wie Acryl- und Methacrylnitril zu den entsprechenden Amiden wurden von HIRAI et al. PVP-, PVAL-, PAS-, Polyvinylsulfat- sowie verschiedene natürliche Polymere wie Amylopektin- und Dextrin-stabilisierte Kupfer-Sole eingesetzt^{227, 228, 229}. Die höchsten Aktivitäten konnten auch in diesem Fall unter Verwendung von PVP als Schutzpolymer erreicht werden, die Partikelgrößen betragen ca. 5-10 nm. Mit zunehmendem PVP/Cu-Verhältnis und mit abnehmendem Polymerisationsgrad wurde eine Abnahme der Partikelgröße gefunden²³⁰. Dagegen führte ein Zusatz von PVP zur Reaktionslösung zu einer Verringerung der Aktivität, was mit einer Anlagerung an die Oberfläche des Katalysators begründet wird. Demzufolge wird zwischen bereits bei der Herstellung des Sols vorhandenem und nach dem Abschluß der Reduktion zugegebenem Polymer differenziert. Auf die Möglichkeit einer Wechselwirkung des Polymers mit einem der Reaktionsprodukte, nämlich Wasser, wird dagegen nicht eingegangen²²⁹.

Weitere Untersuchungen von HIRAI et al. beschäftigten sich mit der Herstellung von an Polymer-Resine gebundenen Pd- und Rh-Kolloiden, bei denen das feste Polymer das Trägermaterial für die Nanopartikel darstellt^{231, 232, 233}. Im Fall von Pd konnten jedoch auch nach der Aktivierung bzw. Reduktion durch Elution mit EDTA-Lösung 95% des Metalls wieder entfernt werden, was auf eine ungenügende Reduktion hindeutet²³⁴. Sinnvoller erscheint deshalb die reaktive Kopplung von polymerstabilisierten Kolloiden mit funktioneller Säure-, Säureamid- oder Säureestergruppe im Polymer an einen Polyacrylamidträger mit funktionellen Aminoethylgruppen durch die Bildung von Amidgruppen^{235, 236, 237, 238}. Dabei bleibt die Polymerhülle um das Metallkolloid zumindest weitgehend erhalten. Für immobilisierte Rh/Poly(vinylpyrrolidon-co-methylacrylat) P(VP-co-MA)-Sole wurde für die meisten untersuchten Olefine eine niedrigere Aktivität als für die nicht immobilisierten Sole gefunden, was zum einen auf Stofftransporteffekte, zum anderen aber auch auf die Wechselwirkung der zum Teil recht hydrophoben Olefine mit dem stark hydrophilen Trägermaterial zurückzuführen ist²³⁷.

Eine Heterogenisierung von PVP- und PVAL-stabilisierten Edelmetallsolen kann auch durch eine Wechselwirkung der Polymere mit herkömmlichen keramischen Trägermaterialien wie Siliziumdioxid z. B. über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen. Es erfolgt somit eine Bindung über das Polymer, auch in diesem Fall bleibt die Schutzhülle um das Metallteilchen bestehen²³⁹. Die Partikelgröße ändert sich dabei nicht oder nur unwesentlich, die Restaktivitäten der geträgerten PVAL- und PVP/Pd-, Pt- und Rh-Sole bei der Cyclohexen-Hydrierung betragen zwischen 67-93%. Ein Metall-Leaching konnte auch nach wiederholtem Einsatz nicht festgestellt werden.

Eine weitere Methode zur Immobilisierung stellt die Bindung an z. B. mit Thioharnstoff-, Thioether- oder Mercaptogruppen funktionalisierte keramische Trägermaterialien dar (*Coordination Capture*), dies setzt jedoch eine entsprechend aufwendige Modifikation des Trägermaterials voraus^{240, 241}.

Eine Vielzahl von unterschiedlichen nichtionischen und ionischen Homo- und Copolymeren und ihr Einfluß auf die Partikelgröße, Stabilität und Aktivität von Pd- und Pt-Solen wurden von MAYER et al. untersucht^{242, 243, 244, 245, 246, 247, 248}. Die Sole wurden u. a. zur Reduktion von Cyclohexen eingesetzt. Stabile Sole konnten mit

Polymeren mit genügend hoher Hydrophobizität in der Polymer-Hauptkette präpariert werden.

Für Polykationen wie Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) PDADMAC wird eine Kombination eines sterischen und eines elektrostatischen Stabilisierungsmechanismus angenommen. So weisen Pt/- und insbesondere Pd/Polykation-Sole offensichtlich aufgrund der starken Abschirmung der Metalloberfläche trotz kleiner Partikelgrößen eine nur vergleichsweise geringe Aktivität auf. Für Pd wird deshalb neben der starken Abschirmung der Oberfläche außerdem noch die Bildung von Ionenpaaren mit Tetrachloropalladaten $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ diskutiert²⁴⁸. Hohe Aktivitäten werden dagegen z. B. für Pd/- und Pt/PVP sowie PEOZ-Sole (PEOZ: Poly(2-ethyl-2-oxazolin)) und für mit Polyanionen bzw. Polysäuren wie Poly(vinylphosphonsäure) und Poly(methacrylsäure) stabilisierte Pt- und Pd-Sole gefunden^{244, 245, 247, 248}.

Insgesamt stellt sich in diesen Arbeiten am deutlichsten der Effekt dar, den die adsorbierten Polymere neben dem Einfluß auf die Partikelgröße durch ihre chemische Wechselwirkung auf die katalytischen Eigenschaften der Sole aufweisen. Interessanterweise konnte auch ein Einfluß der Polymere auf die chemisch-katalytischen Eigenschaften von auf Polymer-Latizes immobilisierten Pt-Nanoteilchen festgestellt werden. So sank die Aktivität bei der Cyclohexenhydrierung durch Zugabe des Polykations PDADMAC und stieg bei Zugabe des Polyanions Poly(styrolsulfonsäure) an²⁴⁹.

BUSSER et al. untersuchten PVP- und PEOZ-stabilisierte Rh-Sole zur Hydrierung von 4-tert.-Butyl-Phenol²⁵⁰ sowie Rh/PVP zur Hydrierung von Cyclohexen²⁵¹. Für letztere wurde eine Zunahme der Partikelgröße mit zunehmendem Molekulargewicht des zur Reduktion eingesetzten Alkohols gefunden. Die auf die Anzahl der Oberflächenatome bezogene Reaktionsgeschwindigkeit (*TOF*, *Turn over frequency*) nahm mit abnehmender Größe zu, obwohl die Cyclohexenhydrierung als strukturinsensitive Reaktion beschrieben wird. Hier könnten Ligandeneffekte eine Rolle spielen²⁵¹. Mittels H_2/O_2 -Titration in der Flüssigphase gelang es, den Anteil der an der Oberfläche zugänglichen Atome zu bestimmen. Dieser Anteil nimmt mit abnehmender Partikelgröße ab. Dies wird mit einem größeren Anteil an exponierten Lagen sowie mit der Anwesenheit von Rh^+ -Spezies begründet, welche bevorzugt mit dem Polymer wechselwirken. Die partikelgrößenabhängige Zusammensetzung der Oberfläche drückte sich bei der Hydrierung von tert.-Butyl-Phenol auch im beobachteten Produktspektrum aus. Dies führte im Falle der größeren Partikel zu einer bevorzugten Bildung von 4-tert.-Butyl-Cyclohexanon, im Falle von kleineren Partikeln dagegen zum Alkohol.

PVAL-PVP-Copolymere (P(VP-co-VAL)) wurden zur Stabilisierung von Pt- und Ag-Solen eingesetzt. Im Falle von Pt konnte dabei oberhalb eines VP-Anteiles von 75% kein signifikanter Einfluß auf die Partikelgröße (ca. 2 nm) festgestellt werden. Für Ag wurden dagegen nur mit den Copolymeren, nicht jedoch mit den Homopolymeren stabile Sole mit Partikelgrößen zwischen 8-17 nm erhalten²⁵². Für die Abhängigkeit der Partikelgröße vom Polymer-Metall-Verhältnis sowie vom Molekulargewicht wurde kein einfacher Zusammenhang festgestellt.

Für verschiedene mit PVP stabilisierte Pt-Sole, die durch Reduktion in Alkohol-Wasser-Gemischen in verschiedenen Verhältnissen synthetisiert wurden, konnten

unter Verwendung von 1-Propanol kleinere mittlere Partikeldurchmesser als mit Ethanol und Methanol hergestellt werden. Da die Reduktion des Metalls bei der Herstellung mit 1-Propanol ebenfalls am schnellsten erfolgte, wird vermutet, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit den die Größe bestimmenden Schritt darstellt. Für alle Gemische konnte mit zunehmendem Alkohol/Wasser-Verhältnis eine Abnahme der Größe festgestellt werden²⁵³.

Für mit PVP stabilisierte Pd-Sole in Methanol konnten BRADLEY et al. mittels IR-Spektroskopie für die CO-Adsorption ein partikelgrößenabhängiges Verhältnis von verbrücktem zu terminal gebundenem CO feststellen, wobei der terminal gebundene Anteil mit abnehmender Partikelgröße stieg. Dies wird mit einer Zunahme des Atomanteils in exponierten Lagen wie Ecken und Kanten mit abnehmender Partikelgröße begründet. Da sich die IR-Spektren nicht wesentlich von denen herkömmlich geträgerter Pd-Katalysatoren unterscheiden, wird vermutet, daß die Polymermoleküle keinen großen Einfluß auf die Oberflächenchemie der Partikel aufweisen²⁵⁴. An bimetallic PdCu-Partikeln wird eine bevorzugte Wechselwirkung bzw. Adsorption des PVPs mit Cu-Oberflächenatomen vermutet²⁵⁵.

Mittels EXAFS konnte für verschieden zusammengesetzte PdCu/PVP-Sole eine echte Legierungsbildung nachgewiesen werden²⁵⁶. PdCu/- und PtCu/PVP-Sole wiesen in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis zudem eine deutlich höhere Aktivität bei der schon oben angeführten Acrylnitril-Hydratation zum entsprechenden Amid auf als Cu-Sole und erwiesen sich ebenfalls als aktive Katalysatoren zur Selektivhydrierung von 1,3-Cyclooctadien^{257, 258, 259}.

Bei der gleichen Reaktion wurde für verschiedene PdAu/PVP-Sole eine höhere Aktivität als für ein Pd/PVP-Sol ermittelt²⁶⁰. Strukturelle Unterschiede, die sich aus dem Metallverhältnis, einer simultanen oder einer nacheinander erfolgten Reduktion der beiden Metalle ergeben, wurden ebenfalls ausführlich untersucht²⁶¹.

LIU et al. beschreiben die Modifikation von Pt/PVP-Solen durch eine Vielzahl von zugesetzten Metallionen und Metallkomplexen zur Reduktion des α,β -ungesättigten Zimtaldehydes^{262, 263} und von o-Chloronitrobenzol²⁶⁴. Im Falle des Zimtaldehydes konnte die Selektivität zum Alkohol beispielsweise durch Zusatz von FeCl_2 und CoCl_2 von ca. 12 auf 99% und die Aktivität etwa auf das Doppelte gesteigert werden²⁶³. Nach Zusatz von $\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (bpy = bipyridin) wurde dagegen mit 97%iger Selektivität Hydro-Zimtaldehyd gebildet²⁶². Bei der o-Chloronitrobenzol-Hydrierung wirkte sich insbesondere die Zugabe von Ni^{2+} vorteilhaft auf die Bildungsgeschwindigkeit und die Selektivität zum gewünschten korrespondierenden Anilin aus. Nach Trägerung des Pt/PVP-Sols auf verschiedenen Trägermaterialien und anschließender vollständiger Entfernung der Polymere wurden für beide Reaktionen deutlich bessere Eigenschaften gefunden als für die Sole selbst, so daß in diesem Fall von einer sich negativ auswirkenden Wechselwirkung des PVPs mit dem Metall auszugehen ist²⁶⁵.

Eine hohe Selektivität und Aktivität für die Hydrierung von Zimtaldehyd zum ungesättigten Alkohol zeigte sich weiterhin beim Einsatz bimetallic PtCo/PVP-Sole²⁶⁶.

Hohe Selektivitäten für die o-Chloronitrobenzol-Hydrierung zum o-Chloroanilin konnten auch mit Ru/PVP-Solen erreicht werden, die Aktivität konnte auch hier durch

Zusatz von Metallkationen unter Beibehaltung der hohen Selektivität gesteigert werden²⁶⁷.

Ein promotierender Effekt von zugesetzten Nd^{3+} -Kationen auf die Hydrierung von Acrylsäure zu Propansäure konnte für PAS-stabilisierte Pd-Sole festgestellt werden. Dagegen wirkte sich der Zusatz zu Pd/PVP-Solen nachteilig auf die Aktivität aus. Dieser Unterschied wird mit der Fähigkeit der Komplexbildung der PAS mit den Schwermetallkationen begründet²⁶⁸.

Weitere Reaktionen mit polymerstabilisierten Nanosolen sind im folgenden stichpunktartig aufgeführt:

- Hydrierung von aromatischen Lignin-Modell-Verbindungen wie 4-Propylphenol und 2-Methoxy-4-Propylphenol mit Rh/PVP-Solen²⁶⁹
- Hydrierung von Nitrobenzol mit Ir/PVAL-²⁷⁰ sowie mit Pd/- und Pt/PVAL-Solen²⁷¹
- Photoproduktion von Wasserstoff mit Pt/PVP-Solen^{272, 273}
- Pd/PVP-Sole zur Hydrierung von ungesättigten Fettsäureestern als Bestandteile von Biomembranen²⁷⁴

Die Verwendung von amphiphilen Block- und Propfcopolymeren zielt neben einer verbesserten Stabilisierung der Metallpartikel auch auf die Schaffung von Mizellen und definierten Reaktionsräumen zur Partikelgrößensteuerung ab. Im Gegensatz zu Mizellen aus niedermolekularen Tensiden weisen diese eine deutlich größere Lebensdauer auf²⁷⁵. Polystyrol-Poly(vinyl-4-pyridin)-Blockcopolymer (P(PS-b-4-VP)) wurden beispielsweise zur Stabilisierung von Au-, Pd, PdAu, Pt und Rh-Kolloiden eingesetzt^{276, 277}.

6 Membranverfahren

Natürliche oder künstlich hergestellte flächige Gebilde, die fluide Phasen oder auch zwei Volumina einer Phase mit unterschiedlicher Zusammensetzung voneinander zu trennen imstande sind und deren Fähigkeit darin besteht, den Stoffaustausch zwischen ihnen zu ermöglichen, werden als Membranen bezeichnet.

Im Gegensatz zu Grenzflächen bilden Membranen dabei eine eigene Phase²⁷⁸.

Tabelle 5.2.1 gibt einen Überblick über membranbasierte Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen in fluiden Phasen.

Tabelle 5.2.1: Trennung von Stoffgemischen in flüssiger Phase (aus²⁷⁸)

System	Operation	treibende Kraft
Gas/Gas	Gasseparation	Druckgradient (? p)
Elektrolyt/Wasser	Umkehrosmose	Druckgradient (? p)
Makromolekül/Wasser Kolloid/Wasser	Ultrafiltration	Druckgradient (? p)
Feststoff/Wasser	Mikrofiltration	Druckgradient (? p)
org. Substrat/org. Substrat org. Substrat/Wasser	Pervaporation	Druckgradient (? p)
Elektrolyt/Wasser	Elektrodialyse	Gradient des elektrochemischen Potentials (? E)
Elektrolyt/Wasser	Membrandestillation	Temperaturgradient (? T)
org. Substrat/Wasser	Pertraktion	Gradient des chemischen Potentials (? P)
Elektrolyt/Wasser	Dialyse	Konzentrationsgradient (? c)

Charakteristisch für *Membranreaktoren* ist es, daß im Sinne einer Multifunktionalität neben der eigentlichen Durchführung der Reaktion ein stofftrennender Membranprozeß parallel abläuft. Meist handelt es sich dabei um die Rückhaltung einer Aktivkomponente wie z. B. eines (Bio)katalysators, es kann sich aber auch um eine selektive Zu- oder Abführung von Reaktanden handeln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Katalysatorpulver in Form von Suspensionen sowie polymerstabilisierte Nanosole in intrakapillare Volumina von Hohlfaserdialysatoren eingebracht: Es erfolgte somit eine Separierung der Aktivkomponenten von der eigentlichen Reaktionslösung durch eine Hohlfasermembran. Der Stoffaustausch und -transport der E- und Produkte zwischen der jeweiligen Aktivkomponente und Reaktionslösung erfolgte durch Dialyse. Im folgenden soll deshalb ein Überblick über die Bedeutung der Dialyse, über die dabei verwendeten Membranen sowie über Membranreaktoren gegeben werden, bei denen ebenfalls ein dialytischer Stoffaustausch erfolgt.

6.1 Dialyse und Dialysatoren: Bedeutung und Einsatz

Die Dialyse ist das am längsten bekannte Membrantrennverfahren, sie läuft aufgrund von Konzentrationsgradienten (genauer Gradienten des chemischen Potentials) unter spontaner, irreversibler Diffusion ab²⁷⁸.

Der Molekülausschluß wird durch die Porendimensionen in der Oberfläche und durch die innere Struktur der Membranen bestimmt. Da die Diffusion ein langsamer Prozeß ist, ist aus wirtschaftlichen Gründen das Anwendungspotential in der Industrie begrenzt. Technisch ist sie gut zur Entsalzung von Eiweißlösungen jeglicher Art, zur Gewinnung von kaustischer Soda in der Zellstoffindustrie und zur Reinigung von Säuren oder von Elektrolysebädern geeignet. Daneben werden dialytische Verfahren zur Herstellung alkoholarmer Getränke z. B. von alkoholfreiem Bier verwendet.

Der weitaus größte Markt für die Dialyse ist die als *Hämodialyse* bezeichnete Behandlungsmethode bei akutem und chronischem Nierenversagen. Dieses auch als *Blutwäsche* bezeichnete Verfahren ist der größte Membrananwendungsbereich überhaupt. Die Membranen müssen neben einer entsprechenden Permeabilität für die harnpflichtigen Substanzen Eiweißstoffe des Blutes zurückhalten und eine ausreichende Biokompatibilität aufweisen²⁷⁹.

Der diffusive Stofftransportprozeß kann dabei zum einen als ein Permeationsprozeß durch ein gequollenes Gel beschrieben werden, die Dialysemembran kann jedoch auch als Porenmembran angesehen werden. Sehr häufig ergeben sich neben dem diffusiven Widerstand der Membran auch noch zusätzliche Widerstände in den Grenzschichten auf beiden Seiten der Membran²⁷⁸.

Erste Versuche, die Dialyse im Bereich der Hämodialyse zu nutzen, stammen aus dem Jahre 1913. 1991 wurden 71% aller Nierenpatienten weltweit durch Dialyse behandelt. 83% der dabei eingesetzten Membranen wurden auf Basis von Cellulose, 17% aus synthetischen Polymeren hergestellt²⁸⁰.

Aufgrund ihrer hohen Packungsdichte und ihrer einfachen Fertigung werden dabei heute fast ausschließlich Hohlfaserdialysator-Module eingesetzt. Das zu reinigende Blut durchfließt dabei das intrakapillare Volumen der Membranen, im Gegenstrom wird im extrakapillaren Raum eine hypotone Dialysatflüssigkeit gepumpt.

Übliche Flußraten betragen 200 ml/min auf der Blutkreislaufseite und 500 ml/min auf der Dialysatseite. Neben dem rein dialytischen Stoffaustausch, der durch die diffusive Permeabilität für eine bestimmte Substanz angegeben wird, ergibt sich häufig auch ein konvektiver Austausch. Gute Ultrafiltrationseigenschaften der Membranen sind vor allem dann wichtig und wünschenswert, wenn auch die Abtrennung von sogenannten "Mittelmolekülen" mit Molekulargewichten zwischen 800 und 5000 g/mol erfolgen soll. Als typische Modellsubstanz gilt z. B. Vitamin B12.

Membranmaterialien mit guten Ultrafiltrationseigenschaften bzw. hoher hydrodynamischen Permeabilität werden auch als high-flux-Membranen bezeichnet und weisen sehr häufig eine asymmetrische Struktur und relativ große Poren auf.

Low-Flux-Membranen weisen dagegen eine dichtere, häufig symmetrische Struktur auf. Die diffusiven Permeabilitäten für Substanzen mit kleinem Molekulargewicht wie z. B. Harnstoff (Molekulargewicht 60) von low- und high-flux-Membranen zeigen

keine großen Unterschiede. Typische Permeationskoeffizienten für diese Substanz mit einem zu Nitrat vergleichbaren Molekulargewicht sind für verschiedene Membrantypen bei 37°C mit $0,8-1,3 \cdot 10^{-5}$ m/s angegeben^{281, 282, 283, 284}. An anderer Stelle werden für Harnstoff Intermembrandiffusionskoeffizienten von 44-68% des Wertes in freier Lösung angeführt²⁸⁵.

Praxisbezogen ist häufig weniger die Leistung und Permeabilität der Membran, als vielmehr die Leistung eines Moduls entscheidend, da wie schon angesprochen sekundäre Stofftransporteigenschaften eine Rolle spielen können.

Gängigerweise werden deshalb von den Herstellern *Clearance-Raten C* angegeben:

$$C = \frac{C_{B_0} - C_{B_E}}{C_{B_0}} \cdot Q_B$$

C	Clearance-Rate [ml/min]
C_{B_0}	Blutkonzentration der zu entfernenden Substanzen am Dialysatoreinlauf
C_{B_E}	Blutkonzentration der zu entfernenden Substanzen am Dialysatorauslauf
Q_B	Flußrate Blutstrom [ml/min]

Typische Clearance-Raten für Hohlfaserdialysatoren betragen bei einer Membranoberfläche von $0,7 \text{ m}^2$ unter üblichen Testbedingungen (Blutstromrate Q_B von 200 ml/min, einer Dialysatflußrate Q_D von 500 ml/min und einer Ultrafiltrationsrate Q_F von 0 ml/min) weitgehend unabhängig vom verwendeten Membranmaterial für Harnstoff 155-170 ml/min. Für Vitamin B12 als größeres "Mittelmolekül" (Molekulargewicht 1355) differieren diese Werte jedoch deutlich. FRESINIUS gibt für die gleiche Membranfläche für die Low-Flux-Dialysatoren F4 (Polysulfon-Membran) und Hemoflow E2S (Cuprophane[®]-Membran) Clearance-Raten von 34 und 48 ml/min, für den High-Flux-Dialysator F40 (Polysulfon-Membran) jedoch 86 ml/min an³⁰³.

Zur Herstellung von Dialysemembranen werden eine Vielzahl von natürlichen und synthetischen Polymeren eingesetzt. Regeneratcellulose-Membranen wie Cuprophane[®] besitzen dabei den größten Marktanteil und weisen Porendurchmesser von 3-9 nm und Molekulargewichtsausschlußgrenzen (cutoffs) von ca. 15000 auf. Als Nachteil dieses Membranmaterials wird seine geringe Biokompatibilität beschrieben. Weitere cellulosische Membranen sind Celluloseester und die mit O-2-Diethylaminoethyl-Gruppen (DEAE) synthetisch modifizierte Cellulose Hemophane[®]²⁸⁰.

Als synthetische Polymere sind Poly(sulfon), Poly(acrylnitril), Poly(vinylalkohol), Poly(carbonat), Poly(amid), Poly(methylmethacrylat) und Poly(ethylen-co-vinylalkohol) gebräuchlich^{278, 286}.

Der Einsatz von Hämodialysatoren in anderen Anwendungsbereichen ist kaum beschrieben. Als *Hollow Fiber Bioreactor* (HFBR) werden Hohlfasermodule u. a. zur Rückhaltung und Hochzelldichtefermentation von scherempfindlichen Säugerzellen

im extrakapillaren Volumen verwendet^{287, 288, 289, 290, 291}. Die Fermentationslösung wird zur Versorgung der Zellen und zur Entfernung von Metaboliten durch das intrakapillare Volumen gepumpt. Hochmolekulare Produkte (wie monoklonale Antikörper) werden im extrakapillaren Raum zurückgehalten und können deshalb nach dem Abschluß der Fermentation in verhältnismäßig hohen Konzentrationen geerntet werden.

Die Rückhaltung von Enzymen in Dialyse-Membranreaktoren ist u. a. für Galactosidase²⁹² und Glucose-Oxidase²⁹³ beschrieben. Auch die "physikalische Immobilisierung" durch Trennung von Enzymlösung und Substratlösung unter Verwendung proteinundurchlässiger Ultrafiltrationsmembranen ist bekannt und wird bereits großtechnisch eingesetzt²⁹⁴, stellt im eigentlichen Sinne aber kein dialytisches Verfahren dar, da Substratlösung und Biokatalysator nicht durch eine Membran voneinander getrennt sind.

Interessant ist auch die Kopplung der Hämodialyse mit einer enzymkatalysierten Entfernung von Harnsäure aus dem Dialysat, um so eine Reduktion des Volumens der Dialysierflüssigkeit zu erreichen (Reaktivdialyse). Die Dialysierflüssigkeit kann bei entsprechender Reduktion der entfernten Substanzen im Kreislauf betrieben werden²⁹⁵.

Die Adsorption von PVP-stabilisierten Pd-Solen an Hohlfasermembranen aus Celluloseacetat und deren Einsatz zur Hydrierung von verschiedenen konjugierten Dienem sowie Propen und Propin wird von GAO et al.^{296, 297} und LIU et al.²⁹⁸ beschrieben. Die Reaktanden durchströmen getrennt voneinander das intra- und extrakapillare Volumen der Module und reagieren an bzw. in der katalytisch aktiven Membran. Es erfolgt jedoch keine direkte räumliche Trennung von Katalysator und Reaktionsgas, so daß sich auch dieses Konzept deutlich von dem in dieser Arbeit verwendeten Ansatz der Rückhaltung des Katalysators von der Reaktionslösung durch eine selbst nicht aktive Membran unterscheidet.

In weiteren nicht-konvektiven Anwendungen wurden Hohlfasermembranen aufgrund ihrer hohen Packungsdichten z. B. als Phasenkontakoren zur Begasung²⁹⁹, oder zur Entfernung von Kohlendioxid aus geschlossenen Beatmungssystemen oder geschlossenen Tauchautomaten eingesetzt³⁰⁰.

7 Präparation der Katalysatoren

Die Präparation der Trägerkatalysatoren erfolgte nach Arbeitsvorschriften von HÖROLD⁴ und PRÜSSE⁴⁵, die die Katalysatorpräparation hinsichtlich einer möglichst geringen Ammoniumbildung (d. h. hoher Selektivität) sowie einer hohen Aktivität und Langzeitstabilität optimierten.

Die Testung der Katalysatoren verlief dabei im wesentlichen unter den in Abschnitt 8.1.3 angeführten Standardreaktionsbedingungen in diskontinuierlichen Slurry-Batch-Reaktoren wie in Abschnitt 8.1.1 beschrieben.

Bei diesen Untersuchungen hatte sich insbesondere eine modifizierte Deposition-Precipitation-Methode als geeignet erwiesen.

Hohe Selektivitäten konnten vor allem bei Verwendung des Trägermaterials Aluminiumoxid Typ HL der Fa. MARTINSWERKE, Bergheim/Erft erreicht werden, welches zuvor 24 h bei 1000°C an der Luft geglüht wurde.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich dieses Trägermaterial (im folgenden als HL 1000 bezeichnet) zur Herstellung von Trägerkatalysatoren zur Nitratreduktion verwendet.

Zur Immobilisierung polymerstabilisierter Pd- und Pt-Sole wurde weiterhin Siliciumdioxid Typ XWP 500 der Fa. GRACE, Worms verwendet

Die wichtigsten Texturspezifikationen sind in Tabelle 6.1.1 sowie in Tabelle 6.1.2 angeführt.

Tabelle 6.1.1: Texturspezifikationen des Trägermaterials HL 1000⁴

Eigenschaft	Wert
Partikelgröße	2-3 μm
BET-Oberfläche	36 m^2/g
Porenvolumen	0,2 cm^3/g
häufigster Porendurchmesser	7 nm
isoelektrischer Punkt	pH 10,2
Modifikation	τ , etwas δ

Tabelle 6.1.2: Texturspezifikationen des Trägermaterials SiO₂ XWP 500⁴

Eigenschaft	Wert
Partikelgröße	35-70 μm
BET-Oberfläche	80 m^2/g
Porenvolumen	1,2 cm^3/g
häufigster Porendurchmesser	100 nm

7.1 Präparation von Trägerkatalysatoren

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neben polymerstabilisierten Kolloiden ausschließlich nach den Arbeitsvorschriften **AV 1-4** hergestellte Katalysatoren zur Nitrat- und Nitritreduktion eingesetzt.

Die Metallbeladung des nach **AV 1** hergestellten, im folgenden als Pd/HL 1000 bezeichneten Trägerkatalysators betrug 4,7% Pd.

Bei den nach **AV 2**, **AV 3** und **AV 4** hergestellten, als PdCu/HL 1000, PdSn/HL 1000 und PdIn/HL 1000 bezeichneten Bimetallkatalysatoren betrug das Palladium-Zweitmetall-Gewichtsverhältnis 4. Die Absolutbeladung betrug rechnerisch somit 4,7% Pd und 1,18% Zweitmetall.

Durch AAS-Untersuchungen konnten jedoch gelegentlich Schwankungen in den Absolutbeladungen der einzelnen Chargen festgestellt werden, die das Metallverhältnis in der Regel nicht betrafen.

Neben den nach **AV 5** und **AV 6** ebenfalls auf dem Trägermaterial HL 1000 hergestellten Pt- und PtMe-Trägerkatalysatoren (Me: Bi, Pb, Sn, In) wurden zur Sorboseoxidation außerdem kommerziell erhältliche Pt-Trägerkatalysatoren der Fa. ENGELHARD Rome S.r.l., Rom, Italien eingesetzt.

7.1.1 Präparation des Pd-Trägerkatalysators Pd/HL 1000

*Arbeitsvorschrift AV 1 zur Herstellung von Pd-Katalysatoren*⁴

2 g Aluminiumoxid HL 1000 werden bei Raumtemperatur in 40 ml 2,5%iger Natriumcarbonatlösung (Na_2CO_3) 15 min lang mit einem Magnetrührer suspendiert. 20 ml einer 1,38%igen Dinatriumtetrachloropalladat-Lösung (20 ml der Na_2PdCl_4 -Lösung enthalten 166,6 mg PdCl_2 bzw. 100 mg Pd) werden innerhalb von ca. 30 min zur Trägersuspension getropft. Nach beendeter Zugabe wird nochmals 30 min gerührt, bevor 2,2 g festes Natriumformiat (NaOOCH) zur Suspension gegeben werden und auf etwa 80°C erwärmt wird. Nach einsetzender Reduktion (Schwarzfärbung) wird weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor der Katalysator mit einer Fritte (Größe 4) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei ca. 70°C im Trockenschrank getrocknet wird.

Es ergibt sich daraus eine Metallbeladung von 4,7% Pd.

7.1.2 Präparation von PdMe-Trägerkatalysatoren

*Arbeitsvorschrift AV 2 zur Herstellung von PdCu-Katalysatoren*⁴

2 g Aluminiumoxid HL 1000 werden bei Raumtemperatur in 40 ml 2,5%iger Natriumcarbonatlösung (Na_2CO_3) 15 min lang mit einem Magnetrührer suspendiert. In 20 ml einer 1,38%igen Dinatriumtetrachloropalladat-Lösung (20 ml der Na_2PdCl_4 -Lösung enthalten 166,6 mg PdCl_2 bzw. 100 mg Pd) werden 66 mg Kupferdichlorid-Dihydrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, entsprechend 25 mg Cu) gelöst und dann innerhalb von ca. 30 min zur Trägersuspension getropft. Nach beendeter Zugabe wird nochmals 30 min gerührt. Die Reduktion erfolgt entweder durch vorsichtige Zugabe einer Lösung von

0,2 g Natriumbortetrahydrid (NaBH_4) in 40 ml Wasser zur Suspension bei Raumtemperatur oder durch Zugabe von 2 g festem Natriumformiat (NaOOCH) und Erwärmen auf etwa 80°C . Nach Einsatz der Reduktion (zu erkennen durch eine Schwarzfärbung des Katalysators) wird nochmals etwa 45 min gerührt, bevor der Katalysator mit einer Fritte (Größe 4) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei ca. 70°C im Trockenschrank getrocknet wird.

Es ergibt sich daraus eine Metallbeladung von 4,7% Pd und 1,18% Cu.

*Arbeitsvorschrift AV 3 zur Herstellung von PdSn-Katalysatoren*⁴

2 g Aluminiumoxid HL 1000 werden bei Raumtemperatur in 40 ml 2,5%iger Natriumcarbonatlösung (Na_2CO_3) 15 min lang mit einem Magnetrührer suspendiert. 20 ml einer 1,38%igen Dinatriumtetrachloropalladat-Lösung (20 ml der Na_2PdCl_4 -Lösung enthalten 166,6 mg PdCl_2 bzw. 100 mg Pd) werden innerhalb von ca. 30 min zur Trägersuspension getropft. Nach beendeter Zugabe wird nochmals 15 min gerührt und anschließend eine frisch zubereitete Lösung von 48 mg Zinndichlorid-Monohydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsprechend 25 mg Sn) in 10 ml gesättigter Kochsalzlösung (NaCl) innerhalb von 5 min zur Suspension getropft. Der pH-Wert wird auf 10,5 eingestellt und weitere 15 min gerührt. Die Reduktion erfolgt durch Zugabe von 1,33 g Natriumformiat (NaOOCH) bei ca. 80°C . Nach Einsatz der Reduktion (zu erkennen durch eine Schwarzfärbung des Katalysators) wird nochmals etwa 45 min gerührt, bevor der Katalysator mit einer Fritte (Größe 4) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei ca. 70°C im Trockenschrank getrocknet wird.

Es ergibt sich daraus eine Metallbeladung von 4,7% Pd und 1,18% Sn.

*Arbeitsvorschrift AV 4 zur Herstellung von PdIn-Katalysatoren*⁴⁵

2 g Aluminiumoxid HL 1000 werden bei Raumtemperatur in 40 ml 2,5%iger Natriumcarbonatlösung (Na_2CO_3) 15 min lang mit einem Magnetrührer suspendiert. 20 ml einer 1,38%igen Dinatriumtetrachloropalladat-Lösung (20 ml der Na_2PdCl_4 -Lösung enthalten 166,6 mg PdCl_2 bzw. 100 mg Pd) werden innerhalb von ca. 30 min zur Trägersuspension getropft. Nach beendeter Zugabe wird nochmals 15 min gerührt und anschließend eine frisch zubereitete Lösung von 48 mg Indiumtrichlorid (InCl_3 , entsprechend 25 mg In) in 10 ml gesättigter Kochsalzlösung (NaCl) innerhalb von 5 min zur Suspension getropft. Der pH-Wert wird auf 10,5 eingestellt und weitere 15 min gerührt. Die Reduktion erfolgt durch Zugabe von 1,33 g Natriumformiat (NaOOCH) nach Erwärmen auf ca. 80°C . Nach Einsatz der Reduktion (zu erkennen durch eine Schwarzfärbung des Katalysators) wird nochmals etwa 45 min gerührt, bevor der Katalysator mit einer Fritte (Größe 4) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei ca. 70°C im Trockenschrank getrocknet wird.

Es ergibt sich daraus eine Metallbeladung von 4,7% Pd und 1,18% In.

7.1.3 Präparation von Pt-Trägerkatalysatoren

Arbeitsvorschrift AV 5 zur Herstellung von Pt-Katalysatoren

3 g Aluminiumoxid HL 1000 werden bei Raumtemperatur in 40 ml 2,5%iger Natriumcarbonatlösung (Na_2CO_3) 15 min lang mit einem Magnetrührer bei 50°C suspendiert. 400 mg Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entsprechend 150 mg Pt) gelöst in 30 ml Wasser werden innerhalb von ca. 30 min zur Trägersuspension getropft. Nach beendeter Zugabe wird nochmals 15 min gerührt und anschließend der pH-Wert auf 10,5 eingestellt. Die Reduktion erfolgt durch Zugabe von 0,3 g Natriumborhydrid (NaBH_4) in 30 ml Wasser bei 50°C. Nach Einsatz der Reduktion (zu erkennen durch eine sofortige Schwarzfärbung des Katalysators) wird nochmals etwa 45 min gerührt, bevor der Katalysator mit einer Fritte (Größe 4) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei ca. 70°C im Trockenschrank getrocknet wird.

Es ergibt sich daraus eine Metallbeladung von 4,7% Pt.

Arbeitsvorschrift AV 6 zur Herstellung von Pt-Bimetallkatalysatoren (Metallverhältnis Pt:Me 5:1)

3 g Aluminiumoxid HL 1000 werden bei Raumtemperatur in 40 ml 2,5%iger Natriumcarbonatlösung (Na_2CO_3) 15 min lang mit einem Magnetrührer bei 50°C suspendiert. 400 mg Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entsprechend 150 mg Pt) in 30 ml Wasser gelöst werden innerhalb von ca. 30 min zur Trägersuspension getropft. Nach beendeter Zugabe wird nochmals 15 min gerührt und anschließend

- a) eine frisch zubereitete Lösung von 57 mg Zinndichlorid-Monohydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsprechend 50 mg Sn) gelöst in 10 ml gesättigter Kochsalzlösung (NaCl)
- b) oder eine Lösung von 57,8 mg Indiumtrichlorid (InCl_3 , entsprechend 30 mg In) gelöst in 10 ml Wasser
- c) oder eine Lösung von 48 mg Bleidinitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, entsprechend 30 mg Pb) gelöst in 10 ml Wasser
- d) oder eine Lösung von 69,62 mg Bismuthtrinitrat-Pentahydrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, entsprechend 30 mg Bi) gelöst in 10 ml 1M Essigsäure (CH_3COOH)

innerhalb von 5 min zur Suspension getropft und weitere 15 min gerührt. Anschließend wird der pH-Wert auf 10,5 eingestellt und weitere 15 min gerührt. Die Reduktion erfolgt durch Zugabe von 0,3 g Natriumborhydrid (NaBH_4) in 30 ml Wasser bei 50°C. Nach Einsatz der Reduktion (zu erkennen durch eine sofortige Schwarzfärbung des Katalysators) wird nochmals etwa 45 min gerührt, bevor der Katalysator mit einer Fritte (Größe 4) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei ca. 70°C im Trockenschrank getrocknet wird.

Es ergibt sich daraus eine Metallbeladung von 4,7% Pt und 0,9% Zweitmetall.

7.2 Präparation von polymerstabilisierten Kolloiden

Allgemeine Arbeitsvorschriften **AV 7a** und **AV 7b** zur Herstellung von polymerstabilisierten Pd-Kolloiden durch Reduktion in Alkohol/Wasser-Gemischen (modifizierte Vorschrift nach ²¹⁷):

Zu einer Lösung von 4 g Polymer in einem Alkohol/Wasser-Gemisch (s. a. Tabelle 7.2.1) werden 20 ml einer 1,38%igen Dinatriumtetrachloropalladat-Lösung (20 ml der Na₂PdCl₄-Lösung enthalten 166,6 mg PdCl₂ bzw. 100 mg Pd) gegeben und 1 Stunde unter Rückfluß umgesetzt. Während der Reduktion bildet sich ein braunes kolloidales Sol. Wenn nicht anders erwähnt, wird Ethanol (EtOH) als Alkohol verwendet.

Nach dem Erkalten wird der nicht umgesetzte Alkohol durch Dialyse entfernt.

Dabei wird das kolloidale Sol kontinuierlich ca. 30 min durch das intrakapillare Volumen eines Hohlfaserdialysatormoduls FRESENIUS F5 HPS im Gegenstrom zu deionisiertem Wasser im extrakapillaren Volumen umgepumpt. Die Rückhaltung des kolloidalen Sols ist dabei vollständig.

Tabelle 7.2.1: Überblick über Volumina und Mengen bei der Herstellung von Pd-Solen nach **AV 7**

Arbeitsvorschrift	Wasservolumen [ml]	Alkoholvolumen [ml]	Menge PVP [g]	Volumen [PdCl ₄] ²⁻ -Lsg. [ml]
AV 7a	80	100	4	20
AV 7b	180	100	4	20

Arbeitsvorschrift **AV 7c** zur Herstellung von polymerstabilisierten Pd-Kolloiden durch Reduktion in einer Methanol/Natriumhydroxid-Lösung (modifizierte Vorschrift nach ²¹⁷):

Zu einer Lösung von 4 g PVP und 194 mg (4,85 mM) Natriumhydroxid (NaOH) in Methanol (MeOH) werden 211 mg (0,94 mM, entspricht 100 mg Pd) Palladiumacetat (Pd(CH₃COO)₂) gegeben und 1 h unter Rückfluß umgesetzt. Während der Reduktion bildet sich ein braunes kolloidales Sol.

Nach dem Erkalten wird der nicht umgesetzte Alkohol durch Dialyse entfernt.

Dabei wird das kolloidale Sol kontinuierlich ca. 30 min durch das intrakapillare Volumen eines Hohlfaserdialysatormoduls FRESENIUS F5 HPS im Gegenstrom zu deionisiertem Wasser im extrakapillaren Volumen umgepumpt. Die Rückhaltung des kolloidalen Sols ist dabei vollständig.

Arbeitsvorschrift **AV 8** zur Herstellung eines Sulfobetain stabilisierten Pd-Sols (modifizierte Vorschrift nach ¹⁴⁴)

162,5 mg (0,94 mM, entspricht 100 mg Pd) Palladiumdichlorid (PdCl₂) und 1,26 g (3,76 mM) 3-(Dimethyldodecylammonium)-propansulfonat (SB 12) werden in 150 ml Wasser gelöst. Dabei bildet sich eine tiefrote Lösung. Anschließend erfolgt die Reduktion durch Zutropfen von 75 ml einer Natriumbortetrahydrid (NaBH₄)-Lösung

(1,2 g/l) unter intensivem Rühren. Während der Reduktion bildet sich ein braunschwarzes kolloidales Sol. Nach beendeter Zugabe wird ca. 45 min unter Rückfluß umgesetzt.

Arbeitsvorschrift AV 9a zur Herstellung von polymerstabilisierten Pt-Kolloiden durch Reduktion in EtOH/Wasser-Gemischen (modifizierte Vorschrift nach ²¹⁷):

Zu einer Lösung von 4,27 g Polymer in einem Ethanol-Wasser Gemisch (150 ml Ethanol/300 ml Wasser) werden 400 mg (0,769 mM, entspricht 150 mg Pt) Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gegeben und 1 h unter Rückfluß umgesetzt. Während der Reduktion bildet sich ein braunes kolloidales Sol.

Nach dem Erkalten wird der nicht umgesetzte Alkohol durch Dialyse entfernt. Dabei wird das kolloidale Sol kontinuierlich ca. 30 min durch das intrakapillare Volumen eines Hohlfaserdialysatormoduls FRESENIUS F5 HPS im Gegenstrom zu deionisiertem Wasser im extrakapillaren Volumen umgepumpt. Die Rückhaltung des kolloidalen Sols ist dabei vollständig.

Arbeitsvorschrift AV 9b zur Herstellung von polymerstabilisierten Pt-Kolloiden durch Reduktion in einer Methanol/Natriumhydroxid-Lösung (modifizierte Vorschrift nach ²¹⁷):

Zu einer Lösung von 3,27 g Polymer und 292 mg (7,29 mM) Natriumhydroxid (NaOH) in 300 ml Methanol (MeOH) werden 400 mg (0,769 mM, entspricht 150 mg Pt) Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gegeben und 1 h unter Rückfluß umgesetzt. Während der Reduktion bildet sich ein braunes kolloidales Sol.

Nach dem Erkalten wird der nicht umgesetzte Alkohol durch Dialyse entfernt. Dabei wird das kolloidale Sol kontinuierlich ca. 30 min durch das intrakapillare Volumen eines Hohlfaserdialysatormoduls FRESENIUS F5 HPS im Gegenstrom zu deionisiertem Wasser im extrakapillaren Volumen umgepumpt. Die Rückhaltung des kolloidalen Sols ist dabei vollständig.

Arbeitsvorschrift AV 10 zur Immobilisierung von polymerstabilisierten Pt- und Pd-Kolloiden durch Trägerung auf keramischen Trägermaterialien (modifizierte Vorschrift nach ²³⁹):

Zu einer Suspension von 1 g Trägermaterial in ca. 50 ml Wasser und 0,54 ml Ameisensäure wird ein definiertes Metallgehalt zwischen 3 und 6 mg enthaltendes kolloidales PVP/-, PVAL/- oder PVP/Pd oder Pt-Sol gegeben. Nach ca. einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das beladene Trägermaterial mit einer Fritte (Größe 4) vom vollständig entfärbten Überstand abgetrennt, mehrfach mit MeOH und Wasser gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 70°C getrocknet. Die Metallbeladung betrug unter Annahme einer vollständigen Adsorption des gesamten im Sol vorhandenen Polymers zwischen 0,3 und 0,6%.

Arbeitsvorschrift AV 11 zur Modifizierung eines geträgerten polymerstabilisierten Pd/PVP-Sols durch CSR-Umsetzung:

19 mg Zinndichlorid-Monohydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden in 10 ml gesättigter Kochsalzlösung (NaCl) unter Erwärmen gelöst und mit 2 ml Ameisensäure (HCOOH) zu einer Suspension von 1 g eines nach **AV 7b** synthetisierten und anschließend nach **AV 10** geträgerten Pd/PVP/HL 1000-Sols (Beladung: 0,32% Pd) in ca. 25 ml Wasser gegeben. Nach zweistündigem Erwärmen bei 60-80°C wird das Trägermaterial abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 80°C getrocknet.

Die Beladung des Trägermaterials betrug nach AAS 0,4% Pd und 0,07% Sn.

7.3 Verwendete Dialysatoren und Befüllung des intrakapillaren Volumens von Hohlfaserdialysatormodulen mit Trägerkatalysatoren und kolloidalen Solen

Zur Immobilisierung von Katalysatoren wurden kommerziell erhältliche Low-Flux-Hohlfaserdialysatoren der Firmen COBE Laboratories und FRESSENIUS Medical Care Deutschland GmbH verwendet.

Die COBE-Dialysatoren der HG-Reihe sind dabei mit Hemophan[®]-Membranen der Fa. AKZO NOBEL bestückt. Bei Hemophan[®] handelt es sich um eine synthetisch modifizierte Cellulosemembran^{301, 302, 280}. Durch das Einbringen positiv geladener O-2-Diethylaminoethyl-Gruppen (DEAE-Gruppen) wird die Permeabilität und die Hämokompatibilität verbessert. Die Membranen weisen zudem eine hohe Phosphat-Clearance-Rate auf. Als nachteilig stellte sich jedoch heraus, daß es nicht möglich ist, die Ports ohne Zerstörung des Moduls abzunehmen, was das Entfernen des Katalysators z. B. nach einem Langzeiteinsatz zur weiteren Charakterisierung erschwerte. Deshalb wurden die zu Beginn der vorliegenden Arbeit bevorzugt eingesetzten COBE-Module im weiteren Verlauf der Arbeit durch Module der Fa. FRESSENIUS ersetzt. Diese sind mit hydrophilen Polysulfonmembranen mit asymmetrischer Struktur bestückt³⁰³. Im Gegensatz zu den COBE-Modulen ist ein Abschrauben der Ein- bzw. Auslaßports zum intrakapillaren Volumen (IKR) möglich, was die Entfernung des Katalysators erleichtert.

Die Versuche mit immobilisierten kolloidalen Solen wurden ausschließlich unter Verwendung von FRESSENIUS-Dialysatoren durchgeführt, da es bei Verwendung der COBE-Module zu einer signifikanten, nicht reversiblen Adsorption an der Hemophan[®]-Membran mit deutlicher Veränderung der chemisch-katalytischen Eigenschaften der Nanosole kommt (s. a. Abschnitt 13.5.2).

Eine Übersicht über die verwendeten Module gibt Tabelle 7.3.1.

Abbildung 7.3.1 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Hohlfaser aus Hemophan[®].

Tabelle 7.3.1: Übersicht über die verwendeten Dialysatormodule

Modul	IKR [ml] /1/	EKR [ml] /2/	Clearance- Rate [ml/min] /1/	Membran- stärke [μm] /1/	Membran- fläche [m^2] /1/
COBE					
100 HG	18	38	102*	8	0,22
200 HG	34	50	150	8	0,6
400 HG	47	33	177	6,5	0,9
500 HG	58	39	184	6,5	1,1
FRESENIUS					
F4	42	71	155	40	0,7
F5 HPS	63	106	174	40	1,0
F6	98	107	188	40	1,3
F8	110	149	186	40	1,8

/1/ Herstellerangaben nach ^{301, 303}, Clearance-Rate für Harnstoff: in vitro-Daten nach ISO 8637-Standard, Q_B 200 ml/min, Q_D 500 ml/min; /2/ experimentell ermittelte Daten;
* aus /1/ Q_B 150 ml/min, Q_D 500 ml/min

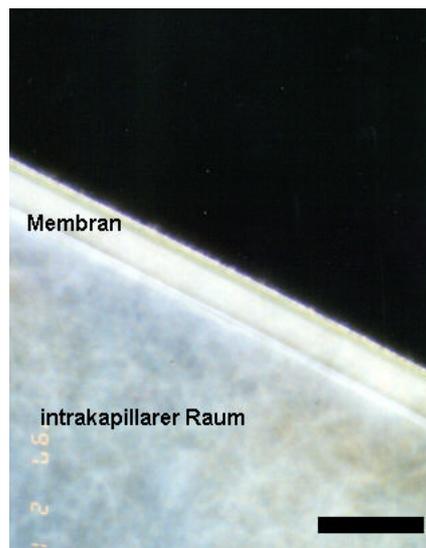


Abbildung 7.3.1: Photo einer Hemophan[®]-Membran aus COBE 500 HG (Balken: 50 μm)

Allgemeine Arbeitsvorschrift AV 13 zur Befüllung des intrakapillaren Volumens von Hohlfaserdialysatormodulen mit Trägerkatalysatoren oder Kolloiden

Zur Befüllung der Dialysatoren mit Trägerkatalysator wurde das Katalysatorpulver mit Inertmaterial verdünnt, um zum einen die Menge des eingesetzten Katalysators zu minimieren und zum anderen eine genügend hohe Packungsdichte zu erreichen. Dabei sollte ein Absacken der Packung in den Fäden bzw. im intrakapillaren Volumen über die Versuchsdauer verhindert werden. Als Inertmaterial wurde dabei HL 1000 verwendet. Die Gesamtfeststoffmenge richtet sich dabei nach dem vom jeweiligen Hersteller angegebenen intrakapillaren Raum IKR und wurde experimentell zu 0,4 g Feststoff/ml IKR ermittelt.

Zur Beladung des IKRs mit Feststoff wird dieser in Wasser suspendiert und mittels einer Kolbenmembranpumpe zunächst durch das IKR gepumpt, um eine vollständige und gleichmäßige Beschickung aller Fäden zu gewährleisten (s. a. Abbildung 7.3.2). Anschließend wird der Auslaßport des IKR verschlossen und die Katalysatorsuspension in den intrakapillaren Raum eingepumpt und verdichtet, wobei das Wasser der Suspension aus dem intrakapillaren Raum durch die Membran aufgrund der Druckdifferenz entweicht. Nach beendeter Beschickung wird das so beladene Modul bis zum Einsatz im Kühlschrank bei 4°C an Luft aufbewahrt.

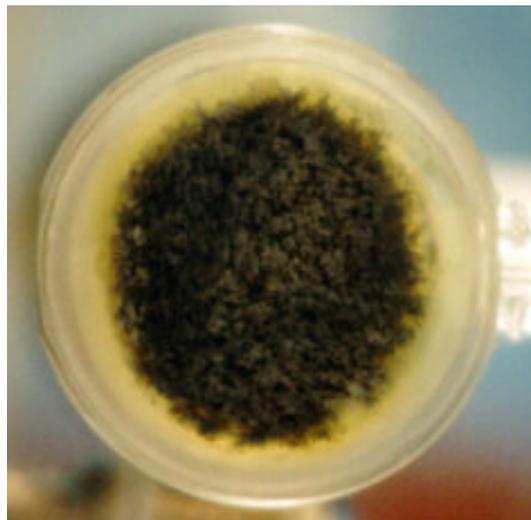


Abbildung 7.3.2: Aufsicht auf ein mit Trägerkatalysator befülltes FRESSENIUS F5 HPS-Modul

7.4 Herstellung einer 2-Keto-L-Gulonsäurelösung und Bestimmung des 2-Keto-L-Gulonsäure-Gehaltes

2-Keto-L-Gulonsäure (2-KLG) ist kommerziell nicht erhältlich.

Als Derivat ist Diaceton-2-Keto-L-Gulonsäure bzw. (-)-2,3:4,6-Di-O-isopropyliden-2-Keto-L-Gulonsäure (DA-2-KLG) kommerziell verfügbar, da es ein Intermediärprodukt der Vitamin C-Synthese nach REICHSTEIN-GRÜSSNER darstellt.

Die Herstellung von 2-KLG aus DA-KLG zur Erstellung eines Standards erfolgt durch einstündiges Refluxieren einer wäßrigen Lösung von 5 g DA-KLG in 400 ml und Überführung der Reaktionslösung in eine Maßlösung (500 ml).

Bei vollständiger Ausbeute ergibt sich eine Maßlösung mit 6,64 g/l 2-KLG. Durch Bestimmung des nicht umgesetzten Anteils an DA-KLG mittels HPLC durch Vergleich mit einer DA-KLG-Lösung bekannter Konzentration ergaben sich Ausbeuten von 94-96%.

8 Versuche zur katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion

8.1 Teststände und Katalysatorrestung beim absatzweisen Betrieb

8.1.1 Diskontinuierlicher Slurry-Betrieb von Katalysatoren und Kolloiden

Die Versuchsanlage zur Durchführung von absatzweisen Versuchen im Slurry-Batch-Betrieb ist schematisch in Abbildung 8.1.1 dargestellt.

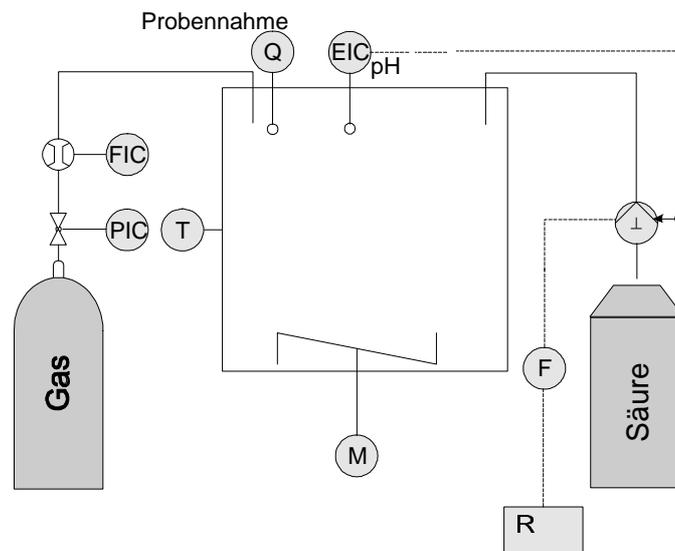


Abbildung 8.1.1: Schema des verwendeten diskontinuierlichen Katalysatorrestandes (Gas: Wasserstoff, Stickstoff; Neutralisationsmittel: 0,2 M Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure, 0,4 M Ameisensäure)

Die Reaktionen wurden in thermostatisierbaren 500 ml-Reaktoren aus Glas durchgeführt. Die Reaktionssuspension bzw. die kolloidalen Sole wurden dabei mit einem Magnetrührern gerührt.

Der Gaseintrag (Wasserstoff oder Stickstoff) erfolgte über eine Fritte und wurde mittels eines thermischen Durchflußmessers oder eines Schwebekörperdurchflußmessers geregelt.

Mit einer pH-Glaselektrode wurde der pH-Wert gemessen und mittels einer pH-Stat-Anlage durch Zugabe eines Neutralisationsmittels konstant gehalten. Die zugeführte Menge an Neutralisationsmittel konnte in Abhängigkeit der Zeit über einen Schreiber bzw. Drucker registriert werden und bei Bedarf zur Auswertung der Versuche herangezogen werden (s. a. Abschnitt 8.1.4.1).

Die Probenahme erfolgte über eine Kapillare mit Hilfe von Spritzen. Direkt nach der Probenahme erfolgte bei Versuchen mit Trägerkatalysator eine Abtrennung des Katalysators mit Hilfe von 0,45 μm -Cellulosenitrat- oder -acetatfiltern, um eine Weiterreaktion auszuschließen. Da die Abtrennung von kolloidalen Solen mittels Filtration schwierig ist, wurden Proben aus Versuchen mit Kolloiden direkt nach der

Entnahme mit 0,1 M NaOH auf 1/10 der ursprünglichen Konzentration verdünnt, um die Reaktion abzustoppen.

8.1.2 Diskontinuierlicher Betrieb von Katalysatoren und Kolloiden im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

Neben absatzweise betriebenen Experimenten mit suspendierten Trägerkatalysatoren und freien kolloidalen Solen wurden auch Experimente mit in einem Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor immobilisierten Trägerkatalysatoren und kolloidalen Solen durchgeführt. Der Versuchsaufbau entsprach dabei im wesentlichen dem im vorangegangenen Abschnitt 8.1.1 dargestellten Aufbau zur Testung von Katalysatoren und Kolloiden im Slurry-Batch-Betrieb. Die Katalysatoren bzw. die Kolloide wurden jedoch wie in **AV 13** beschrieben in das intrakapillare Volumen von Hohlfaserdialysatoren eingefüllt. Die so beladenen Module wurden dabei als Schlaufenreaktor betrieben, indem der Inhalt des mit pH-Meß- und Regeleinheit und Gaseintrag versehenen thermostatisierten Glasreaktors mittels einer Schlauchpumpe mit hoher Flußrate kontinuierlich durch den extrakapillaren Raum des Moduls gepumpt wurde (s. a. Abschnitt 11.1.1). Dadurch wurden sekundäre Stofftransporteffekte durch diffusive Grenzschichten an den Membranen sowie der Umsatz beim einmaligen Durchfließen durch den extrakapillaren Raum (EKR) minimiert. So wurde erreicht, daß im ideal durchmischten Glasreaktor zu jedem Zeitpunkt die gleichen Konzentrationsverhältnisse wie im EKR herrschten und die Stofftransporteffekte auf die Diffusionswiderstände bei der Permeation durch die Membran sowie auf die Diffusion innerhalb der Katalysatorpackung in den Hohlfäden beschränkt blieben.

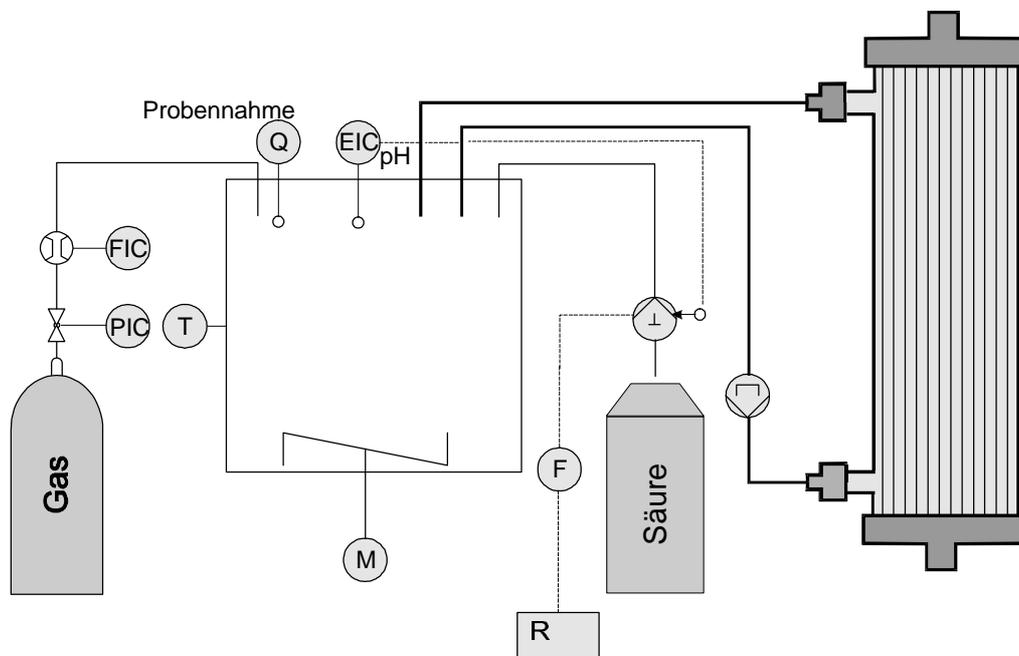


Abbildung 8.1.2: Schema des verwendeten diskontinuierlichen Katalysator-teststandes mit Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor (Gas: Wasserstoff, Stickstoff; Neutralisationsmittel: 0,2 M Salzsäure oder 0,4 M Ameisensäure)

8.1.3 Reaktionsbedingungen

Sofern nicht anders angegeben, wurden beim Einsatz der Katalysatoren und Kolloide in den in Abschnitten 8.1.1 und 8.1.2 beschriebenen Testständen die in Tabelle 8.1.1 und Tabelle 8.1.2 angeführten, allgemeinen Reaktionsbedingungen eingehalten.

Tabelle 8.1.1: Reaktionsbedingungen für absatzweise betriebene Slurry-Versuche

Volumen der Suspension bzw. des Sols	500 ml
Temperatur	10°C
Anfangskonzentrationen (Nitrat oder Nitrit)	100 mg/l
pH-Wert	6
Katalysatormenge	0,2-2 g/l
Menge an kolloidalem Pd	10-100 mg/l
Gasstrom (bei Versuchen mit Wasserstoff) /1/	50 ml/min
Rührerdrehzahl	800 U/min

Tabelle 8.1.2: Reaktionsbedingungen für absatzweise betriebene Versuche im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

Volumen der Suspension bzw. des Sols	500 ml
Temperatur	10°C
Anfangskonzentrationen (Nitrat oder Nitrit)	100 mg/l
pH-Wert	6
immobilisierte Katalysatormenge	0,5-5 g
immobilisierte Menge an kolloidalem Pd	10-100 mg
Volumenstrom im EKR	500 ml/min
Gasstrom (Versuche mit Wasserstoff) /1/	50 ml/min
Rührerdrehzahl	800 U/min

/1/ Bei diesen Begasungsraten konnte gezeigt werden, daß zu jeder Zeit eine Sättigung von Wasserstoff in der Reaktionssuspension vorliegt (Unabhängigkeit der Aktivität und Ammoniumbildung von der Begasungsrate). Die als maximale reaktorspezifische Aktivität bezeichnete Nitritabbaurate, ab der bei einer Begasungsrate von 50 ml/min und dem beschriebenen Aufbau mit beginnender Wasserstofflimitierung zu rechnen ist, wurde von PRÜSSE zu 350 mg Nitrit/h ermittelt und sollte näherungsweise auch für den Nitratabbau gelten⁸⁷. Diese Aktivität wurde bei allen Versuchen nicht erreicht.

8.1.4 Durchführung der Versuche und Ermittlung der Aktivität, Selektivität und Ammoniumbildung

8.1.4.1 Versuche mit Wasserstoff als Reduktionsmittel

Bei absatzweise betriebenen Versuchen im Slurry-Reaktor oder im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor wurde der mit 495 ml deionisiertem Wasser (Leitfähigkeit $< 5 \mu\text{S}/\text{cm}$) und dem Katalysator oder mit 495 ml des kolloidalen Sols befüllte Reaktor zur Reduktion des im Wasser befindlichen Sauerstoffes sowie zur Aktivierung der Katalysatoren 30 min mit Wasserstoff begast. Bei Versuchen mit dem Hohlfaserschlaufenreaktor wurde dabei der Inhalt des Glasreaktors kontinuierlich durch das extrakapillare Volumen des mit Trägerkatalysator oder kolloidalem Sol beschickten Dialysatormoduls gepumpt. Anschließend wurde der pH-Wert mit Salzsäure (HCl) oder Natriumhydroxid-Lösung auf pH 6 eingestellt und 5 ml einer 10 g/l Nitrat bzw. Nitrit enthaltenden Lösung von Natriumnitrat (NaNO_3) oder Natriumnitrit (NaNO_2) zugegeben. Die Begasung wurde über den gesamten Reaktionsverlauf aufrecht erhalten.

Die Neutralisation der im Reaktionsverlauf gebildeten Hydroxid-Ionen erfolgte durch 0,2 M HCl, die Probenahme erfolgte in regelmäßigen, geeigneten Abständen wie in Abschnitt 8.1.1 beschrieben.

Die Bestimmung der Aktivität erfolgte in der Regel durch die Auswertung der Konzentrations-Zeit-Kurven des Nitrat- bzw. Nitritabbaus (s. a. Abbildung 8.1.3). Die Aktivität wurde dabei als **mittlere spezifische Aktivität** angegeben, die auf einen Umsatz von 98-99% bezogen ist .

Wenn keine geeigneten Proben bzw. Proben in einer nicht genügend hohen Quantität vorlagen, erfolgte die Ermittlung der Aktivität in einzelnen Fällen aus der Titrationskurve der über den Reaktionsverlauf zutitrierten Säuremenge.

Die zeitliche Aufzeichnung der zutitrierten Säuremenge im pH-Stat-Betrieb bei der Nitritreduktion ermöglichte aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion die Bestimmung des umgesetzten Nitrits und somit die Bestimmung der Aktivität.

Bei Nitratabbauversuchen kann diese Methode nur herangezogen werden, wenn eine nur geringe intermediäre Nitritfreisetzung erfolgt und somit die Nitratabbaurate weitgehend der Nitritabbaurate entspricht. Dies war bei fast allen durchgeführten Reaktionen der Fall. Zu Fehlern kann es bei einer signifikanten Ammoniumbildung kommen, insbesondere dann, wenn Ammonium erst nach dem vollständigen Abbau des Nitrates bzw. Nitrites langsam vom Katalysator desorbiert.

Im Regelfall ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der aus der Titrationskurve und der aus der Nitrat- bzw. Nitritabbaukurve berechneten Aktivität (s. a. Abbildung 8.1.4). Die Ammoniumbildung bezog sich bei allen Versuchen auf einen vollständigen Abbau des Nitrates bzw. Nitrites.

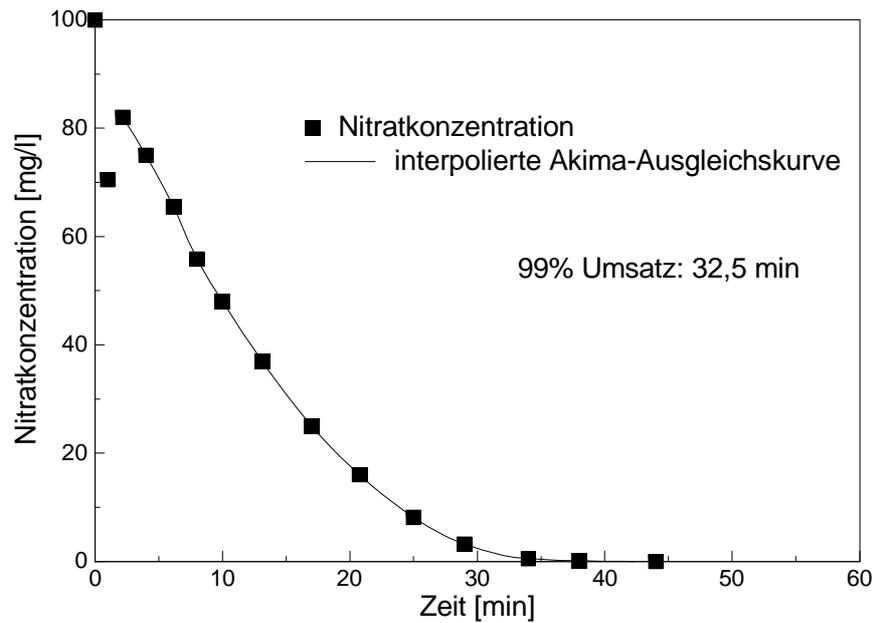


Abbildung 8.1.3: Beispieldiagramm der Ermittlung der mittleren spezifischen Aktivität aus einer Konzentrations-Zeit-Kurve (0,5 g PdSn/HL 1000)

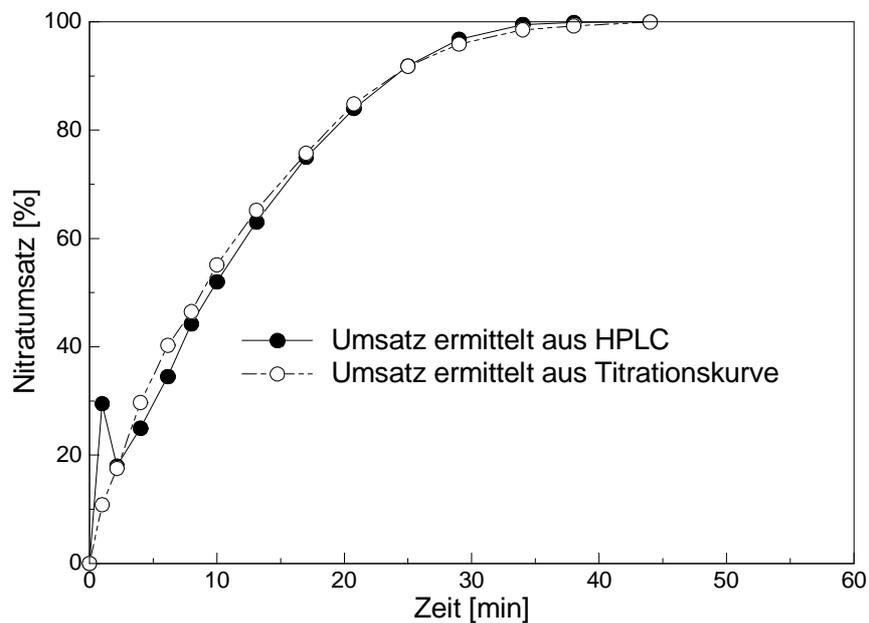


Abbildung 8.1.4: Vergleich des aus der Konzentrations-Zeitkurve und der Titrationskurve ermittelten Nitratumsatzes (0,5 g PdSn/HL 1000, pH 6)

8.1.4.2 Versuche mit Ameisensäure als Reduktionsmittel

Bei absatzweise betriebenen Versuchen im Slurry-Reaktor oder mit dem Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor wurde der mit 495 ml deionisiertem Wasser (Leitfähigkeit $< 5 \mu\text{S/cm}$) und dem Katalysator befüllte Reaktor mit Stickstoff zur Strippung des im Wasser befindlichen Sauerstoffes 30 min begast. Bei Versuchen mit dem Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor wurde der Inhalt des Glasreaktors dabei kontinuierlich durch das extrakapillare Volumen des mit Trägerkatalysator beschickten Dialysatormoduls gepumpt. Anschließend wurde der pH-Wert mit Ameisensäure (HCOOH) auf pH 5 eingestellt und 5 ml einer 10 g/l Nitrat enthaltenden Lösung von Natriumnitrat (NaNO_3) zugegeben. Durch die einsetzende Nitratreduktion stieg der pH-Wert auf 6 an. Die Neutralisation der im Reaktionsverlauf weiterhin gebildeten Hydroxid-Ionen erfolgte durch 0,4 M Ameisensäure (HCOOH), die Probenahme erfolgte in regelmäßigen, geeigneten Abständen wie in Abschnitt 8.1.1 beschrieben.

Im Regelfall setzte die Nitratreduktion nicht direkt nach der Zugabe der Nitratlösung sondern mit teilweise erheblicher zeitlicher Verzögerung ein (1 min - 2 h).

Diese Induktionsphase ist vermutlich durch eine Art Aktivierungs- oder Formierphase am Katalysator bedingt, bei der am Katalysator chemisorbierter Sauerstoff reduziert wird⁴⁵. Diese Induktionsphase bedingt, daß der Beginn der eigentlichen Nitratreduktion nicht genau zu verifizieren ist. Da auch schon während dieser Induktionsphase Ameisensäure verbraucht wird und nach dem vollständigen Abbau noch weiterhin Ameisensäure zur Reaktionssuspension zutitriert wird, um den pH-Anstieg durch ausgasendes Kohlendioxid (CO_2) zu kompensieren, ist auch anhand des zeitlichen Verlaufes der HCOOH -Zudosage keine genaue Bestimmung des Anfangs- und Endpunktes der Reaktion möglich. Der zeitliche Verlauf der Nitratreduktion mit Ameisensäure an den eingesetzten Trägerkatalysatoren zeigt jedoch in einem sehr weiten Konzentrationsbereich eine lineare zeitliche Abnahme der Nitratkonzentration, so daß von einer Reaktionsordnung pseudo-nullter Ordnung ausgegangen werden kann⁴⁵. Zur Ermittlung der Aktivität der Katalysatoren bei Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel wurde deshalb der lineare Bereich der Nitratabbaukurven im Konzentrationsbereich von ca. 20-80 mg/l linear gefittet. Die Steigung der Ausgleichsgeraden (in: mg/l Nitrat/h) bezogen auf die eingesetzte Katalysatormenge (in: g/l) ist somit ein Maß für die **spezifische maximale Aktivität**, die zur Charakterisierung der Katalysatoren bei der Reduktion mit Ameisensäure angegeben wird.

Die Bestimmung der Aktivität bei Versuchen mit Ameisensäure ist beispielhaft in Abbildung 8.1.5 dargestellt.

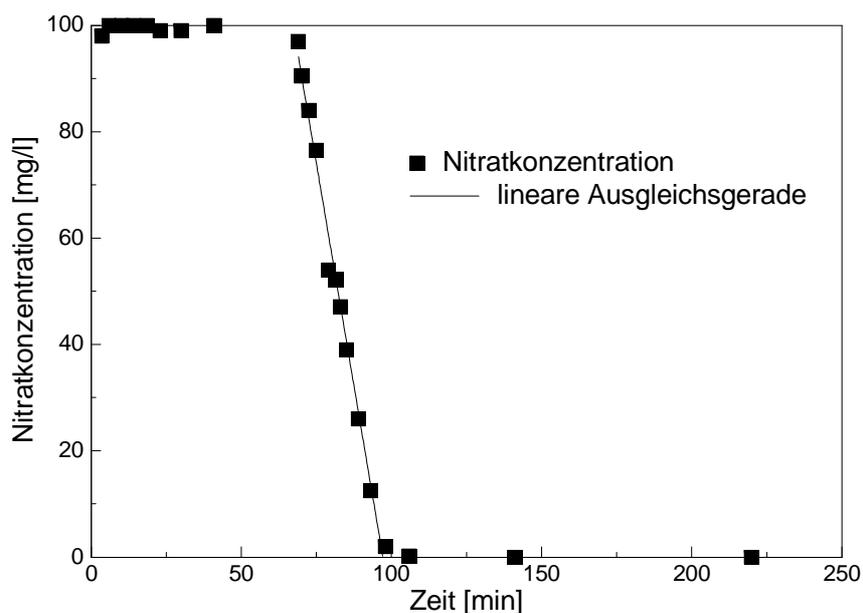


Abbildung 8.1.5: Bestimmung der Aktivität aus der Konzentrations-Zeitkurve beim Einsatz von Ameisensäure als Reduktionsmittel (0,5 g PdSn/HL 1000, pH 6)

Die Ermittlung der Ammoniumbildung bezieht sich wie schon in Abschnitt 8.1.4.1 für die Versuche mit Wasserstoff beschrieben auf den vollständigen Abbau des eingesetzten Nitrates.

8.2 Teststände und Katalysatorrestung beim kontinuierlichen Betrieb im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

8.2.1 Katalysator- und Kolloidteststand

Zur Durchführung von kontinuierlich betriebenen Experimenten mit immobilisierten Trägerkatalysatoren oder kolloidalen Solen im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor wurde der in Abschnitt 8.1.2 beschriebene Katalysatorreststand zum absatzweisen Betrieb von Katalysatoren und Kolloiden im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor entsprechend modifiziert.

Es wurden mit pH-Meß- und Regeleinheit, Gaseintrag und Magnetrührung versehende thermostatisierbare 500 ml- oder 1 l-Glasreaktoren verwendet, deren Inhalt wie schon in Abschnitt 8.1.2 für die diskontinuierlich durchgeführten Experimente beschrieben mittels einer Schlauchpumpe mit hoher Flußrate kontinuierlich durch den extrakapillaren Raum des Dialysemoduls gepumpt wurde (s. a. Abschnitt 11.1.1). Die Versuchsanlage ist schematisch in Abbildung 8.2.1 dargestellt.

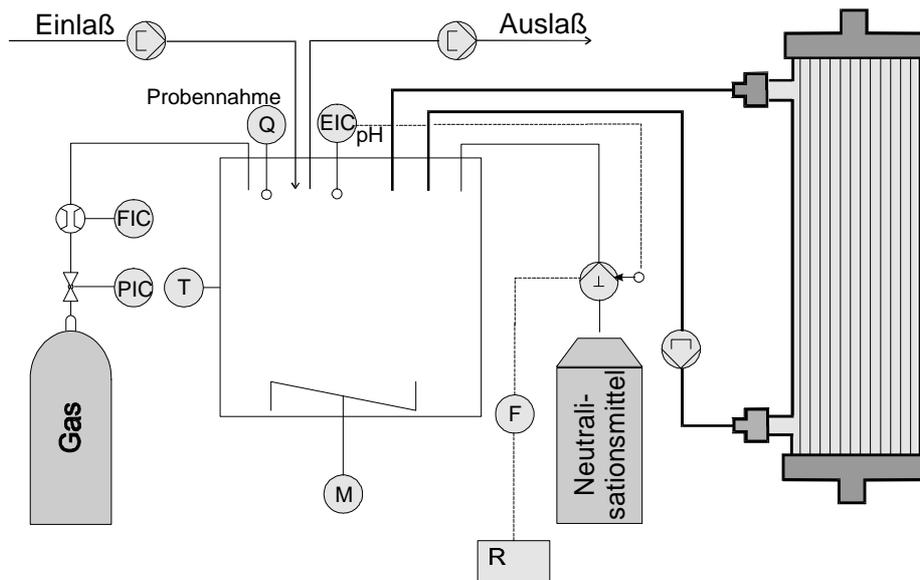


Abbildung 8.2.1: Schema des verwendeten kontinuierlichen Katalysator-teststandes mit Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor (Gas: Wasserstoff, Stickstoff; Neutralisationsmittel: 0,2 M Salzsäure oder 0,2 M NaOH)

Zusätzlich wurden dem Glasreaktor mit Hilfe von Schlauchpumpen Eduktlösung aus einem Vorratsgefäß zugeführt sowie ein äquivalentes Volumen als Ablauf entzogen. Aufgrund der Rührung erfolgte dabei eine sofortige Vermischung mit dem Reaktorinhalt. Das Verweilzeitverhalten dieses kontinuierlichen Reaktorsystems entspricht somit bezüglich der Reaktionslösung weitgehend einem kontinuierlich betriebenen idealen Kessel (KIK)³⁰⁴. Die aus dem Glasreaktor entnommenen Proben entsprechen demzufolge den Ablaufkonzentrationen.

Bei Versuchen mit Wasserstoff als Reduktionsmittel erfolgte der Eintrag direkt in den Glasreaktor. Die Ablaufkonzentration lag aufgrund der hohen Begasungsrate bei der Sättigungskonzentration von Wasserstoff unter den Reaktionsbedingungen (bei 10°C, einem Partialdruck von 1 bar und geringer Salinität 1,7 mg/l H₂ bzw. 0,85 mM/l). Die Neutralisation der gebildeten Hydroxid-Ionen erfolgte durch Zudosage von 0,2 M Salzsäure.

Bei Versuchen mit Ameisensäure als Reduktionsmittel wurde diese in unterschiedlichen Konzentrationen der Eduktlösung zugesetzt. Die pH-Regelung im Glasreaktor erfolgte mittels 0,2 M Natriumhydroxid-Lösung oder mittels 0,2 M Salzsäure. Es erfolgte keine Begasung.

Die in den Vorratsgefäßen gelagerten Eduktlösungen wurden vor Versuchsbeginn bei Raumtemperatur durch Einblasen von Druckluft mit Luft gesättigt, um eine Veränderung der Zusammensetzung der Eduktlösung vor allem bezüglich der reduzierbaren Inhaltsstoffe bei längerer Versuchszeit auszuschließen.

Zur Überprüfung von Undichtigkeit wurde die Versuchsanlage bei Versuchen mit Ameisensäure zusätzlich mit einer Sauerstoffelektrode ausgestattet.

8.2.2 Reaktionsbedingungen und Ermittlung der Aktivität und Selektivität

Die Berechnung der spezifischen Aktivität erfolgte aus dem Produkt des umgesetzten Nitrats bzw. Nitrits und des Eduktvolumenstromes bezogen auf die Menge des immobilisierten Katalysators bzw. des kolloidalen Palladiums.

$$\text{spezifische Aktivität} \left[\frac{\text{mg Nitrat}}{\text{g Kat.} \cdot \text{h}} \right] = \frac{\text{umgesetztes Nitrat} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \cdot \text{Eduktvolumenstrom} \left[\frac{\text{l}}{\text{h}} \right]}{\text{Menge des immobilisierten Katalysators} [\text{g}]}$$

bzw.

$$\text{spezifische Aktivität} \left[\frac{\text{mg Nitrit}}{\text{g Kat.} \cdot \text{h}} \right] = \frac{\text{umgesetztes Nitrit} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \cdot \text{Eduktvolumenstrom} \left[\frac{\text{l}}{\text{h}} \right]}{\text{Menge des immobilisierten Katalysators} [\text{g}]}$$

bzw.

$$\text{spezifische Aktivität} \left[\frac{\text{mg Nitrit}}{\text{mg Pd} \cdot \text{h}} \right] = \frac{\text{umgesetztes Nitrit} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \cdot \text{Eduktvolumenstrom} \left[\frac{\text{l}}{\text{h}} \right]}{\text{Menge des immobilisierten Kolloides} [\text{mg}]}$$

Die Berechnung der Selektivität erfolgte unter der vereinfachenden Annahme, daß alles umgesetzte Nitrat bzw. Nitrit vollständig zu Stickstoff bzw. zu Ammonium umgesetzt wurde und keine Intermediate wie Nitrit oder Distickstoffmonoxid entstehen.

$$\text{Selektivität} [\%] = \frac{\text{umgesetztes Nitrit bzw. Nitrat} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] - \text{gebildet es Ammonium} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right]}{\text{umgesetztes Nitrit bzw. Nitrat} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right]} \cdot 100$$

Bei den Versuchen mit Ameisensäure als Reduktionsmittel erfolgte außerdem eine Bilanzierung des umgesetzten Nitrates, des umgesetzten Luftsauerstoffes, des gebildeten Ammoniums und der dazu verbrauchten Formiatmenge aufgrund der stöchiometrischen Reaktionsgleichungen. Auch hier wurde die teilweise Bildung von Distickstoffmonoxid vereinfachend vernachlässigt bzw. es wurde die Bildung von Stickstoff und Ammonium als einzige Reaktionsprodukte der Nitratreduktion angenommen. Die Bilanzierung ermöglichte dabei eine Überprüfung der Anlage auf ihre Dichtigkeit.

So wurden bei einem Sauerstoffeintrag aus der Umgebungsluft z. B. aufgrund von Undichtigkeiten höhere Formiatumsätze gefunden, als dies durch die eigentlichen reduzierbaren Wasserinhaltsstoffe der Eduktvorlage möglich war (theoretisch benötigtes Formiat). In der Regel wurden jedoch nur Unter- bzw. Überbefunde in der Größenordnung von 10% gefunden, die im wesentlichen auf Meßfehler zurückzuführen sind.

$$\text{Bilanz [\%]} = \frac{\text{umgesetztes Formiat} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] - \text{theoretisch benötigtes Formiat} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right]}{\text{umgesetztes Formiat} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right]} \cdot 100$$

$$\begin{aligned} \text{theoretisch benötigtes Formiat} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] = & \left\{ \text{umgesetztes Nitrat} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] \cdot 2,5 \cdot \frac{\text{Selektivität [\%]}}{100} \right\} + \\ & \left\{ \text{gebildet es Ammonium} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] \cdot 4 \cdot \left(1 - \frac{\text{Selektivität [\%]}}{100} \right) \right\} + \left\{ \text{umgesetzter Sauerstoff} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] \cdot 4 \right\} \end{aligned}$$

Sofern nicht anders angegeben, wurden beim Einsatz der Katalysatoren und Kolloide in dem in Abschnitt 8.2.1 beschriebenen Teststand die in Tabelle 8.2.1 angeführten, allgemeinen Reaktionsbedingungen eingehalten.

Tabelle 8.2.1: Reaktionsbedingungen für kontinuierlich betriebene Versuche im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

Volumen	500 oder 1000 ml
Temperatur	10°C
Eduktkonzentrationen im Einlauf	100 mg/l Nitrat oder Nitrit in deion. Wasser (Leitfähigkeit < 5 µs/cm)
pH-Wert	6
immobilisierte Katalysatormenge	3-10 g
immobilisierte Menge an kolloidalem Pd	20 - 30 mg
Volumenstrom im EKR	500 ml/min
Gasstrom (Versuche mit Wasserstoff)	50 ml/min
Rührerdrehzahl	800 U/min

9 Versuche zur katalytischen Sorboseoxidation

9.1 Katalysator- und Kolloidteststand

Die Versuche zur Bestimmung der Aktivität und Selektivität der Katalysatoren zur Sorboseoxidation wurden in dem in Abbildung 9.1.1 schematisch dargestellten diskontinuierlich betriebenen Slurry-Reaktor durchgeführt. Der Aufbau entspricht weitgehend dem in Abschnitt 8.1.1 dargestellten Teststand zur absatzweisen Untersuchung der Nitrat- und Nitritabbauaktivität von Kolloiden und Katalysatoren.

Gaseintrag, Rührung und pH-Meß- und Regeleinheit entsprachen den dort beschriebenen Einbauten. Zusätzlich wurde der Teststand mit einer Sauerstoffelektrode ausgestattet. Die Reaktionen wurden in thermostatisierten 250 ml-Glasreaktoren durchgeführt.

Die Probennahme erfolgte über eine Kapillare mit Hilfe von Spritzen. Bei Versuchen mit Trägerkatalysatoren erfolgte eine sofortige Abtrennung des Katalysators mit Cellulosenitrat- oder -acetatfiltern und eine Verdünnung der Proben mit 5 mM Schwefelsäure auf 1/10 der ursprünglichen Konzentration. Proben aus Versuchen mit kolloidalen Solen wurden ohne Abtrennung verdünnt.

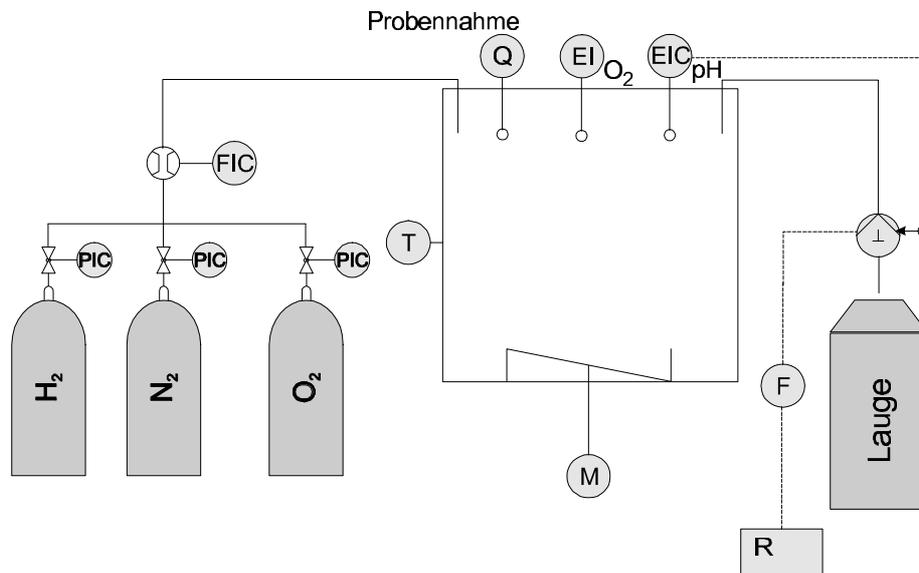


Abbildung 9.1.1: Schema des verwendeten diskontinuierlichen Katalysator-teststandes (Lauge: 1 M NaOH oder 0,4 M Na_2CO_3)

9.2 Reaktionsbedingungen

Sofern nicht anders angegeben, wurden beim Einsatz der Katalysatoren und Kolloide in dem in Abschnitt 9.1 beschriebenen Teststand die in Tabelle 9.2.1 angeführten, allgemeinen Reaktionsbedingungen eingehalten.

Die Reaktionsbedingungen sowie die Durchführung der Experimente orientierten sich weitgehend an den von BRÖNNIMANN angegebenen Werten, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten^{82, 83, 84}.

Im Gegensatz zu BRÖNNIMANN wurde jedoch nur zu Beginn der Reaktion unter sauerstofflimitierten Bedingungen gearbeitet, um eine bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erreichen.

Tabelle 9.2.1: Reaktionsbedingungen für Versuche zur katalytischen Sorboseoxidation

Volumen der Suspension bzw. des Sols	150 ml
Temperatur	50°C
Anfangskonzentrationen (Sorbose)	50 g/l
pH-Wert	7,3
Titrationmittel	0,2 M NaOH
Katalysatormenge	0,5-2 g
Menge an kolloidalem Pt	50-100 mg
Gasstrom (Sauerstoff) /1/	500 ml/min
Rührerdrehzahl	800 U/min

/1/ Die Begasungsraten wurde zu Beginn der Reaktion auf einen hohen Gasstrom eingestellt, um eine schnelle Sättigung der zum Reaktionsbeginn stickstoffgesättigten Reaktionssuspension mit Sauerstoff zu erreichen. Nach dem Einstellen der fast vollständigen Sättigung (> 95%) wurde die Begasungsrate reduziert. Der Sättigungsgrad wurde mittels einer Sauerstoffelektrode überwacht und die Begasungsrate ggf. wieder erhöht.

9.3 Durchführung der Versuche und Ermittlung der Aktivität und Selektivität

Bei absatzweise betriebenen Versuchen zur katalytischen Sorboseoxidation wurde der mit 150 ml Wasser und dem Katalysator oder mit 150 ml des kolloidalen Sols befüllte Reaktor zunächst zur Aktivierung des Katalysators 30 min bei Raumtemperatur mit Wasserstoff begast. Anschließend wurde zur Strippung des gelösten Wasserstoffes ca. 15 min mit Stickstoff begast. Nach der Zugabe von 7,5 g Sorbose wurde unter Stickstoffbegasung auf 50°C (Reaktionstemperatur) aufgeheizt und der pH-Wert mit Salzsäure- oder Natriumhydroxid-Lösung auf pH 7,3 eingestellt. Der Startpunkt der Reaktion wurde durch das Umschalten der Stickstoffbegasung auf Sauerstoffbegasung bzw. Luftbegasung festgelegt. Zu Beginn der Reaktion wurde dabei eine hohe Begasungsrate (ca. 500 ml/min) gewählt, um eine schnellstmögliche Sättigung der Suspension bzw. des Sols mit Sauerstoff bzw. mit Luft zu erreichen.

Die Neutralisation der im Reaktionsverlauf gebildeten Säuren erfolgte durch 0,2 M NaOH, die Probennahme erfolgte in regelmäßigen Abständen wie in Abschnitt 9.1 beschrieben.

Die Bestimmung der Aktivität erfolgte durch die Auswertung der Konzentrations-Zeit-Verläufe des Sorboseabbaus oder aus der Titrationskurve der über den Reaktionsverlauf zutitrierten Basenmenge (s. a. Abbildung 14.2.8 in Abschnitt 14.2).

Sofern nicht anders angegeben, wurde die **spezifische Aktivität** sowie die **Selektivität** auf einen 30%igen Umsatz bezogen.

$$\text{spezifische Aktivität} \left[\frac{\text{mmol Sorbose}}{\text{mg Pt} \cdot \text{h}} \right] = \frac{\text{umgesetzte Sorbose} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right]}{\text{eingesetzte Pt - Menge} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \cdot \text{Reaktionszeit} [\text{h}]}$$

$$\text{Selektivität} [\%] = \left\{ 1 - \frac{\left(\text{umgesetzte Sorbose} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] - \text{gebildet e 2 - Keto - L - Gulonsäure} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] \right)}{\text{umgesetzte Sorbose} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right]} \right\} \cdot 100$$

10 Analytische Methoden

10.1 Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Formiat mittels HPLC

Die Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Formiat erfolgte simultan durch *Ionenpaarchromatographie*. Durch die Anwesenheit eines mit den Anionen Ionenpaare bildenden Kations (hier: n-Octylamin-Kation) ist die Trennung an einer unpolaren Säule möglich. Die Ermittlung der Konzentrationen erfolgte durch externe Einpunktkalibrierung mit einem Standard mit je 100 mg/l Formiat, Nitrit und Nitrat.

Tabelle 10.1.1: Spezifikationen der Nitrat-, Nitrit- und Formiatanalytik

stationäre Phase	Typ ODS-Hypersil 3 μm (reversed-phase-Säule), 60*4,6 mm, Fa. Techlab, Erkerode
mobile Phase	4 ml n-Octylamin, 100 ml Methanol, 1900 ml deionisiertes Wasser, mit konzentrierter Phosphorsäure auf pH 6,5 eingestellt, Flußrate 2,0 ml/min
Pumpe	Typ LC 10 AT, Fa. SHIMADZU, Duisburg
Probenaufgabe	Autosampler Typ LC10 AT, Probenvolumen 20 μl , Fa. SHIMADZU, Duisburg
Detektion	UV-Detektor Typ SPD 10A, direkte Detektion, photometrisch bei 210 nm, Fa. SHIMADZU, Duisburg
Auswertung	PC, Software: Typ LC 10, Fa. SHIMADZU, Duisburg
Retentionszeiten	Formiat 0,6 min; Nitrit 0,85 min; Nitrat 1,32 min

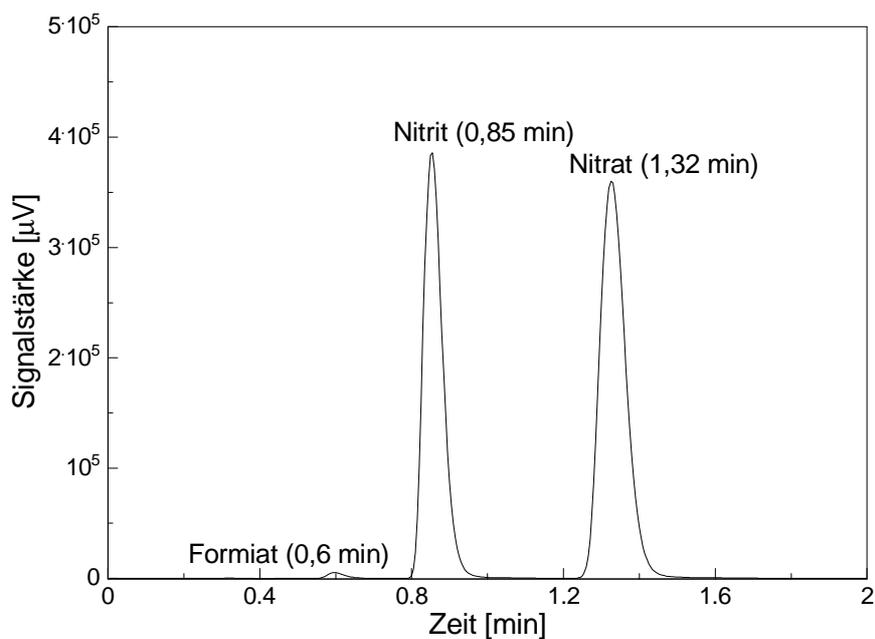


Abbildung 10.1.1: Chromatogramm der Formiat-, Nitrit- und Nitratanalytik

10.2 Bestimmung von Ammonium mittels FIA

Die Bestimmung von Ammonium wurde mittels *Fließinjektionsanalyse* (FIA) durchgeführt³⁰⁵.

Ammonium reagiert mit o-Phtaldialdehyd in Anwesenheit von 2-Mercaptoethanol zu einem photochemisch detektierbaren Produkt, das VIS-photometrisch oder fluoreszenzspektrometrisch bestimmt werden kann. Die Ermittlung der Ammoniumkonzentration erfolgte dabei über eine externe Kalibrierung mit Standards im Konzentrationsbereich von 0,5-20 mg/l (Abbildung 10.2.2).

Tabelle 10.2.1: Spezifikationen der Ammoniumanalytik

Derivatisierungsreagenz	je 100 mM/l KH_2PO_4 und K_2HPO_4 (Phosphatpuffer pH 7); 10 mM/l o-Phtaldialdehyd, 2 mM/l 2-Mercaptoethanol, nach dem Ansetzen wurde das Laufmittel 24 h im Hellen gerührt
Pumpe	Typ LKB Bromma 2151, 2 ml/min, Fa. Techlab, Erkerode
Probenaufgabe	Autosampler Typ Basic Marathon, Probenvolumen 20 μl , Fa. Spark Holland, Fa. Techlab, Erkerode
Detektion	UV-VIS-Detektor Typ SPD 6AV, photometrisch bei 420 nm oder Fluoreszenzdetektor Typ RF-10 A, fluoreszenzspektrometrisch (Extinktion bei 416 nm, Emission bei 482 nm), beide Geräte Fa. SHIMADZU, Duisburg
Auswertung	Integrator Typ C-R6A, Fa. SHIMADZU, Duisburg
Retentionszeiten	0,98 min

Häufig konnten bereits vor Beginn der Abbaureaktionen (also vor der Zugabe des Nitrats bzw. Nitrits zu der Suspension des Katalysators) bei sogenannten "Nullproben" Ammoniumkonzentrationen von 0,1-0,6 mg/l festgestellt werden. Als Quelle ist am Katalysator bereits während der Herstellung oder aus der Umgebungsluft adsorbiertes Ammonium anzunehmen.

Dieser Null- oder Blindwert wurde bei der Bestimmung der Ammoniumbildung nach erfolgtem Nitratabbau von der ermittelten Endkonzentration abgezogen.

Bei den teilweise hochselektiven, nur zu sehr geringen Steigerungen der Ammoniumkonzentration von 0,1 mg/l führenden Nitritabbauversuchen ist der durch dieses Verfahren resultierende Fehler jedoch zu groß. In diesen Fällen muß auf die genaue Angabe der Ammoniumbildung verzichtet werden.

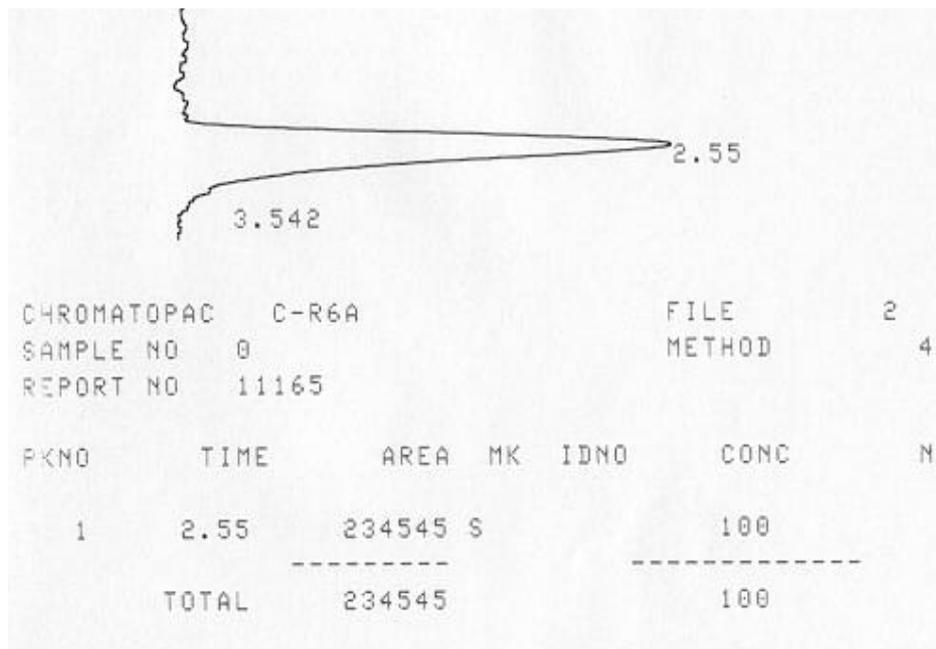


Abbildung 10.2.1: Beispielplot der Ammoniumanalytik

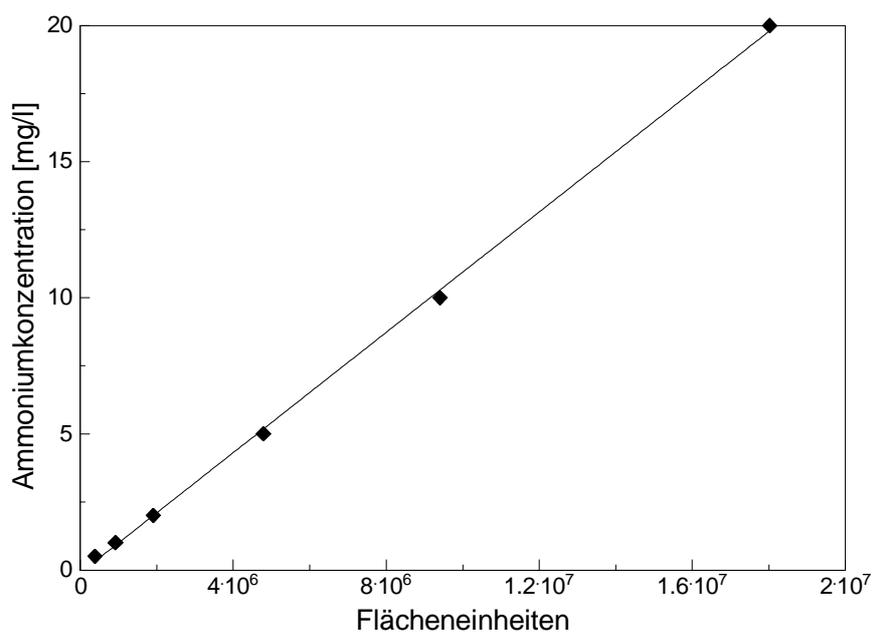


Abbildung 10.2.2: Kalibrierungsgerade zur Ammoniumkonzentrationsbestimmung

10.3 Bestimmung von Distickstoffmonoxid mittels GC

Die Bestimmung von Distickstoffmonoxid erfolgte exemplarisch bei einigen kontinuierlich durchgeführten Versuchen zum Vergleich der Distickstoffmonoxidbildung der verschiedenen Bimetallkatalysatoren. Dazu wurde aus dem Gasüberstand des Reaktors eine Gasprobe (1 ml) mittels einer Spritze entnommen und in ein evakuiertes und mit Helium belüftetes Gasprobenfläschchen überführt.

Auf eine detaillierte Beschreibung des analytischen Meßsystems soll an dieser Stelle verzichtet werden, da die N_2O -Bestimmungen nicht in Form von Routinemessungen durchgeführt wurden. Umfangreiche Beschreibungen finden sich in ^{37, 306, 307}.

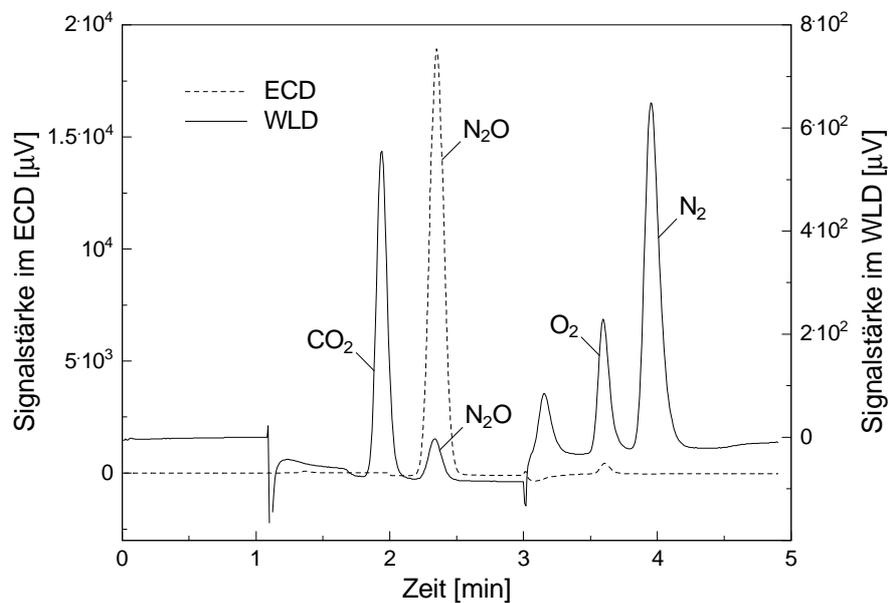


Abbildung 10.3.1: Beispielchromatogramm der GC-Analytik

10.4 Bestimmung von Sorbose, 2-Keto-L-Gulonsäure (2-KLG), 5-Keto-D-Gluconsäure (5-KDG) und Glykolsäure mittels HPLC

Die Bestimmung von Sorbose, 2-Keto-L-Gulonsäure (2-KLG), 5-Keto-D-Gluconsäure (5-KDG) und Glykolsäure wurde mittels HPLC durchgeführt.

Die Detektion erfolgte direkt photometrisch bei 210 nm sowie refraktometrisch. Die Ermittlung der Konzentrationen erfolgte durch externe Einpunktkalibrierung mit einem Standard mit 9 g/l Sorbose, 1,27 g/l 2-Keto-L-Gulonsäure (2-KLG), 0,5 g/l 5-Keto-D-Gluconsäure (5-KDG) und 0,1 g/l Glykolsäure.

Tabelle 10.4.1: Spezifikationen der Sorbose-, 2-KLG-, 5-KDG- und Glykolsäure-Analytik

stationäre Phase	Typ Aminex HPX 87 H, 300*7,8 mm, Fa. BIO-RAD Laboratories, München
mobile Phase	5 mM H ₂ SO ₄ , Flußrate 0,7 ml/min
Pumpe	Typ LC 10 AD, Fa. SHIMADZU, Duisburg
Probenaufgabe	Autosampler Typ LC10 AT, Probenvolumen 50 µl, Fa. SHIMADZU, Duisburg
Detektion	UV-Detektor Typ SPD 10AV, direkte Detektion, photometrisch bei 210 nm sowie RI-Detektor Typ RID 6A, beide Geräte Fa. SHIMADZU, Duisburg
Auswertung	PC, Software: SHIMADZU LC 10, Fa. SHIMADZU, Duisburg
Ofen	Typ CTO 10A, 60°C, Fa. SHIMADZU, Duisburg
Retentionszeiten	2-KLG RI-Detektion 6,84 min; UV-Detektion 6,65 min 5-KDG RI-Detektion 7,4 min; UV-Detektion 7,21 min Sorbose RI-Detektion 8,16 min; UV-Detektion 7,97 min Glykolsäure RI-Detektion 10,66 min; UV-Detektion 9,71 min

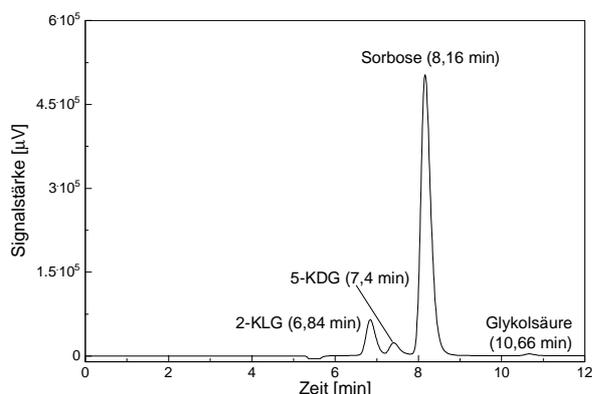


Abbildung 10.4.1: Beispielchromatogramm der Sorbose-, 2-KLG-, 5-KDG- und Glykolsäureanalytik (RI-Detektion)

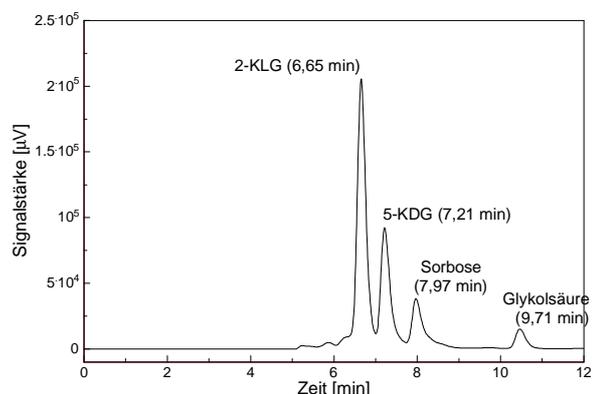


Abbildung 10.4.2: Beispielchromatogramm der Sorbose-, 2-KLG-, 5-KDG- und Glykolsäureanalytik (UV-Detektion)

10.5 Bestimmung der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung mittels TEM

10.5.1 Probenvorbereitung

Die Bestimmung der Partikelgrößen der Nanosole sowie der Metallkristallite auf den Trägerkatalysatoren erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (Phillips EM 300, Beschleunigungsspannung 80 kV). Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mittels eines Standards aus Katalase-Kristallen (PLANO W. Plannet GmbH Elektronenmikroskopie, Wetzlar), deren Gitterebenenabstände mit 8,75 und 6,85 nm angegeben sind (Abbildung 10.5.1) ³⁰⁸.

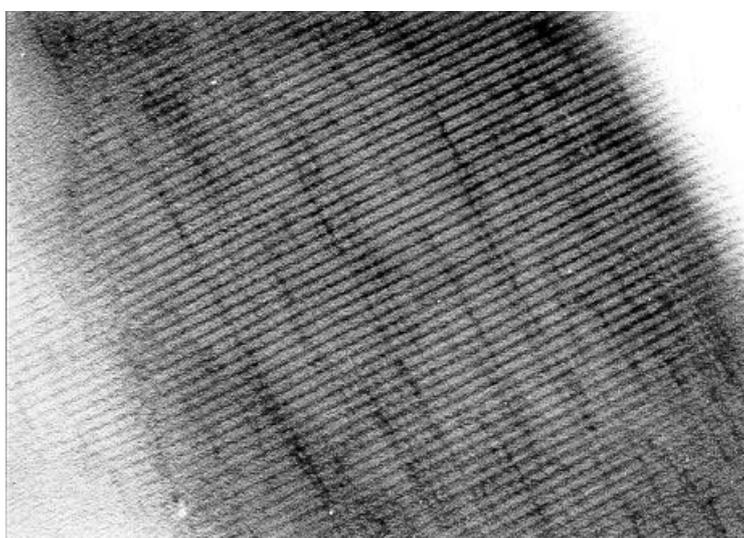


Abbildung 10.5.1: TEM-Aufnahme eines Katalase-Kristalls zur Kalibrierung des Transmissionselektronenmikroskops

Zur Bestimmung der Partikelgröße von Metallkristalliten auf Trägerkatalysatoren oder von Metallsolen wurden geeignet verdünnte Suspensionen bzw. kolloidale Sole tropfenförmig auf wie unten beschrieben beschriebene befilmte Kupfernetze (400 mesh, Fa. Sigma, Deisenhofen) aufgebracht.

Arbeitsvorschrift AV 14 zur Formvar[®]-Befilmung von Kupfernetzen

Mittels Aceton entfettete Glasobjektträger werden in einem Büchner-Trichter mit Ablaufvorrichtung ungefähr 30 s mit einer filtierten Formvar[®]-Lösung (5 g/L Formvar 15/95 E in Dichlorethan) kontaktiert, bevor die Lösung schnell entfernt wird. Die befilmten Objektträger werden nach dem Trocknen (ca. 1 min) aus dem Trichter entfernt und staubgeschützt aufbewahrt.

Zum Flottieren wird der Formvar[®]-Film an den Kanten des Objektträgers eingeschnitten und der Objektträger langsam unter einem Winkel von ca. 45 ° in ein mit deionisiertem Wasser gefülltes Becherglas eingetaucht, wobei sich der Film vom Objektträger löst und auf der Wasseroberfläche aufschwimmt. Anschließend wird der schwimmende Film mit Trägernetzen aus Kupfer belegt und im Anschluß daran ein

Stück Trägerpapier vorsichtig auf den schwimmenden Film gelegt, vom Wasser abgenommen und mit den daran heftenden Netzen getrocknet.

Zum Auftragen der Proben werden die befilmten Netze mit Doppelklebeband an einem Glasobjektträger fixiert. Nach dem Aufbringen des Probenmaterials wird nach etwa 1 bis 2 min die Flüssigkeit vorsichtig mit Filterpapier abgesaugt und danach an der Luft getrocknet.

10.5.2 Auswertung der TEM-Aufnahmen

Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung erfolgte durch die Auswertung einer genügend großen Anzahl von Metallpartikeln (ca. 100), deren Größe innerhalb definierter Fraktionen (Partikelklassen) aus den vergrößerten TEM-Aufnahmen bestimmt und statistisch ausgewertet wurde.

Für den mittleren, auf die Gesamtanzahl der ausgewerteten Partikel bezogenen Durchmesser $d_{Par.}$ und seine Standardabweichung gilt:

$$d_{Par.} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Standardabweichung} = \sqrt{\frac{\sum_i (d_i - d_{Par.})^2 \cdot n_i}{\sum_i n_i}}$$

d_i : Durchmesser einer Partikelklasse

n_i : Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser d_i

Bei der Bestimmung der auf die Gesamtfläche der ausgewerteten Partikel bezogenen Flächenverteilung erhält man dagegen den oberflächengemittelten Durchmesser $d_{Oberfl.}$. Da Katalyse ein an Oberflächen ablaufendes Phänomen darstellt, soll letzterer im Vergleich mit anderen oberflächencharakterisierenden Methoden herangezogen werden³⁰⁹.

$$d_{Oberfl.} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i^3}{\sum_i n_i \cdot d_i^2}$$

10.5.3 Bestimmung der Metalldispersität

Die Bestimmung der Dispersität, die den Anteil der sich an der Oberfläche eines Metallteilchens befindlichen Atome M_S an der Gesamtanzahl der Atome M_{Gesamt} angibt, erfolgte unter der Annahme sphärischer Partikel nach folgender Gleichung:

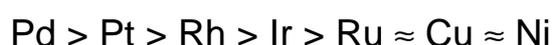
$$\text{Dispersität} = \frac{M_S}{M_{Gesamt}} = \frac{6}{s \left[\frac{g}{m^3} \right] \cdot \frac{\text{max. Fläche}}{g \text{ Metall}} \left[\frac{m^2}{g} \right] \cdot d_{Oberfl.} [m]}$$

Die maximale Fläche pro g Metall wird für polykristalline Oberflächen für Pd mit 446 m^2/g und für Pt mit 247 m^2/g angegeben³¹⁰, die Dichten σ betragen $12,02 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ für Pd und $21,45 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ für Pt³¹¹.

11 Katalytische Nitritreduktion an Trägerkatalysatoren

Die Nitritreduktion mit Wasserstoff unter für die Trinkwasseraufbereitung relevanten Bedingungen (pH-Werte im neutralen Bereich, Temperaturen um 10°C) ist an verschiedenen hydrieraktiven Edelmetallen möglich und wurde in der Vergangenheit insbesondere im AK VORLOP an der TU Braunschweig und der TU Oldenburg untersucht.

Dabei wurde u.a. folgende Reihenfolge der Nitritabbauaktivität festgestellt^{34, 35}:



Stickstoff und Ammonium wurden als mögliche Endprodukte nachgewiesen.

Die Stickstoffbildungsselektivität nahm dabei in folgender Reihenfolge ab:



Unter Verwendung von Rh- und Ir-Trägerkatalysatoren trat unter den auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Standardreaktionsbedingungen (Totalabbau von 100 mg/l Nitrit, 10°C, pH 6, vollständige Wasserstoffsättigung, s. a. Abschnitt 8.1.3) eine quantitative Ammoniumbildung auf.

Durch eine u. a. von TACKE³⁴ und HÖROLD⁴ durchgeführte Optimierung der Katalysatorherstellungsbedingungen gelang es, die unerwünschte Ammoniumbildung stark zu verringern beziehungsweise die Selektivität zu verbessern.

Die Optimierung resultierte dabei in einem mit 4,7% Palladium beladenen mikroskopischen Trägerkatalysator auf Aluminium HL 1000 (Pd/HL 1000), dessen Herstellungsbedingungen in **AV 1** in Abschnitt 7.1.1 beschrieben sind und der in dieser Form in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde.

Die wesentlichen katalytischen Eigenschaften dieses Katalysators sind bei HÖROLD beschrieben⁴. Der Katalysator weist unter den in Abschnitt 8.1.3 angeführten Standardreaktionsbedingungen (Slurry-Batch-Betrieb, pH 6, 10°C, vollständige Wasserstoffsättigung) eine kaum meßbare Ammoniumbildung sowie eine exzellente Langzeitstabilität bei wiederholtem Einsatz auf.

Dabei wurde wie bei allen anderen bisher untersuchten Pd/Trägerkatalysatoren eine starke Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität vom pH-Wert der Reaktionslösung festgestellt. Dies ist insofern problematisch, als es beim Nitritabbau selbst zur Bildung von Hydroxid-Ionen kommt.

In makroskopischen, zur Nitritreduktion eingesetzten Trägerkatalysatoren (hier sind solche Trägerkatalysatoren gemeint, bei denen neben der die Ad- und Desorptionsprozesse sowie die eigentliche Reaktion beschreibenden Mikrokinetik noch ein signifikanter Stofftransporteinfluß auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bzw. Makrokinetik vorliegt) kommt es deshalb zur Ausbildung von pH-Gradienten im Porengefüge der Trägerpartikel.

Aufgrund der geringen Partikelgröße und der damit verbundenen schlechten Abtrennbarkeit sind mikroskopische Trägerkatalysatoren jedoch nur bedingt für einen Einsatz speziell in kontinuierlichen Reaktoren geeignet.

Die Übertragung der optimierten Herstellungsbedingungen auf makroskopische Trägermaterialien gelingt zudem nicht immer. Ebenso ist die Herstellung makroskopischer Trägerkatalysatoren aus mikroskopischem Katalysatorpulver meist nur unter Verwendung von Bindern möglich, die die katalytischen Eigenschaften ebenfalls in der Regel (negativ) beeinflussen können.

Eine Alternative dazu könnte neben der Einschlußimmobilisierung z. B. in Poly(vinylalkohol)-Hydrogelen^{4, 45} eine Immobilisierung im intrakapillaren Volumen von Hohlfaserdialysatoren darstellen⁴³. Die Immobilisierung im intrakapillaren Volumen eines Hohlfaserdialysators schließt eine Beeinflussung des Katalysators durch seine ihn umgebende Matrix weitgehend aus (vgl. auch Abschnitt 12) und sollte in diesem Abschnitt anhand der katalytischen Nitritreduktion in absatzweise und kontinuierlich durchgeführten Experimenten untersucht werden.

11.1 Absatzweise Experimente im Slurry-Batch-Reaktor und im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

11.1.1 Einfluß der Verweilzeit im extrakapillaren Volumen

Die absatzweise durchgeführten Experimente wurden in den in Abschnitt 8.1 beschriebenen Testständen durchgeführt

Wie in Abschnitt 8.1.2 angeführt, sollten die Experimente mit dem Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor unter Ausschluß von sekundären Stofftransportwiderständen z. B. durch diffusive Grenzschichten an den Hohlfasermembranen durchgeführt werden.

Dazu wurde die Verweilzeit der Reaktionslösung im extrakapillaren Raum (EKR) schrittweise erhöht. Der Einfluß der als Raumgeschwindigkeit bezeichneten reziproken Verweilzeit im EKR auf die Aktivität und Ammoniumbildung ist in Abbildung 11.1.1 dargestellt. Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit ergab sich zunächst ein Anstieg der Aktivität und eine Verringerung der Ammoniumbildung. Bei Raumgeschwindigkeiten oberhalb von ca. 10 min^{-1} war keine weitere Veränderung der katalytischen Eigenschaften zu beobachten, so daß von einem sehr geringen Umsatz pro Durchlauf durch den Schlaufenreaktor und von einer Vernachlässigbarkeit sekundärer Stofftransporteffekte auszugehen ist.

Im folgenden wurden deshalb bei allen Versuchen mit dem Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor Raumgeschwindigkeiten von $> 10 \text{ min}^{-1}$ im extrakapillaren Volumen eingestellt.

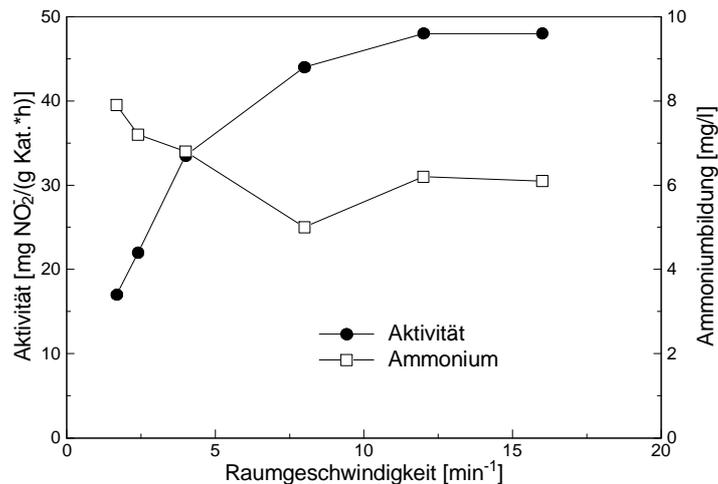


Abbildung 11.1.1: Einfluß der Raumgeschwindigkeit im extrakapillaren Raum auf die Aktivität und Ammoniumbildung (1,5 g Pd/HL 1000, Modul COBE 200 HG, pH 6)

11.1.2 Einfluß der Immobilisierung

Der Pd/HL 1000-Trägerkatalysator wurde sowohl in freier Form (stoffgradientenfreier Slurry-Batch-Betrieb) als auch im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor unter den in Abschnitt 8.1.3 angeführten Standardreaktionsbedingungen sowie in phoshatgepufferter Lösung bei pH 6 eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11.1.2 dargestellt.

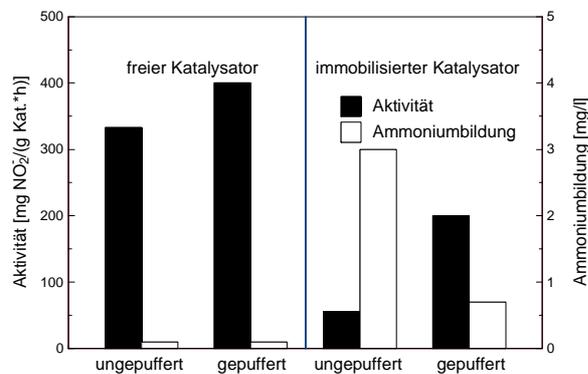


Abbildung 11.1.2: Einfluß der Immobilisierung auf die Aktivität und Ammoniumbildung in gepufferter und ungepufferter Lösung (0,5 g Pd/HL 1000, Modul COBE 200 HG, pH 6)

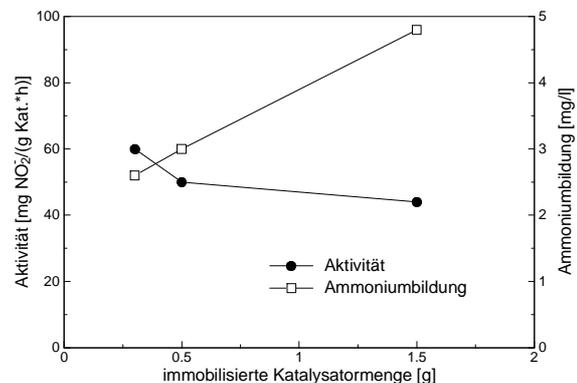


Abbildung 11.1.3: Einfluß der immobilisierten Katalysatormenge auf die Aktivität und Ammoniumbildung (Modul COBE 100 HG, pH 6)

Durch die Immobilisierung im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor kam es zu einer Verringerung der Aktivität und Selektivität bzw. zu einem Anstieg der Ammoniumbildung. Dies ist durch Stofftransporteffekte bzw. durch eine Diffusionslimitierung sowohl der Edukte Wasserstoff und Nitrit als auch der Produkte bedingt.

Eine entscheidende Rolle spielt dabei die Ausbildung eines pH-Gradienten innerhalb

der Katalysatorpackung bzw. innerhalb der Hohlfäden durch die gebildeten Hydroxid-Ionen. In gepufferter Lösung konnten mit dem immobilisierten Katalysator deshalb deutlich höhere Aktivitäten und geringere Ammoniumbildungen erreicht werden als in ungepufferter Lösung, wohingegen eine Pufferung auf die Aktivität und Selektivität des im Slurry-Batch-Betrieb eingesetzten Katalysators einen nur untergeordneten Einfluß hat.

Der Einfluß des Stofftransportes nimmt mit steigender Beladung des Moduls mit Katalysator bei gleichbleibender Membranaustauschfläche zu (Abbildung 11.1.3). Deshalb zeigte sich bei zunehmender Beladung eine Abnahme der Aktivität und eine Zunahme der Ammoniumbildung.

11.1.3 Einfluß des pH-Wertes

Den Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität und Ammoniumbildung des im Slurry-Batch-Betrieb eingesetzten und des immobilisierten Pd/HL 1000-Trägerkatalysators zeigen Abbildung 11.1.4 und Abbildung 11.1.5.

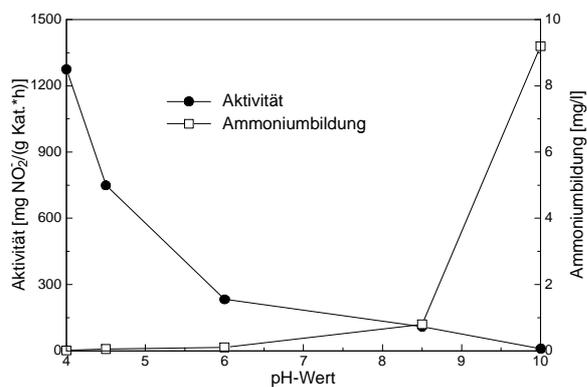


Abbildung 11.1.4: Abhängigkeit der Aktivität und Ammoniumbildung vom pH-Wert (Slurry-Batch-Betrieb)

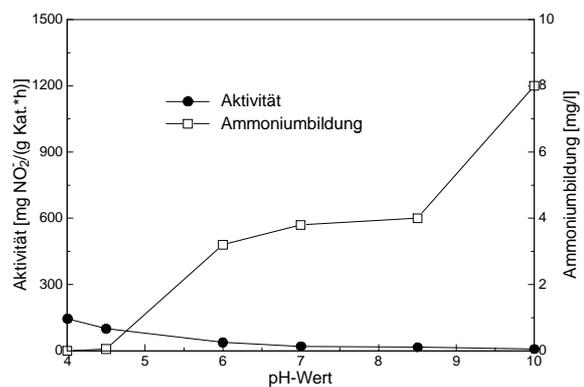


Abbildung 11.1.5: Abhängigkeit der Aktivität und Ammoniumbildung vom pH-Wert (0,5 g Pd/HL 1000, Modul COBE 100HG)

Für den frei suspendierten Katalysator zeigte sich eine starke Abnahme der Aktivität über den gesamten untersuchten pH-Wert-Bereich. Ein starker Anstieg der Ammoniumbildung war insbesondere bei pH-Werten oberhalb von pH 8 zu beobachten.

Für den immobilisierten Katalysator konnte schon bei pH-Werten oberhalb von pH 4,5 ein signifikanter Anstieg der Ammoniumbildung festgestellt werden, der bis zu pH-Werten von etwa 8,5 konstant blieb (Abbildung 11.1.5). Somit ist anzunehmen, daß der pH-Wert-Verlauf innerhalb der Hohlfäden (also am eigentlichen Reaktionsort) vergleichbar und in diesem pH-Bereich weitgehend unabhängig vom pH-Wert in der Lösung ist. Die Aktivität änderte sich im gleichen pH-Bereich deshalb ebenfalls kaum.

11.1.4 Einfluß der Zugabe von PVP

Durch Verwendung von Poly(vinylpyrrolidon) PVP, Poly(vinylpyrrolidon-co-vinylalkohol)-Copolymeren P(VP-co-VAL) sowie eines Poly(vinylpyrrolidon-co-acrylsäure)-Copolymers P(VP-co-AS) konnten hochselektive Pd-Kolloide hergestellt werden, die auch bei höheren pH-Werten (pH 9) eine nur sehr geringe Ammoniumbildung aufwiesen (s. a. Abschnitte 13.2 und 13.3).

Dabei scheinen spezifische Wechselwirkungen zwischen dem PVP und der Pd-Oberfläche eine wichtige Rolle zu spielen. So konnte auch eine Selektivitätsverbesserung durch Zugabe von PVP zu präsynthetisierten, mit anderen Polymeren stabilisierten Pd-Nanopartikelsolen erreicht werden.

Durch Zugabe von PVP zur Reaktionslösung wurde untersucht, ob der selektivitätsverbessernde Einfluß auch beim Pd/HL 1000-Trägerkatalysator wirksam ist. Dazu wurde der Reaktionssuspension (Slurry-Batch-Betrieb) jeweils 50 mg PVP K 90/ mg Pd zugesetzt. Die Ergebnisse für verschiedene pH-Werte sind in Abbildung 11.1.6 und Abbildung 11.1.7 dargestellt.

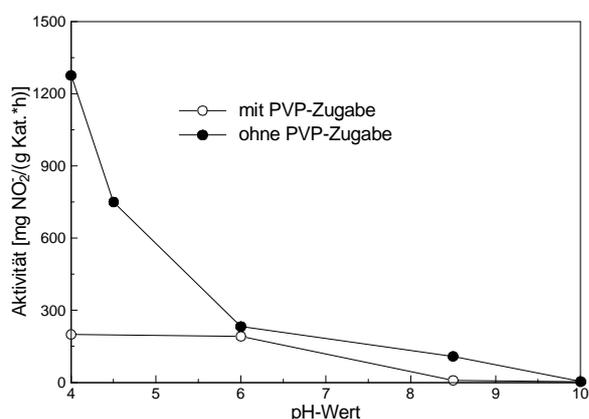


Abbildung 11.1.6: Einfluß des Zusatzes von PVP auf die Aktivität

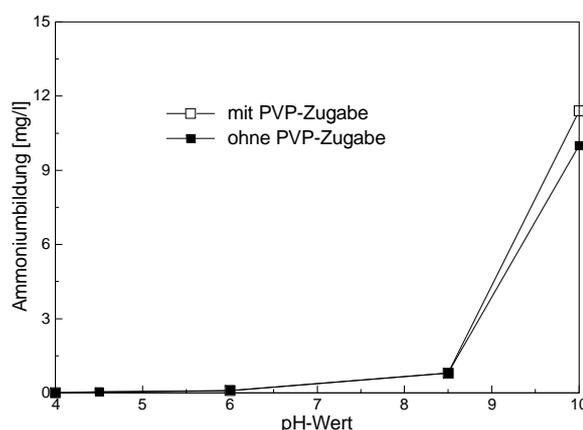


Abbildung 11.1.7: Einfluß des Zusatzes von PVP auf die Ammoniumbildung

Dabei wurde ein nur sehr geringer Einfluß auf die Ammoniumbildung gefunden, wohingegen eine speziell bei niedrigen pH-Werten ausgeprägte Verringerung der Aktivität des Katalysators zu beobachten war.

Hier ergibt sich ein deutlicher Unterschied zu den in Abschnitt 13 beschriebenen polymerstabilisierten Pd-Kolloiden.

Die Zugabe von Pyrrolidon führte sogar zu einem Anstieg der Ammoniumbildung³²³, so daß zusammenfassend von deutlich unterschiedlichen Wirkungsmechanismen von Polymeren bzw. Monomeren bei Trägerkatalysatoren und stabilisierten Solen auszugehen ist.

Grund dafür dürfte die bei den Solen fehlende Metall-Trägerwechselwirkung sein. Außerdem zeigen viele Polymere eine hohe Affinität zu keramischen Trägermaterialien²³⁹. Über diese Wechselwirkung ist wie in Abschnitt 13.6 beschrieben auch eine Trägerung vieler polymerstabilisierter Nanosole auf keramischen Trägermaterialien möglich. Es ist wahrscheinlich, daß das zugesetzte Polymer im wesentlichen mit dem porösen Träger wechselwirkt und nicht mit dem

abgeschiedenen Metallpartikel. Möglich und denkbar wäre deshalb auch eine Verstopfung bzw. signifikante Verengung von kleineren Poren durch am Trägermaterial chemisorbierte Polymermoleküle, die die Anzahl der für die Reaktanden zugänglichen Metallkristallite verringert. Dies führt in Übereinstimmung mit Abbildung 11.1.6 zu einer Verringerung der Aktivität, nicht jedoch zu einer Veränderung der Selektivität.

11.2 Kontinuierliche Experimente im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

Die in diesem Abschnitt beschriebenen kontinuierlichen Experimente zur katalytischen Nitritreduktion im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor wurden in dem in Abschnitt 8.2.1 beschriebenen Teststand durchgeführt. Hierzu wurden 3 g des Pd/HL 1000-Katalysators in einem Hohlfaserdialysator COBE 400 HG immobilisiert.

Tabelle 11.2.1: Übersicht über die Reaktionsbedingungen bei kontinuierlichen Versuchen zur katalytischen Nitritreduktion im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

immobilisierte Katalysatormenge	3 g, Aktivität unter Standardreaktionsbedingungen 532 mg Nitrit/(g Kat.*h)
Volumen der Reaktionslösung	500 ml
Dialysatormodul	COBE 400 HG, EKR 33 ml
Nitritkonzentration im Einlauf	100 mg/l
Wasserstoffkonzentration im Ablauf	gesättigt (1,7 mg/l)
Nitritkonzentration im Ablauf	variabel
Verweilzeit im Reaktor	variabel
pH-Wert	variabel

11.2.1 Einfluß des pH-Wertes

Die Ablaufkonzentrationen für Nitrit und Ammonium sowie die sich daraus ergebenden Aktivitäten und Selektivitäten in Abhängigkeit vom pH-Wert sind in Abbildung 11.2.1 und Abbildung 11.2.2 für eine Verweilzeit von 20,75 min dargestellt.

Mit steigendem pH-Wert ergeben sich höhere Ablaufkonzentrationen für Nitrit, da die Aktivität mit steigendem pH-Wert abnimmt. Insbesondere im pH-Bereich zwischen 4 und 5 ist ein starker Anstieg der Nitritkonzentration bzw. eine starke Abnahme der Aktivität zu beobachten.

Die Ammoniumbildung zeigte keinen gleichmäßigen Verlauf, da mit steigendem pH-Wert sowohl Umsatz als auch Selektivität abnahmen.

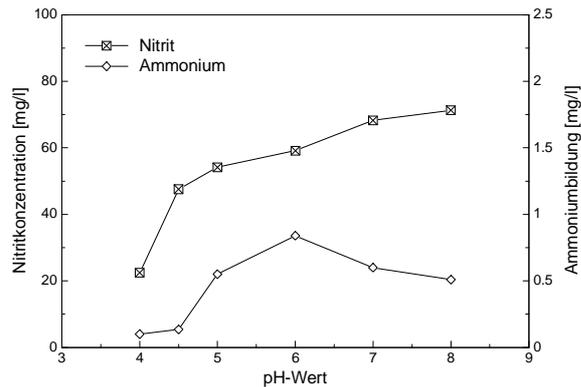


Abbildung 11.2.1: Einfluß des pH-Wertes auf die Nitritkonzentration und Ammoniumbildung (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 11.2.1 und Text)

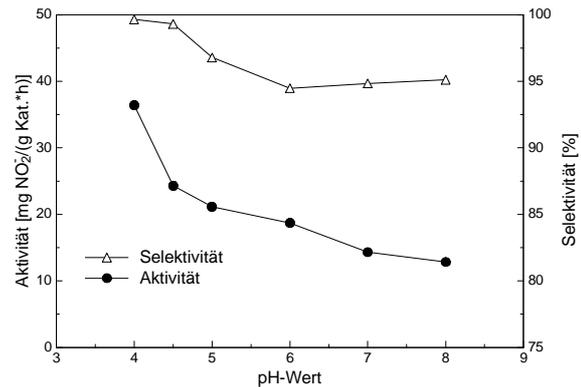


Abbildung 11.2.2: Einfluß des pH-Wertes auf Aktivität und Selektivität (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 11.2.1 und Text)

Im folgenden wurde deshalb der Einfluß des pH-Wertes bei einer annähernd gleichen Ablaufkonzentration von Nitrit zwischen 24-31 mg/l untersucht, indem die Verweilzeit entsprechend der mit dem steigenden pH-Wert abnehmenden Aktivität angepaßt wurde. Abbildung 11.2.3 zeigt die Ammoniumbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Nitritkonzentrationen zwischen 24-31 mg/l, Abbildung 11.2.4 zeigt die Aktivität und Selektivität.

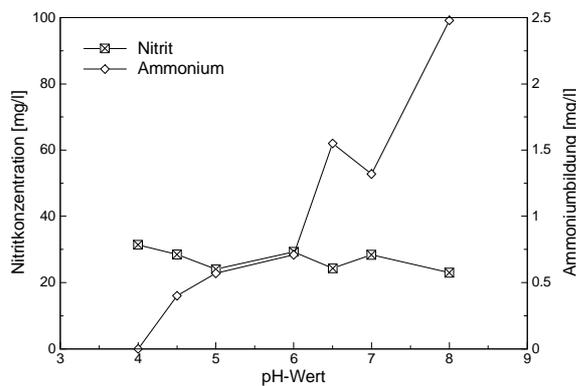


Abbildung 11.2.3: Einfluß des pH-Wertes auf die Ammoniumbildung (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 11.2.1 und Text)

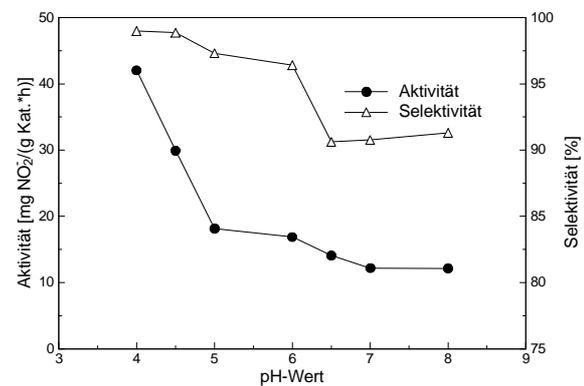


Abbildung 11.2.4: Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität und Selektivität (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 11.2.1 und Text)

Bei vergleichbaren Nitritablaufkonzentrationen beobachtete man im gesamten untersuchten pH-Bereich eine Zunahme der Ammoniumbildung bzw. eine Abnahme der Selektivität mit steigendem pH-Wert. Insgesamt blieb jedoch die Selektivität bei den gewählten Reaktionsbedingungen (pH 6, Nitritkonzentration ca. 25-30 mg/l) mit > 90% recht hoch.

Die Aktivität nahm insbesondere im pH-Bereich zwischen 4 und 5 stark und bei höheren pH-Werten nur noch langsam ab. Vergleichbare Ergebnisse konnten auch schon für die in Abschnitt 11.1.3 beschriebenen absatzweisen Experimente erzielt werden.

11.2.2 Einfluß der Nitritkonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Nitritkonzentration auf die Aktivität, Selektivität und auf den Wirkungsgrad wurde die Verweilzeit im Reaktor so variiert, daß sich Ablaufkonzentrationen von 3-80 mg/l bei einem konstanten pH-Wert von 6 ergaben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11.2.5 dargestellt.

Die Berechnung der in Abbildung 11.2.6 dargestellten Wirkungsgrade bezieht sich dabei auf die von PRÜSSE⁸⁷ und HÖROLD⁴ ermittelte formale Mikrokinetik für den Pd/HL 1000-Katalysator. Sie wurde auch bei der in Abschnitt 11.2.3 beschriebenen Modellierung der Konzentrationsprofile verwendet.

$$r = \frac{d(NO_2^-)}{dt} = \frac{k_{f(pH)}}{100} \cdot [NO_2^-]^{a_{f(pH)}} \cdot [H_2]^1 \cdot [Katalysator]^1$$

Tabelle 11.2.2: Mikrokinetische Daten zum Pd/HL 1000-Katalysator (aus⁸⁷, alle Konzentrationen in mg/l, Einheit von r: mg Nitrit/(l*min))

r	Reaktionsgeschwindigkeit, Nitritabbaugeschwindigkeit
a _{f(pH)}	a: Reaktionsordnung für Nitrit a = 0,0133 [pH] ³ - 0,2074 [pH] ² + 0,8683 [pH] - 0,2279
k _{f(pH)}	k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (bezogen auf eine Katalysatorkonzentration von 100 mg/l) pH 4-7 log k _{f(pH)} = -0,0935 [pH] - 0,1811 pH 7-11 log k _{f(pH)} = -1,0536 [pH] + 7,4144

Tabelle 11.2.3: Gültigkeitsbereich der Kinetik:

Nitritkonzentration	10-200 mg/l
pH-Wert	5-11
Wasserstoffkonzentration	gesättigt bei Normaldruck (1,7 mg/l)

Der Wirkungsgrad η entspricht dabei dem Quotienten der experimentell ermittelten Nitritabbauaktivität des immobilisierten Katalysators ($r_{\text{immobilisierter Katalysator}}$) und der mittels der formalen Kinetik ermittelten Aktivität des freien Katalysators ohne Stofftransportlimitierung bei der gleichen Nitritkonzentration, bei pH 6 und einer Wasserstoff-Sättigungskonzentration von 1,7 mg/l ($r_{\text{Katalysator im Slurry-Batch-Betrieb}}$).

$$\text{Wirkungsgrad } h [\%] = \frac{r_{\text{immobilisierter Katalysator}}}{r_{\text{Katalysator im Slurry-Batch-Betrieb}}} \cdot 100$$

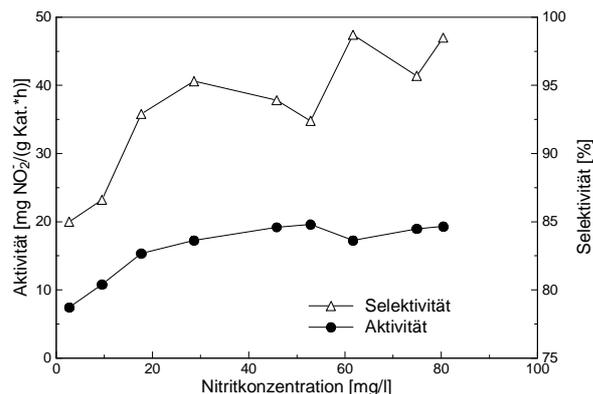


Abbildung 11.2.5: Einfluß der Nitritkonzentration auf die Aktivität und Selektivität (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 11.2.1 und Text)

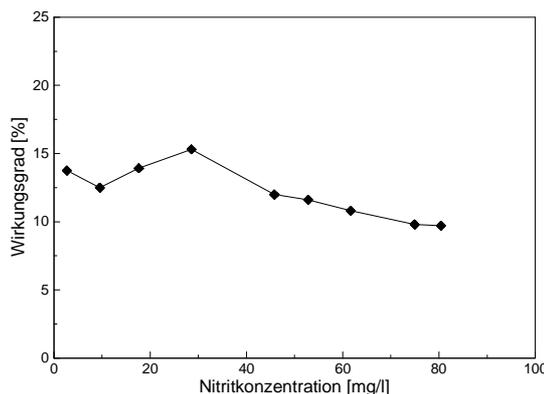


Abbildung 11.2.6: Einfluß der Nitritkonzentration auf den Wirkungsgrad (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 11.2.1 und Text)

Mit abnehmender Nitritkonzentration nimmt die Aktivität und die Selektivität vor allem bei Konzentrationen < 20 mg/l ab. Auf den Wirkungsgrad hat die Limitierung des Eduktes jedoch einen nur geringen Einfluß.

11.2.3 Abschätzung der Konzentrationsgradienten

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse zur kontinuierlichen Durchführung von Versuchen zur katalytischen Nitritreduktion (Makrokinetik) und die von PRÜSSE und HÖROLD ermittelte, in Abschnitt 11.2.2 dargestellte formale Reaktionskinetik (Mikrokinetik) erlauben eine Abschätzung der Konzentrationsverläufe innerhalb der mit Katalysatormaterial befüllten Hohlfäden.

Die Berechnung der Konzentrationsverläufe beruht auf Materialbilanzen.

Im stationären Zustand muß die Differenz von den in ein Volumenelement ein- und austretenden (diffusiven) Stoffströmen gleich der in diesem Volumen verbrauchten (entstandenen) Stoffmenge sein. Für eine Komponente i mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_E , die an der Reaktion j mit der Reaktionsgeschwindigkeit r beteiligt ist und dort den stöchiometrischen Koeffizienten ν aufweist, wird die Materialbilanz unter Berücksichtigung der Zylindersymmetrie der Hohlfäden und des stationären Zustandes durch folgende partielle Differentialgleichung beschrieben (x : radiale Ortskoordinate):

$$\frac{dc_i}{dt} = D_E \cdot \left(\frac{d^2c_i}{dx^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{dc_i}{dx} \right) + \nu_{ij} r_j = 0$$

Ferner gibt es im stationären Zustand in der (radialen) Mitte des Hohlfadens (am Orte $x = 0$) keinen Stoffstrom bzw. keinen örtlichen Konzentrationsgradienten der Komponente i .

$$\left. \frac{dc_i}{dx} \right|_{x=0} = 0$$

Diese allgemeine Bilanzgleichung sowie die Randbedingung wurde für Nitrit, Wasserstoff und für die gebildeten Hydroxid-Ionen berücksichtigt (gekoppeltes System von drei Differentialgleichungen).

Zur Modellierung wurde ein Computerprogramm erstellt. Das Listing befindet sich im Anhang.

Dabei wurden die mit dem Katalysator befüllten Hohlfäden als zylindrischer Reaktorraum mit einem Radius von 100 μm betrachtet, indem der Katalysator homogen verteilt ist und in dem sich die Diffusionskoeffizienten der an der Reaktion beteiligten E- und Produkte räumlich nicht ändern. Für die inaktive Membran wurde eine Dicke von 20 μm bestimmt (vgl. Abbildung 7.3.1). Es wurden ferner innerhalb der inaktiven Membran die gleichen effektiven Diffusionskoeffizienten D_E wie innerhalb der Katalysatorpackung angenommen (vgl. Tabelle 11.2.6). Die Gesamtlänge der Fäden betrug 1303 m, die Gesamtfläche 0,9 m^2 . Zudem wurden sekundäre Stofftransporteffekte (Filmdiffusion) ausgeschlossen. In der in Abschnitt 11.2.2 angeführten Mikrokinetik ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffkonzentration nicht berücksichtigt. Sie ist nur streng gültig für eine Wasserstoffkonzentration von 1,7 mg/l bzw. 0,85 mM/l. Da es unter den Reaktionsbedingungen wie in Abbildung 11.2.7 bis Abbildung 11.2.10 dargestellt jedoch nicht zu einer nennenswerten Limitierung des Wasserstoffes im Inneren der Hohlfäden kommt, ist die Verwendung der Mikrokinetik statthaft.

Die numerische Integration des die Stoffmengenbilanzen beschreibenden Differentialgleichungssystems erfolgte mit Hilfe des RUNGE-KUTTA-NYSTROEM-Verfahrens der vierten Ordnung³¹². Dabei wurden die Konzentrationen der berücksichtigten Substanzen Nitrit, Wasserstoff und Hydroxid-Ionen zunächst ausgehend von Schätzwerten in der Fadenmitte solange variiert, bis sich schließlich eine gute Übereinstimmung der für die Grenzfläche/Membran berechneten mit den experimentell in der Reaktionslösung ermittelten Werten und Umsätzen ergab. Die Optimierung dieser Konzentrationswerte erfolgte mit Hilfe des SIMPLEX-Verfahrens über insgesamt 120 Raumschritte³¹³.

Weiterhin war eine Abschätzung der effektiven Diffusionskoeffizienten notwendig. Die direkte Bestimmung mit einer modifizierten Effusionsmethode erwies sich als schwierig und als nur ungenügend reproduzierbar.

Bei der Abschätzung der Diffusionskoeffizienten wurde der in der technischen Chemie übliche Ansatz der Abschätzung diffusiver Stofftransportparameter in porösen Trägerkatalysatoren gewählt³⁰⁴.

Danach bestimmt sich der *effektive Diffusionskoeffizient* D_E aus dem in der freien Lösung gefundenen *Diffusionskoeffizienten* D_0 , der *Porosität* P und dem *Tortuositätsfaktor* t .

$$D_E = \frac{P}{t} D_0$$

Die *Porosität* P berücksichtigt dabei das durch das Trägergefüge bzw. durch das Volumen des Trägermaterials für die Diffusion eingeschränkte Volumen.

Der *Tortuositätsfaktor* t berücksichtigt weiterhin die durch die Geometrie des Porensystems verlängerten Diffusionswege und die auftretenden zusätzlichen Transportwiderstände.

Aufgrund seiner charakteristischen Dimensionen kann ein mit Katalysatorpulver beladener Hohlfaserdialysator als gutes Modell für einen makroskopischen Trägerkatalysator gelten, bei dem wie oben gezeigt neben der reinen Mikrokinetik auch Stofftransporteffekte eine Rolle bei der beobachteten Gesamtreaktionsgeschwindigkeit spielen.

Die Porosität P entspricht dabei dem experimentell ermittelten Wasseranteil in den befüllten Hohlfäden (70%). Dieser wurde mit dem sich in den Katalysatorporen befindlichen sowie an der Katalysatoroberfläche gebundenen Wasser korrigiert. Dieser Wasseranteil entspricht dem für dieses Trägermaterial ermittelten Wert bis zur sogenannten beginnenden Nässe ("incipient wetness") und wurde zu 1,7 ml Wasser/g Träger bzw. Katalysator ermittelt³¹⁴. Es ergab sich damit eine Porosität P von 0,3 bzw. 30%.

Der *Tortuositätsfaktor* t ergab sich aus geometrischen Überlegungen näherungsweise aus dem Verhältnis des halben Umfanges eines kugelförmigen Partikels zu seinem Durchmesser zu $\Pi/2$.

Tabelle 11.2.4: Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten zu den in Abschnitt 0 angeführten Experimenten

effektiver Diffusionskoeffizient D_E	$D_E = 0,19 * D_0 \sim 0,2 D_0$
Porosität P	$P = 30\%$
Tortuositätsfaktor t	$t = \Pi/2$

Im folgenden wurde vereinfacht mit effektiven Diffusionskoeffizienten D_E von 20% der entsprechenden Diffusionskoeffizienten in Wasser D_0 gerechnet. Dabei wurde angenommen, daß sich Porosität und Tortuosität auf alle beteiligten Moleküle gleich auswirken. Die³¹⁵ entnommenen Werte für die Diffusionskoeffizienten D_0 der entsprechenden Reaktanden bei 25°C sowie die daraus ermittelten Werte für D_0 und D_E bei 10°C sind in Tabelle 11.2.6 aufgeführt.

Die Umrechnung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten erfolgte dabei nach folgender Beziehung⁴:

$$D_{T_2} = \frac{T_2 \cdot D_{T_1} \cdot \nu_{T_1}}{T_1 \cdot \nu_{T_2}}$$

Tabelle 11.2.5: Wertetabelle zur Umrechnung der Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten

T_1 :	Kelvin-Temperatur (hier: 298,15 K)
T_2 :	Kelvin-Temperatur (hier: 283,15 K)
D_{T1} :	Diffusionskoeffizient bei T_1
D_{T2} :	Diffusionskoeffizient bei T_2
ϖ_{T1} :	dynamische Viskosität von Wasser bei T_1 (890,4 $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ für T_1) ³¹⁶
ϖ_{T2} :	dynamische Viskosität von Wasser bei T_2 (1307 $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ für T_2) ³¹⁶

Tabelle 11.2.6: Diffusionskoeffizienten zu den in Abschnitt 11.2.3 dargestellten Ergebnissen

Substanz	$D_0 \cdot 10^9$ (T: 25°C) [m ² /s]	$D_0 \cdot 10^9$ (T: 10°C) [m ² /s]	$D_E \cdot 10^9$ (T: 10°C) [m ² /s]
NaNO ₂	1,57	1,03	0,21
NaOH	2,13	1,4	0,28
H ₂	6,6	4,34	0,87

In Abbildung 11.2.7 bis Abbildung 11.2.10 sind die mittels der Modellierung bestimmten Konzentrationsprofile für Nitrit, Wasserstoff und für den pH-Wert bei unterschiedlichen pH-Werten und Nitritkonzentrationen in der Reaktionslösung bei einer Verweilzeit von 20,75 min dargestellt (s. a. Abbildung 11.2.1 und Tabelle 11.2.1). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Nitrit- und Wasserstoffkonzentrationen im Gegensatz zu allen anderen Abbildungen in diesem Abschnitt in mM/l dargestellt. Der Radiuswert von 0 nm entspricht der Hohlfadenmitte, der Wert von 120 nm der Grenzfläche Membran/Reaktionslösung. Zusätzlich ist die Membran schraffiert dargestellt.

Auffällig ist vor allem der sehr starke Anstieg des pH-Wertes schon im äußeren Bereich der Membran bzw. der Fäden, der im weiteren Verlauf bis auf Werte von über pH 10 ansteigt. Dagegen ist die Stofftransportlimitierung für die Edukte Wasserstoff und Nitrit unter diesen Reaktionsbedingungen eher gering, da bei derart hohen pH-Werten eine nur noch geringe Aktivität vorhanden ist.

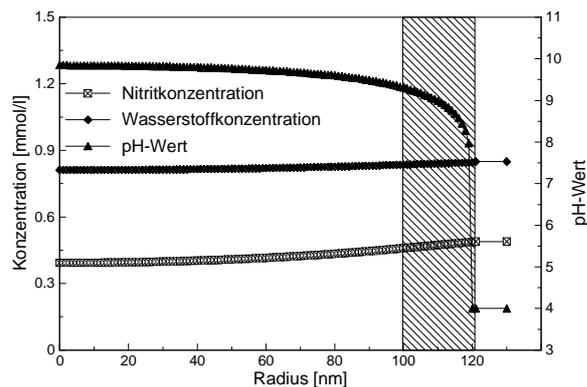


Abbildung 11.2.7: Modellierung der Konzentrationsverläufe für Nitrit, Wasserstoff und den pH-Wert (pH 4; 0,49 mM/I Nitrit)

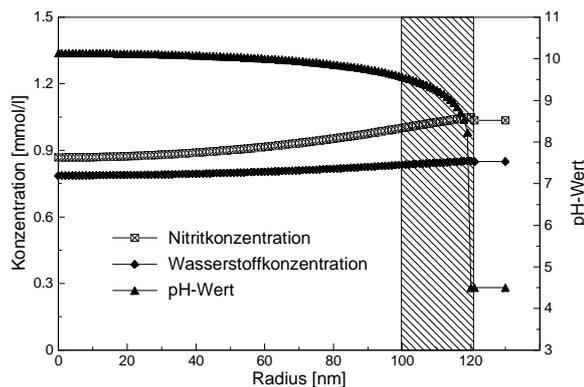


Abbildung 11.2.8: Modellierung der Konzentrationsverläufe für Nitrit, Wasserstoff und den pH-Wert (pH 4,5; 1,04 mM/I Nitrit)

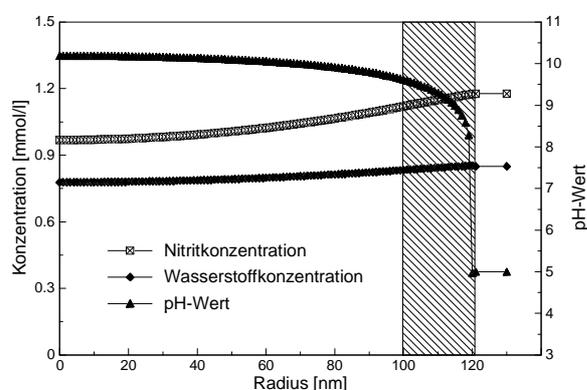


Abbildung 11.2.9: Modellierung der Konzentrationsverläufe für Nitrit, Wasserstoff und den pH-Wert (pH 5; 1,18 mM/I Nitrit)

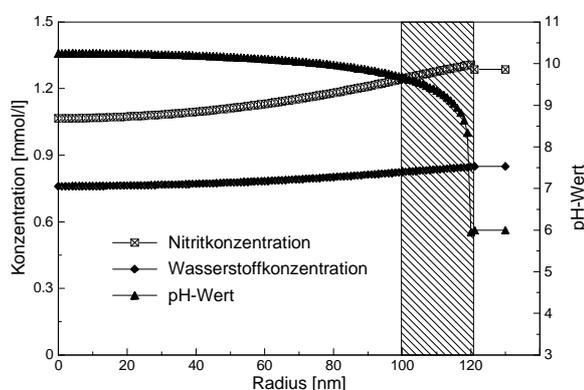


Abbildung 11.2.10: Modellierung der Konzentrationsverläufe für Nitrit, Wasserstoff und den pH-Wert (pH 6; 1,29 mM/I Nitrit)

11.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Nitritreduktion mit Trägerkatalysatoren

Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen war die Immobilisierung eines Trägerkatalysators (Pd/HL 1000) im intrakapillaren Volumen von Hohlfaserdialysatormodulen und der Einsatz der immobilisierten Katalysatoren in absatzweisen und kontinuierlichen Experimenten zur katalytischen Nitritreduktion.

Die absatzweise durchgeführten Experimente zeigten den starken Einfluß des sich ausbildenden pH-Gradienten auf die Aktivität und Selektivität der Reaktion. So konnten in gepufferter Lösung deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden.

Die kontinuierliche Durchführung der Experimente im Schlaufenreaktor erlaubte eine Abschätzung der Konzentrationsgradienten innerhalb der Hohlfäden. Dabei wurde ein starker Anstieg des pH-Wertes auf Werte bis über 10 in der Katalysatorpackung innerhalb der Fäden festgestellt, wohingegen die Limitierung für die Edukte Wasserstoff und Nitrit eher zu vernachlässigen war.

12 Katalytische Nitratreduktion an Trägerkatalysatoren

Wie in Abschnitt 1.4 dargestellt, ist die katalytische Nitratreduktion unter für die Trinkwasseraufbereitung relevanten Bedingungen vorzugsweise an Zweitmetall-modifizierten Palladium-Trägerkatalysatoren möglich.

Durch im wesentlichen von TACKE und HÖROLD durchgeführte Arbeiten im AK VORLOP konnten insbesondere Cu, Sn und In als geeignete Zweitmetalle identifiziert werden. Dabei wurden zunächst die Herstellungsbedingungen von PdCu- und PdSn-Pulverkatalysatoren optimiert. Es wurde zunächst ausschließlich Wasserstoff als Reduktionsmittel verwendet.

Es stellte sich in Anlehnung an die optimierten Herstellungsbedingungen für einen zur Nitritreduktion hergestellten Pd/Al₂O₃-Pulverkatalysator (Pd/HL 1000) insbesondere die Verwendung einer Deposition-Precipitation-Methode als geeignet heraus. Als optimales Trägermaterial vor allem hinsichtlich einer hohen Selektivität konnte das auch im Rahmen dieser Arbeit verwendete, als HL 1000 bezeichnete Trägermaterial identifiziert werden, dessen charakteristische Eigenschaften in Tabelle 7.1 beschrieben sind.

Die Optimierung der Herstellungsbedingungen für diese Katalysatoren resultierte schließlich in den in Abschnitt 7.1.2 angeführten Arbeitsvorschriften **AV 2** und **AV 3**.

Die starke pH-Abhängigkeit der Nitrat- und Nitritreduktion in Verbindung mit der stöchiometrisch vorgegebenen Bildung von Hydroxid-Ionen bei der Nitrat/Nitritreduktion erschwerte bislang den Einsatz von makroskopischen Trägerkatalysatoren, da es aufgrund der Ausbildung von pH-Gradienten im Porengefüge dieser technisch relevanten Katalysatoren zu einer deutlichen Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften im Vergleich zu den optimierten mikroskopischen Trägerkatalysatoren kam.

Arbeiten von PRÜSSE beschäftigten sich deshalb mit der alternativen Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel sowie der Verkapselung der in Slurry-Batch-Experimenten optimierten Trägerkatalysatoren in PVAL-Hydrogelmatrixen. PVAL-Hydrogel-Katalysatoren weisen im Vergleich zu herkömmlichen makroskopischen keramischen Trägermaterialien eine verbesserte mechanische Stabilität (Abriebfestigkeit) auf. Durch den hohen Wassergehalt der Matrixen ist zudem ein deutlich verbesserter Stoffaustausch möglich, es liegen innerhalb des Hydrogels hohe effektive Diffusionskoeffizienten vor.

Die Abbildung eines Hydrogels auf ein Gittermodell u. a. durch Monte-Carlo-Simulation ist von FERGG^{317, 318} beschrieben, der auf der Basis der von DAUM³⁷ und HÖROLD⁴ ermittelten kinetischen Daten auch eine mathematische Modellierung der Stofftransportgradienten innerhalb der Hydrogelpellets durchführte.

Im Verlauf der von PRÜSSE durchgeführten Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden, daß es zu einer Deaktivierung vor allem der zur Nitratreduktion eingesetzten Bimetallkatalysatoren durch die PVAL-Hydrogelmatrix kommt, so daß dieses hochinteressante Immobilisierungsverfahren zur Verkapselung von Katalysatoren zur Nitratreduktion noch nicht ausgereift erscheint.

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals beschriebene Immobilisierung von Pulverkatalysatoren im intrakapillaren Volumen von Hohlfaserdialysatoren erwies sich wie in Abschnitt 11 anhand der Immobilisierung von Palladiumträgerkatalysatoren zur Nitritreduktion gezeigt werden konnte, als geeignet.

Dabei konnte in Abschnitt 11.2.3 gezeigt werden, daß es bei relevanten Reaktionsbedingungen zur Ausbildung signifikanter Konzentrationsgradienten kommt. Ein derart immobilisierter Pulverkatalysator kann somit als gutes Modell für einen makroskopischen Trägerkatalysator gelten.

In Vorversuchen konnte ein schädigender Einfluß durch den Immobilisierungsprozeß als solchen für die zur Nitratreduktion eingesetzten Bimetallkatalysatoren wie in Tabelle 12.1 dargestellt weitgehend ausgeschlossen werden.

Dazu wurde in einem Blindversuch ein PdSn/HL 1000-Katalysator in einem Hohlfaserdialysator FRESENIUS F5 HPS immobilisiert. Ein Teil des immobilisierten Katalysatorgemisches wurde im folgenden sofort wieder aus dem Dialysator entfernt. Der Rest dieses Gemisches wurde nach einer dreiwöchigen Lagerung im feuchten Zustand an der Luft bei Temperaturen um 5°C aus dem Modul entfernt und nachfolgend zur Nitratreduktion mit Ameisensäure und Wasserstoff eingesetzt.

Tabelle 12.1: Einfluß des Immobilisierungsverfahrens auf die katalytischen Eigenschaften des PdSn/HL 1000-Katalysators

Katalysator (PdSn/HL 1000)	Wasserstoff		Ameisensäure	
	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]
nicht immobilisiert	153	1,8	200	1,5
nach der Immobilisierung sofort entfernt	137	1,5	183	1,5
nach 3-wöchiger Lagerung	150	1,8	208	1,7

Damit stellt dieses Verfahren auch für Bimetallkatalysatoren ein einfaches und geeignetes Verfahren zur Überführung von mikroskopischen Katalysatoren in einen handhabbaren, quasi-makroskopischen Zustand dar.

12.1 Absatzweise Experimente im Slurry-Batch-Reaktor und im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

Zur Untersuchung des Immobilisierungseinflusses wurden die nach **AV 2** und **AV 3** (s. a. Abschnitt 7.1) hergestellten PdCu/- und PdSn/HL 1000-Katalysatoren wie in Abschnitt 8.1 beschrieben im stoffgradientenfreien Slurry-Batch-Betrieb sowie in immobilisierter Form im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor zur Nitratreduktion eingesetzt.

Als Reduktionsmittel wurden dabei sowohl Ameisensäure als auch Wasserstoff verwendet. Die Ergebnisse für den PdCu/- sind in Abbildung 12.1.1, die für den PdSn/HL 1000-Katalysator in Abbildung 12.1.2 dargestellt.

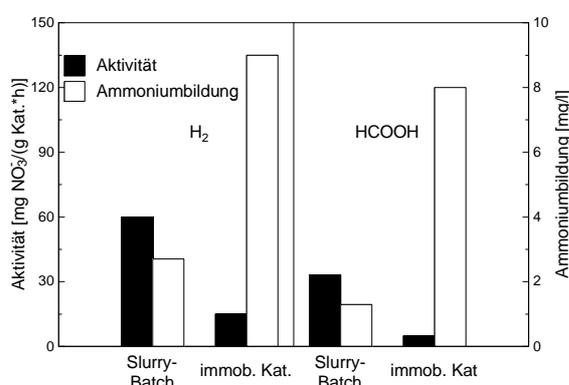


Abbildung 12.1.1: Einfluß der Immobilisierung auf einen PdCu/HL 1000-Katalysator (1,5 g Katalysator, Modul COBE 200 HG)

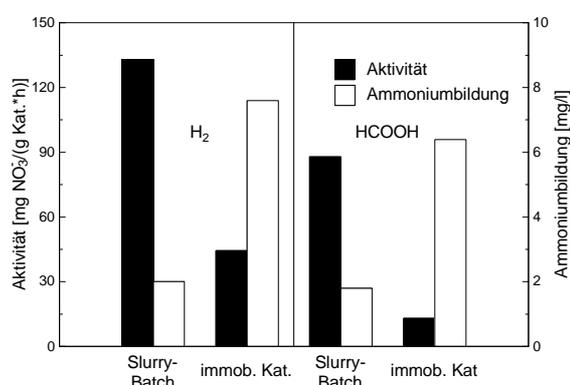


Abbildung 12.1.2: Einfluß der Immobilisierung auf einen PdSn/HL 1000-Katalysator (0,75 g Katalysator, Modul COBE 200 HG)

Sowohl unter Verwendung von Ameisensäure als auch mit Wasserstoff als Reduktionsmittel kommt es zu einer stofftransportbedingten Abnahme der Aktivität und zu einer Zunahme der Ammoniumbildung.

Dabei werden mit den immobilisierten Katalysatoren mit Wasserstoff als Reduktionsmittel unter diesen Reaktionsbedingungen höhere Wirkungsgrade als mit Ameisensäure erreicht (Tabelle 12.1.1).

Tabelle 12.1.1: Wirkungsgrade η für die immobilisierten PdCu/- und PdSn/HL 1000-Katalysatoren in absatzweise betriebenen Experimenten

Reduktionsmittel	Wirkungsgrad η [%]	
	PdCu/HL 1000	PdSn/HL 1000
H ₂	25	33,4
HCOOH	12	15

Dies ist in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 12.2.2.5 beschriebenen kontinuierlichen Experimenten (vgl. z. B. Tabelle 12.2.10) und unter anderem auf die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Reduktionsmittel zurückzuführen.

Die in den absatzweise durchgeführten Experimenten gefundenen absolut höheren Wirkungsgrade im Vergleich zu den in Abschnitt 12.2 beschriebenen kontinuierlichen Experimenten sind auf die geringere Beladung mit Katalysatormaterial zurückzuführen.

Eine geringe Ammoniumbildung bzw. höhere Selektivität dagegen wird für beide immobilisierten Katalysatoren bei Verwendung von Ameisensäure erreicht.

Der Selektivitätsunterschied zwischen den Reduktionsmitteln entspricht jedoch bei weitem nicht den u. a. in Abschnitt 12.2.2.5 beschriebenen Ergebnissen im kontinuierlichen Betrieb unter Verwendung eines PdSn/HL 1000-Katalysators.

Das könnte daran liegen, daß sich eine ausreichende Pufferkonzentration gerade zu Beginn der Reaktion noch nicht ausgebildet hat. Gegen diese Erklärung spricht jedoch, daß es auch beim Einsatz von Ameisensäure im absatzweisen Betrieb mit dem immobilisierten Katalysator gerade gegen Ende der Reaktion zu einer verstärkten Ammoniumbildung kam. Es sollte sich zu diesem Zeitpunkt jedoch eine ausreichende Pufferkapazität eingestellt haben.

So ist eher anzunehmen, daß es aufgrund der nur noch geringen Restkonzentration an Nitrat und der relativ hohen Konzentration des Reduktionsmittels gegen Ende der absatzweise durchgeführten Reaktion zu einer starken Stofftransportlimitierung des Nitrates kommt, die zu einem für die Selektivität ungünstigen Überangebot des Reduktionsmittels am Katalysator führt.

Eine Abnahme der Selektivität mit abnehmendem Verhältnis von Nitrat zu Formiat konnte am Beispiel des PdSn-Katalysators auch im kontinuierlichen Betrieb nachgewiesen werden (vgl. auch Abschnitt 12.2.2.2). Da die entsprechenden Abhängigkeiten der Mikrokinetik von den relevanten Reaktionsparametern wie Nitratkonzentration, pH-Wert und Reduktionsmittelkonzentration im einzelnen nicht bekannt waren, erschienen die in Abschnitt 12.2 angeführten kontinuierlichen Experimente zur vergleichenden Beurteilung z. B. der Reduktionsmittel als besser geeignet.

12.2 Kontinuierliche Experimente im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

In den absatzweisen, in Abschnitt 12.1 beschriebenen Experimenten konnte der auf der in-situ-Bildung von Kohlendioxid beruhende Selbstpufferungseffekt nicht eindeutig bestätigt werden.

Zur Untersuchung und Charakterisierung der Langzeiteigenschaften der von HÖROLD und PRÜSSE optimierten Trägerkatalysatoren sowie zur Untersuchung des Selbstpufferungseffektes wurden deshalb kontinuierliche Experimente in der in Abschnitt 8.2.1 beschriebenen Anlage im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor durchgeführt, die sich bereits bei der Untersuchung der Nitritreduktion an Pd/HL 1000-Katalysatoren als geeignet erwiesen hatte (s. Abschnitt 11).

Dabei wurde schwerpunktmäßig Ameisensäure als Reduktionsmittel verwendet, da kontinuierlich durchgeführte Experimente zur Nitratreduktion an bimetallicen Trägerkatalysatoren auf Palladiumbasis mit Wasserstoff als Reduktionsmittel bereits beschrieben wurden^{4, 34, 51}.

Bei den in Abschnitt 12.1 beschriebenen absatzweise betriebenen Versuchen mit Ameisensäure als Reduktionsmittel wurde diese der Reaktionslösung über eine pH-Wert-gesteuerte Titrationseinheit zugeführt. Dieses führte in der Regel zu einem zeitlichen Anstieg der Formiatkonzentration über den Reaktionsverlauf.

Bei den kontinuierlich durchgeführten, in diesem Abschnitt beschriebenen Experimenten erwies sich die Einstellung einer definierten Konzentration des Reduktionsmittels über die Regelung des pH-Wertes mit Ameisensäure als ungeeignet, da eine unabhängige Einstellung der beiden Reaktionsparameter pH-Wert und Reduktionsmittelkonzentration nicht möglich war.

Abbildung 12.2.1 zeigt die mit steigendem pH-Wert abnehmende Formiatkonzentration bei der pH-Wert-Regelung mit Ameisensäure, Abbildung 12.2.2 die sich aufgrund der abnehmenden Formiatkonzentration und des zunehmenden pH-Wertes ergebenden Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen.

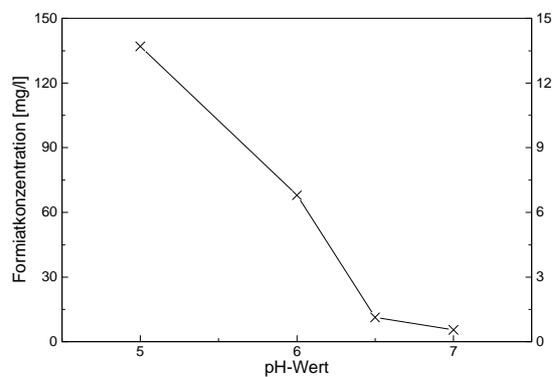


Abbildung 12.2.1: Formiatkonzentration bei der pH-Wert-Regelung mit Ameisensäure (8 g PdSn/HL 1000, Modul COBE 500 HG)

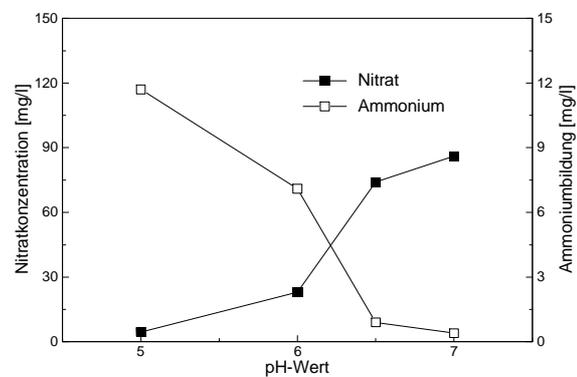


Abbildung 12.2.2: Nitrat- und Ammoniumkonzentration bei der pH-Wert-Regelung mit Ameisensäure (8 g PdSn/HL 1000, Modul COBE 500 HG)

Das Reduktionsmittel Ameisensäure wurde deshalb im weiteren Verlauf der Experimente dem Vorlagegefäß für den Reaktorzulauf direkt zugegeben. Aufgrund des pK_s -Wertes des Dihydrogencarbonat/Hydrogencarbonat-Gleichgewichtes (pK_s -Wert: 6,4 bei 20°C) stellten sich in der Reaktionslösung weitgehend unabhängig vom Umsatz pH-Werte um pH 6 ein (Tabelle 12.2.1). Die Regelung auf definierte pH-Werte erfolgte dann mittels 0,2 M NaOH oder 0,2 M HCl.

Tabelle 12.2.1: Typische Reaktionsparameter beim Betrieb mit Ameisensäure ohne pH-Wert-Regelung (Beispiel: 8 g PdSn/HL 1000, Modul COBE 500 HG, Flußrate 9 ml/min, Volumen der Reaktionslösung 1 l, Verweilzeit 1,85 h, keine pH-Wert-Regelung)

Reaktionsparameter	Einlauf	Auslauf
Nitrat [mg/l]	96	32
Formiat [mg/l]	190	35,6
Sauerstoff [mg/l]	12	0
pH-Wert	ca. 3,3	5,7
Ammonium [mg/l]	0	2,2

Die Einstellung definierter Konzentrationen des Reduktionsmittels in der Reaktionslösung erfolgte somit durch eine entsprechende Vorlage im Reaktorzulauf (Feed).

In der Regel kam es zu keinen undefinierten Verlusten des Reduktionsmittels z. B. durch freien Ameisensäurezerfall. So war eine definierte Einstellung bzw. Berechnung der benötigten Formiatkonzentration im Einlauf durch eine Bilanzierung des Formiatverbrauches für den (vollständig) umgesetzten Luftsauerstoff und des umgesetzten Nitrates in die dabei gebildeten Produkte Stickstoff und Ammonium unter Berücksichtigung der Konzentration von Formiat im Ablauf möglich. Der das Reduktionsmittel und das Nitrat enthaltende Reaktorzulauf (Feed) wurde zur Einstellung einer definierten Sauerstoffkonzentration bei Raumtemperatur mit Luft gesättigt. Ein Mehrverbrauch an Formiat war in der Regel durch Undichtigkeiten am Reaktor und eindringenden Luftsauerstoff bedingt.

Die Bestimmung von Nitrat, Formiat und Ammonium erfolgte dabei durch Probenahme. Eine Bestimmung bzw. Bilanzierung des gebildeten Stickstoffes hinsichtlich einer N-Bilanzierung war aufgrund des Aufbaus nicht möglich. Hierzu wäre ein absolut dichtes Reaktorsystem nötig gewesen, das im Rahmen dieser Untersuchungen nicht zur Verfügung stand.

In der Gasphase über der Reaktionslösung konnte jedoch die Bildung von Distickstoffmonoxid mittels GC-Messungen nachgewiesen werden. Da es sich bei dem Aufbau nicht um einen absolut gegen die Umgebungsatmosphäre abgedichteten Reaktor handelte, sind die erzielten Ergebnisse jedoch nur qualitativer Natur, konnten aber von DAUM³⁷ in einem für kinetische Untersuchungen entwickelten Teststand in ihrer Größenordnung bestätigt werden.

12.2.1 Vergleich von Bimetallkatalysatoren

Zur Untersuchung ihrer Eignung wurden je 8 g der nach **AV 2** bis **AV 4** hergestellten PdCu/-, PdSn/- und PdIn/HL 1000-Katalysatoren in Hohlfasermodulen COBE 500 HG immobilisiert und wie in Abschnitt 8.2 beschrieben im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor zum kontinuierlichen Nitratabbau eingesetzt. Tabelle 12.2.2 gibt einen Überblick über die in den absatzweisen Slurry-Batch-Experimenten ermittelten Aktivitäten und Ammoniumbildungen der eingesetzten Katalysatorchargen unter Verwendung von Ameisensäure und Wasserstoff als Reduktionsmittel.

Tabelle 12.2.2: Aktivität und Ammoniumbildung der in den in Abschnitt 12.2.1 beschriebenen kontinuierlichen Experimenten eingesetzten Bimetallkatalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen im Slurry-Batch-Experiment (pH 6)

Katalysator	Wasserstoff		Ameisensäure	
	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]
PdSn/HL 1000	109	2,0	114	2,3
PdIn/HL 1000	113	2,1	115	2
PdCu/HL 1000	43	1,8	50	2,8

Abbildung 12.2.3 zeigt die im kontinuierlichen Experiment ermittelten Aktivitäten und Selektivitäten unter den in Tabelle 12.2.3 aufgeführten Reaktionsbedingungen, Abbildung 12.2.4 die dabei ermittelten Distickstoffmonoxidkonzentrationen in der Gasphase über der Reaktionslösung.

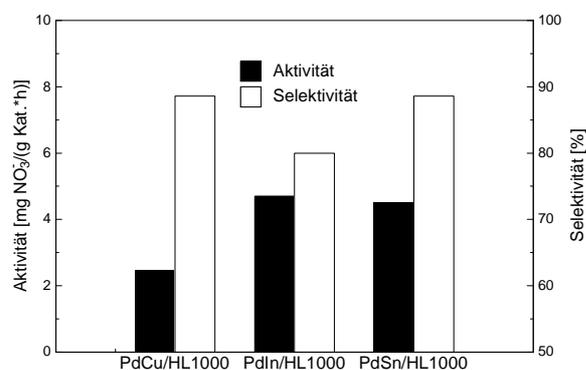


Abbildung 12.2.3: Aktivität und Selektivität von PdMe/HL 1000-Katalysatoren im kontinuierlichen Experiment (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.3)

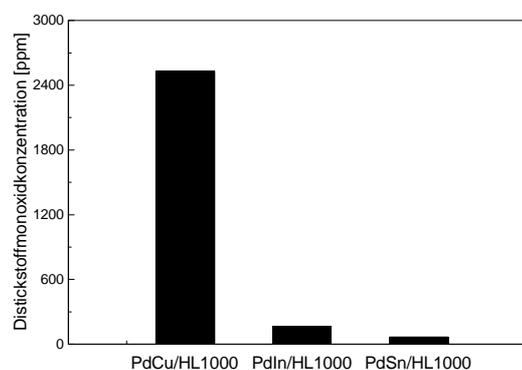


Abbildung 12.2.4: Distickstoffmonoxidkonzentration in der Gasphase über der Reaktionslösung von PdMe/HL 1000-Katalysatoren im kontinuierlichen Experiment (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.3)

Tabelle 12.2.3: Reaktionsbedingungen zu Abbildung 12.2.3 und Abbildung 12.2.4

Katalysator		PdCu	PdIn	PdSn
<u>Einlauf</u>	Nitrat [mg/l]	100	100	100
	Formiat [mg/l]	180	180	180
<u>Ablauf</u>	Nitrat [mg/l]	34	21	32
	Formiat [mg/l]	26	30	26
	pH-Wert	5,7	6	5,7
Flußrate [ml/min]		5	9	
Verweilzeit [h]		3,3	1,85	

Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wurden im kontinuierlichen Experiment für den PdSn/HL 1000- und PdIn/HL 1000-Katalysator höhere Nitratabbauaktivitäten gefunden als für den PdCu/HL 1000-Katalysator. Dies entspricht auch den im Slurry-

Batch ermittelten Aktivitäten. Der PdSn/- und der PdCu/- zeigten eine höhere Selektivität als der PdIn/HL 1000-Katalysator.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden jedoch von PRÜSSE⁴⁵ höhere Selektivitäten für PdIn/HL 1000-Katalysatoren mit einem höheren In-Gehalt beschrieben, so daß grundsätzlich ein Einsatz eines verbesserten PdIn-Katalysators denkbar erscheint.

In der Gasphase über der Reaktionslösung wurde bei Verwendung von PdCu/HL 1000 eine vielfach höhere Konzentration an Distickstoffmonoxid gefunden, wohingegen sich die Distickstoffmonoxidbildungen von PdSn/HL 1000 und PdIn/HL 1000 nur etwa um den Faktor 2,5 unterschieden. An dieser Stelle soll nochmals auf den qualitativen Charakter der N₂O-Bestimmung verwiesen werden. Deutlich höhere intermediäre Bildungen von Distickstoffmonoxid für PdCu/HL 1000 bzw. eine deutlich geringere N₂O-Abbaugeschwindigkeit im Vergleich zu PdSn/HL 1000 wurden jedoch ebenfalls in detaillierten kinetischen Untersuchungen von DAUM^{36, 37} beschrieben. DAUM konnte auch zeigen, daß aus dem Intermediat N₂O unter den relevanten Reaktionsbedingungen kein Ammonium mehr gebildet wird, sondern die Weiterreaktion ausschließlich zum Stickstoff verläuft³⁷. Trotzdem muß die Bildung von N₂O als Intermediat in signifikanten Konzentrationen nicht zuletzt wegen seiner Klimarelevanz als unerwünscht betrachtet werden.

12.2.1.1 Langzeitstabilität der Bimetallkatalysatoren

Abbildung 12.2.5 zeigt den Aktivitäts- und Selektivitätsverlauf in einem Langzeitversuch mit PdCu/HL 1000. Abbildung 12.2.6 zeigt die entsprechenden Verläufe für den PdIn/HL 1000-Katalysator.

Die Langzeitstabilität von PdSn/HL 1000 wurde im Rahmen der in Abschnitt 12.2.2 beschriebenen Ergebnisse ausführlich und über einen längeren Zeitraum untersucht.

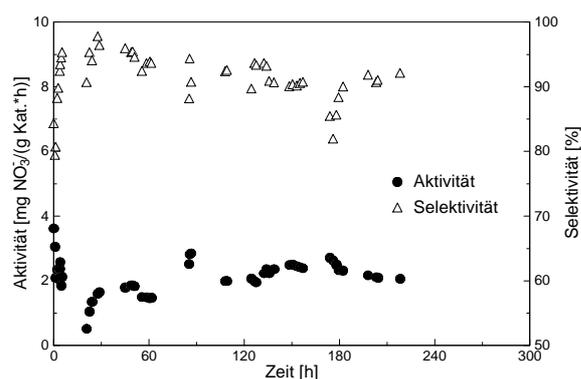


Abbildung 12.2.5: Langzeitstabilität des PdCu/HL 1000-Katalysators (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.3)

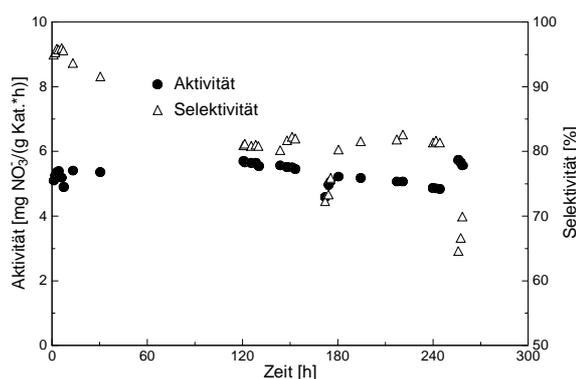


Abbildung 12.2.6: Langzeitstabilität des PdIn/HL 1000-Katalysators (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.3)

Grundsätzlich ist für beide Katalysatoren unter diesen Reaktionsbedingungen ein gutes Langzeitverhalten zu beobachten. Beim PdIn/HL 1000-Katalysator kam es jedoch zwischen der 30. und der ca. 90. Betriebsstunde zu wiederholten Störungen der Betriebsparameter. Diese scheinen sich insbesondere negativ auf die Selektivität ausgewirkt zu haben.

Bei der Diskussion der Langzeitaktivität sollte beachtet werden, daß in den kontinuierlichen Experimenten im Hohlfaserschlaufenreaktor eine Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bzw. -aktivität ermittelt wird, die neben der Mikrokinetik ganz wesentlich vom Stoffaustausch bestimmt wird (s. a. Abschnitt 11.2.3).

Eine Deaktivierung bzw. Veränderung der Mikrokinetik des immobilisierten Katalysators muß folglich in den hier durchgeführten kontinuierlichen Experimenten nicht deutlich werden. Insgesamt aber ist die Selektivität, die hier unter relevanten und praxisnahen Bedingungen untersucht wurde, die ohnehin entscheidendere Zielgröße.

Nach dem Abbruch der kontinuierlichen Versuche wurde ein Teil des Katalysator-Inertmaterial-Gemisches aus den Hohlfäden entfernt und mittels AAS auf seinen Metallgehalt untersucht.

Tabelle 12.2.4: Untersuchung der Metallablösung der in den kontinuierlichen Versuchen eingesetzten PdIn/- und PdCu/HL 1000-Katalysatoren

	Palladiumgehalt		Zweitmetallgehalt	
	vor	nach	vor	nach
	Langzeitversuch		Langzeitversuch	
PdCu	4,05	5,11	1,02	0,96
PdIn	3,88	4,04	0,74	0,83

Tabelle 12.2.5: Untersuchung des Palladium-Zweitmetallverhältnisses vor/nach Langzeitversuchen

	Palladium-Zweitmetallverhältnis	
	vor	nach
	Langzeitversuch	
PdCu	3,97	5,31
PdIn	5,24	4,9

Bei den AAS-Untersuchungen wurden wiederholt für die nach den kontinuierlichen Versuchen aus den Dialysatoren entfernten Katalysator-Inertmaterial-Gemische Metallbeladungen gefunden, aus denen sich unter Berücksichtigung des Mischungsverhältnisses von Katalysator und Inertmaterial Befunde ergaben, die einen zu hohen Metallgehalt aufwiesen (s. a. Tabelle 12.2.4).

Eine mögliche Fehlerquelle könnte eine nicht homogene Vermischung des Katalysators mit dem Trägermaterial sein. Eine absolute Aussage über mögliche Metallablösungen ist deshalb nur bedingt möglich. Der Vergleich des Verhältnisses zwischen Zweitmetall und Palladium vor und nach den Langzeitversuchen gibt jedoch einen Hinweis auf die Stabilität des Zweitmetalls, von dem eher eine Ablösung als für das Palladium zu erwarten ist. Nach den in Tabelle 12.2.4 dargestellten Ergebnissen erfolgte insbesondere beim PdCu/HL 1000-Katalysator eine Anreicherung des Palladiums bzw. eine Ablösung des Kupfers, wohingegen eine nur geringe Ablösung des Indiums festzustellen war.

12.2.2 Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die Aktivität und Selektivität des PdSn/HL 1000-Trägerkatalysators

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Reaktionsparameter auf die Aktivität und Selektivität bzw. Ammoniumbildung wurde PdSn/HL 1000-Katalysatorpulver im IKR eines Hohlfaserdialysators immobilisiert und unter den in Tabelle 12.2.6 beschriebenen Reaktionsbedingungen zur kontinuierlichen Nitratreduktion eingesetzt.

Ziel der Untersuchungen war eine Abschätzung der Relevanz verschiedener Parameter sowie vergleichende Betrachtungen zu den von PRÜSSE beschriebenen, in absatzweisen Slurry-Batch-Experimenten ermittelten Zusammenhängen ⁴⁵.

Tabelle 12.2.6: Übersicht über die Reaktionsbedingungen zu den in Abschnitt 12.2.2 beschriebenen Experimenten

immobilisierte Katalysatormenge	7 g PdSn/HL 1000, katalytische Eigenschaften s. Tabelle 12.2.7)
Volumen der Reaktionslösung	1 l
Dialysatormodul	COBE 500 HG, EKR 37 ml
Nitratkonzentration im Einlauf	ca. 100 mg/l
Formiatkonzentration im Einlauf	variabel
Nitratkonzentration im Ablauf	variabel
Formiatkonzentration im Ablauf	variabel
Verweilzeit im Reaktor	variabel
pH-Wert	variabel

Die im absatzweisen Slurry-Batch-Experiment ermittelten katalytischen Eigenschaften der eingesetzten PdSn/HL 1000-Katalysatorcharge unter Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 12.2.7 aufgeführt.

Tabelle 12.2.7: Aktivität und Ammoniumbildung im Slurry-Batch-Betrieb des in Abschnitt 12.2.2 im kontinuierlichen Experiment eingesetzten PdSn/HL 1000-Katalysatorpulvers

Wasserstoff		Ameisensäure	
Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]
127	2,2	182	2,6

12.2.2.1 Einfluß der Nitratkonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Nitratkonzentration auf die Aktivität und Selektivität wurde die Verweilzeit der Reaktionslösung variiert (Abbildung 12.2.7). Entsprechend des unterschiedlichen Umsatzes wurde auch die Formiatkonzentration im Einlauf angepaßt, um für alle Meßpunkte eine gleiche Formiatkonzentration von 30 mg/l einstellen zu können.

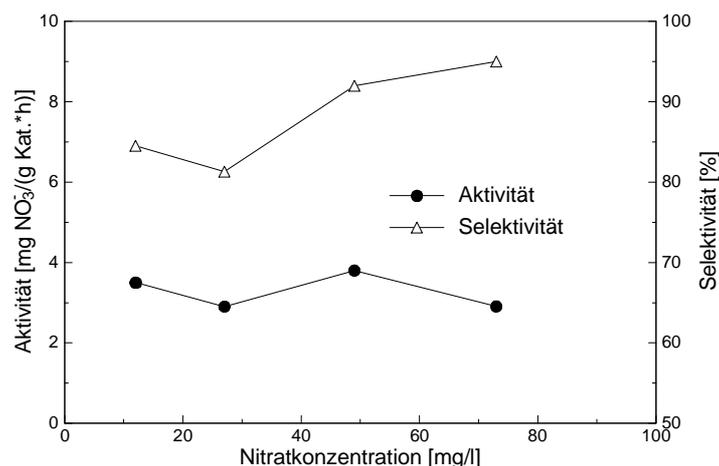


Abbildung 12.2.7: Einfluß der Nitratkonzentration auf die Aktivität und Selektivität (Reaktionsbedingungen: 30 mg/l Formiat, pH 6, s. a. Tabelle 12.2.6)

Dabei wurde in Übereinstimmung mit von PRÜSSE beschriebenen Ergebnissen⁴⁵ sowie den eigenen durchgeführten Batchexperimenten kein signifikanter Einfluß der Nitratkonzentration auf die Aktivität festgestellt, wohingegen eine Abnahme der Selektivität mit zunehmender Limitierung des Nitrates bei konstanter Konzentration des Reduktionsmittels sich durch das Überangebot an Reduktionsmittel auf der Katalysatoroberfläche erklären läßt.

12.2.2.2 Einfluß der Formiatkonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Formiatkonzentration auf die Aktivität und Selektivität wurde die Formiatkonzentration im Einlauf sowie die Verweilzeit angepaßt. Die Ergebnisse der so durchgeführten Experimente sind in Abbildung 12.2.8 für die dort angegebenen weiteren Reaktionsparameter dargestellt.

In Übereinstimmung mit von PRÜSSE⁴⁵ beschriebenen Ergebnissen ist die Abhängigkeit der Aktivität von der Konzentration des Reduktionsmittels insbesondere im Konzentrationsbereich bis ca. 100 mg/l stark und bei höherer Konzentration schwächer ausgeprägt. Für diese bei pH 5 durchgeführten Experimente wurde jedoch eine nur geringe Abhängigkeit der Selektivität von der Formiatkonzentration angegeben.

Die Selektivität nahm bei den in Abbildung 12.2.8 dargestellten, kontinuierlich bei pH 6 durchgeführten Versuchen über den gesamten untersuchten Formiatkonzentrationsbereich mit steigender Konzentration ab.

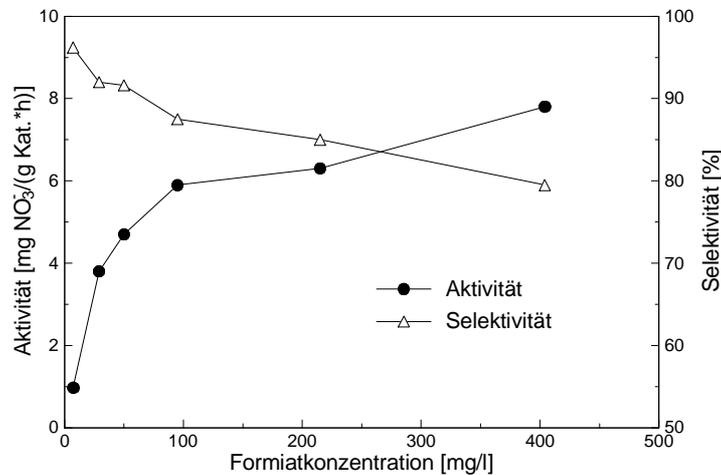


Abbildung 12.2.8: Einfluß der Formiatkonzentration auf die Aktivität und Selektivität (Reaktionsbedingungen: 50 mg/l Nitrat, pH 6, s. a. Tabelle 12.2.6)

Die Limitierung des Reduktionsmittels zur Erreichung einer hohen Selektivität bedingt jedoch eine nur geringe Aktivität. Bei einer technischen Realisierung des Verfahrens erscheint deshalb eine Kaskadierung von Rührreaktoren oder ein Rohrreaktor-ähnliches Verweilzeitverhalten sinnvoll.

12.2.2.3 Einfluß des pH-Wertes

Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Aktivität und Ammoniumbildung wurden die Formiatkonzentration im Einlauf sowie die Verweilzeit im Reaktor angepaßt. Die pH-Wert-Regelung im Schlaufenreaktor erfolgte je nach Reaktionsbedingungen mit HCl oder mit NaOH. Die Ergebnisse der so durchgeführten Experimente sind in Abbildung 12.2.9 für die dort angegebenen Reaktionsparameter dargestellt.

Dabei wurde eine Abnahme der Aktivität und Selektivität mit steigendem pH-Wert festgestellt. Es erfolgte insbesondere eine starke Abnahme der Aktivität bei pH-Werten oberhalb des pK_S -Wertes des Hydrogencarbonat/Dihydrogencarbonat-Gleichgewichtes. So betrug unter diesen Reaktionsbedingungen die Aktivität bei pH 6,5 nur noch etwa 40% der Aktivität bei pH 6 (bei pH 7 nur noch 30%). Dagegen war die pH-Abhängigkeit bei pH-Werten unterhalb von 6 beim Einsatz im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor im Gegensatz zu den von PRÜSSE⁴⁵ beschriebenen absatzweise betriebenen Slurry-Batch-Experimenten nur noch gering ausgeprägt, vermutlich weil es durch die in-situ-Pufferung in den mit Katalysatorpulver befüllten Hohlfäden zur Ausbildung eines im wesentlichen durch das Hydrogencarbonat/Dihydrogencarbonat-Gleichgewicht bestimmten pH-Wertes kam.

Die scheinbare Abnahme der Aktivität bei pH 4,5 ist vermutlich durch eine Deaktivierung des Katalysators durch eine apparative Störung zurückzuführen, bei der der pH-Wert im Reaktor bzw. in der Reaktionslösung kurzzeitig auf pH 3,3 fiel (vgl. auch Abschnitt 12.2.2.4).

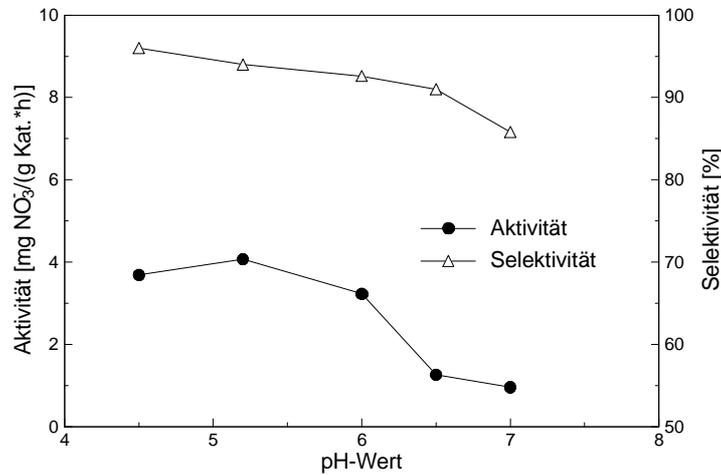


Abbildung 12.2.9: Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität und Selektivität (Reaktionsbedingungen: 50 mg/l Nitrat, 30 mg/l Formiat, pH 6, s. a. Tabelle 12.2.6)

12.2.2.4 Langzeitstabilität

Während der in Abschnitt 12.2.2 beschriebenen Versuchsreihen zur Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter auf die Aktivität und Selektivität des immobilisierten PdSn/HL 1000-Katalysators wurden zur Untersuchung der Langzeitstabilität nach Abschluß jeder Versuchsreihe sowie zu weiteren, geeigneten Zeitpunkten entsprechende, in der Bildunterschrift von Abbildung 12.2.10 angegebene Standardreaktionsbedingungen eingestellt (Abbildung 12.2.10).

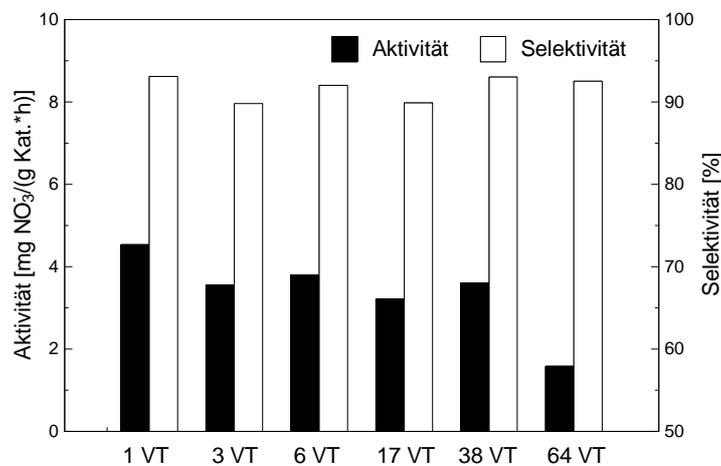


Abbildung 12.2.10: Langzeitverhalten des immobilisierten PdSn/HL 1000-Katalysators (Reaktionsbedingungen: 50 mg/l Nitrat, 30 mg/l Formiat, pH 6, s. a. Tabelle 12.2.6, VT \equiv Versuchstage)

Eine geringe Aktivitätsabnahme erfolgte zwischen dem ersten und dem dritten Versuchstag. Danach konnte trotz Variation der Reaktionsparameter eine gute Langzeitstabilität des immobilisierten Katalysators nachgewiesen werden. Zu einer deutlichen Verringerung der Aktivität kam es nach Versuchen zur Variation des pH-Wertes. So konnte nach einem apparativ bedingten kurzzeitigen pH-Shift auf pH 3,3 am 62. Versuchstag eine starke Abnahme der Aktivität festgestellt werden. Auch danach kam es jedoch nicht zu einer entscheidenden Verringerung der Selektivität.

Die nach dem Abbruch des Langzeitexperimentes erfolgte AAS-Analyse zeigte keine entscheidene Veränderung des Pd/Sn-Verhältnisses (Tabelle 12.2.8).

Zur Klärung des Aktivitätsverlustes könnten eventuell oberflächensensitive Charakterisierungsmethoden beitragen, die im Rahmen dieser Arbeit leider nicht zur Verfügung standen. Zudem war es aus experimentellen Gründen nicht möglich, eine größere Menge des Katalysator/Inertmaterial-Gemisches nach dem Experiment aus den Hohlfäden zu entfernen. Auf die Durchführung entsprechender, absatzweise durchgeführter Experimente zur Ermittlung des Verlustes an Mikroaktivität mußte deshalb gleichfalls verzichtet werden.

Tabelle 12.2.8: Metallbeladung vor und nach dem in Abbildung 12.2.10 dargestellten Langzeitexperiment

Katalysator	Pd-Gehalt [%]	Sn-Gehalt [%]	Verhältnis Pd/Sn
vor Langzeitexperiment	4,26	1,1	3,9
nach Langzeitexperiment	4,8	1,2	4,0

12.2.2.5 Vergleich der Reduktionsmittel Wasserstoff und Ameisensäure

Mit einem in Hohlfaserfäden immobilisierten PdSn/HL 1000-Katalysator konnte unter Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel wie u. a. in Abschnitt 12.2.2.4 beschrieben eine Selektivität von etwa 90% über einen Zeitraum von über 60 Tagen erreicht werden. Die Aktivität blieb dabei ebenfalls über einen langen Zeitraum im Bereich von etwa 4 mg Nitrat/(g Kat.*h) stabil.

Im Vergleich zu bereits beschriebenen, mit Wasserstoff als Reduktionsmittel durchgeführten Experimenten mit PdCu-Katalysatoren^{34, 51}, konnten bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten somit deutlich höhere Selektivitäten erzielt werden.

Die Verwendung von Wasserstoff an Stelle von Ameisensäure als Reduktionsmittel unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen ist in Abbildung 12.2.11 dargestellt. Dabei wurde aus dem kontinuierlichen Betrieb mit Ameisensäure auf Wasserstoff als Reduktionsmittel umgestellt. Die Verweilzeit wurde bei den Versuchen entsprechend so eingestellt, daß sich Ablaufkonzentrationen von etwa 50 mg/l Nitrat und 0,85 mM/l Reduktionsmittel (entspricht einer Sättigung der Reaktionslösung mit Wasserstoff unter den Reaktionsbedingungen bzw. einer Konzentration von 38 mg/l Formiat) ergaben. Nach Abschluß des Experimentes mit Wasserstoff wurde entsprechend wieder unter Anpassung der Verweilzeit und des Feedes auf Ameisensäure als Reduktionsmittel umgestellt.

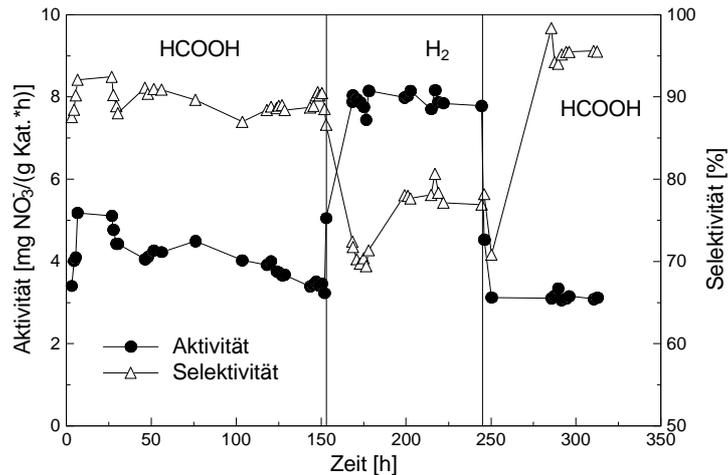


Abbildung 12.2.11: Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität vom Reduktionsmittel (Reaktionsbedingungen: 8 g PdSn/HL 1000, Modul COBE 500 HG, ca. 50 mg/l Nitrat, 0,85 mM/l Reduktionsmittel, pH 6)

Mit Wasserstoff wurde unter den angegebenen Reaktionsbedingungen eine deutlich höhere Aktivität, mit Ameisensäure dagegen eine deutlich höhere Selektivität erreicht. Nach dem Betrieb mit Wasserstoff wurden mit Ameisensäure insgesamt die gleichen Ergebnisse wie vor der Umschaltung erreicht, so daß nicht von einer Schädigung des Katalysators durch den Wasserstoffbetrieb auszugehen ist.

12.2.2.6 Einfluß einer Pufferung der Reaktionslösung

Wie in Abbildung 12.2.11 dargestellt, konnte unter vergleichbaren Bedingungen mit Ameisensäure als Reduktionsmittel eine deutlich höhere Selektivität erreicht werden als unter Verwendung von Wasserstoff.

Als Grund dafür ist neben der von PRÜSSE beschriebenen geringeren pH-Wert-Abhängigkeit der Ammoniumbildung mit Ameisensäure als Reduktionsmittel insbesondere die in-situ-Bildung von CO₂ heranzuziehen⁴⁵.

Der (negative) Einfluß von Hydrogencarbonat im entsprechenden Konzentrationsbereich auf die im Slurry-Batch-Experiment ermittelte Mikroaktivität, wie er von PINTAR für PdCu-Katalysatoren angeführt wird⁵⁷, konnte durch entsprechende Vorexperimente für den PdSn/HL 1000-Katalysator sowohl bei Verwendung von Ameisensäure als auch bei Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel ausgeschlossen werden.

Zur Untersuchung dieses Selbstpufferungseffektes wurde die sich ausbildende Gesamtcarbonatkonzentration (Summe der Hydrogencarbonat- und der Dihydrogencarbonatkonzentration) bei einem Abbau von ca. 80 mg/l Nitrat und 12 mg/l Sauerstoff auf etwa 4,5 mM/l abgeschätzt und die Reaktionslösung bei Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel durch eine entsprechende Zugabe von Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃) gepuffert.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 12.2.12 dargestellt.

Tabelle 12.2.9: Reaktionsbedingungen zu den in Abbildung 12.2.12 dargestellten Ergebnissen

immobilisierte Katalysatormenge	6,3 g PdSn/HL 1000, katalytische Eigenschaften s. Tabelle 12.2.12
Dialysatormodul	FRESENIUS F5 HPS, EKR 37 ml
Volumen der Reaktionslösung	1 l
Nitratkonzentration im Einlauf	ca. 100 mg/l
Reduktionsmittelkonzentration im Ablauf	0,85 mM/l
Puffer (wenn zugesetzt)	NaHCO ₃ , Konzentration variabel
Nitratkonzentration im Ablauf	ca. 20 mg/l
Verweilzeit im Reaktor	variabel
pH-Wert	6
Versuchstage	21

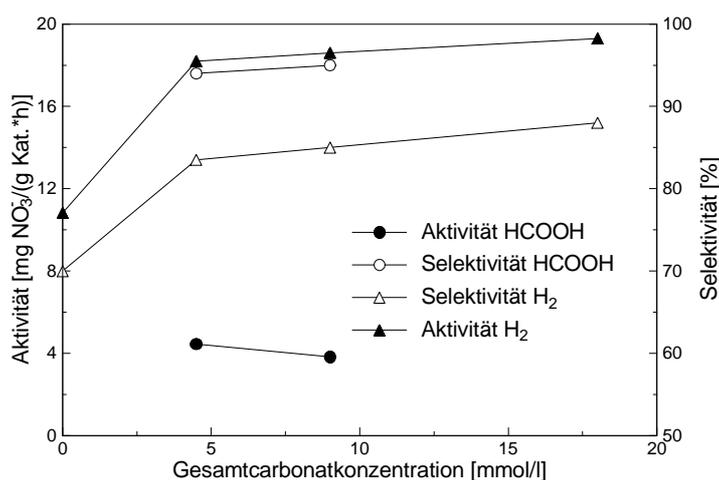


Abbildung 12.2.12: Einfluß der Pufferung bei Verwendung von Wasserstoff und Ameisensäure als Reduktionsmittel (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.9)

Die Pufferung der Reaktionslösung der mit Wasserstoff durchgeführten Experimente führte zu einem starken Anstieg der Aktivität und Selektivität. Eine weitere Erhöhung der Pufferkonzentration dagegen bewirkte keine weitere signifikante Verbesserung der Katalysatorleistung, so daß von einer vollständigen Unterdrückung der Ausbildung eines pH-Gradienten bereits bei einer Konzentration von ca. 4,5 mM/l Gesamtcarbonat auszugehen ist. In Übereinstimmung dazu findet man keine Verbesserung der Katalysatorleistung bei einer zusätzlichen Pufferung der Reaktionslösung bei Verwendung von Ameisensäure: Bereits das in situ-gebildete Kohlendioxid bzw. Hydrogencarbonat ist ausreichend, um der Ausbildung eines pH-Gradienten entgegenzuwirken.

In Tabelle 12.2.10 sind die im kontinuierlichen Experiment sowie die im absatzweisen Slurry-Batch-Betrieb ermittelten Aktivitäten bei einer Nitratkonzentration

tration von ca. 20 mg/l sowie bei einer Reduktionsmittelkonzentration von ca. 0,85 mM/l angeführt. Die Ermittlung der Mikroaktivität des im absatzweisen Slurry-Batch-Betrieb eingesetzten Katalysators erfolgte dabei durch Differentiation der Nitratabbaukurven bei entsprechenden Reaktionsbedingungen (pH 6, 20 mg/l Nitrat, 0,85 mM/l Reduktionsmittel).

Es ergeben sich daraus die ebenfalls in Tabelle 12.2.10 angeführten Katalysatorwirkungsgrade η . Bei vergleichbaren Pufferungsbedingungen und bei Ausschluß eines pH-Gradienten ist der Wirkungsgrad somit bei Verwendung von Wasserstoff etwa fünf- bis sechsmal höher als mit Ameisensäure.

Tabelle 12.2.10: Katalysatorwirkungsgrad η ohne Berücksichtigung der Deaktivierung des immobilisierten Katalysators (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.9 und Text)

Reduktionsmittel	Aktivität (immob. Katalysator) [mg Nitrat/(g Kat.*h)]	Aktivität (Slurry-Batch-Betrieb) [mg Nitrat/(g Kat.*h)]	Katalysator- wirkungsgrad η [%]
Formiat ("in-situ- gepuffert")	4,5	130	3,5
Wasserstoff (ungepuffert)	10,4	96	11
Wasserstoff (gepuffert)	18,4	96	19

Bei der absoluten Betrachtung der Wirkungsgrade muß jedoch beachtet werden, daß nach dem Abbruch der Experimente und der Entfernung des Katalysators aus den Hohlfäden eine Deaktivierung des Katalysators im Slurry-Batch-Experiment (Reduktionsmittel: Wasserstoff) auf etwa 40% der Mikroaktivität vor dem Langzeitexperiment (bezogen auf die Standardreaktionsbedingungen, also den vollständigen Abbau von 100 mg/l Nitrat) festgestellt wurde.

Tabelle 12.2.11: Aktivität und Ammoniumbildung vor und nach der in Abbildung 12.2.12 dargestellten Versuchsreihe zum Einfluß der Pufferung (21 Versuchstage) (Slurry-Batch-Betrieb, pH 6, Reduktionsmittel: Wasserstoff)

Katalysator	Aktivität (Slurry-Batch-Betrieb) [mg Nitrat/(g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]
vor Versuchsreihe	134	1,9
nach Versuchsreihe	54	5,8

Entsprechende Experimente mit HCOOH als Reduktionsmittel wurden an dieser Stelle nicht durchgeführt. An anderer Stelle (vgl. Abschnitt 12.2.2.9) konnte aber gezeigt werden, daß eine vergleichbar starke Deaktivierung auch für das Reduktionsmittel Ameisensäure zu erwarten ist.

Diese Deaktivierung konnte aufgrund der Stofftransportüberlagerung im kontinuierlichen Experiment im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor nicht festgestellt werden. Bezogen auf die mikrokinetische Aktivität des Katalysators *nach*

dem Langzeitexperiment konnten so die in Tabelle 12.2.12 angeführten höheren Katalysatorwirkungsgrade abgeschätzt werden.

Tabelle 12.2.12: Katalysatorwirkungsgrad η unter Berücksichtigung der Deaktivierung des immobilisierten Katalysators (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.9 und Text)

Reduktionsmittel	Aktivität (immob. Katalysator) [mg Nitrat/(g Kat.*h)]	<u>abgeschätzte</u> Aktivität (Slurry-Batch-Betrieb) [mg Nitrat/(g Kat.*h)]	Katalysator- wirkungsgrad η [%]
Formiat	4,5	ca. 52	ca. 9
Wasserstoff (ungepuffert)	10,4	ca. 38	ca. 29
Wasserstoff (gepuffert)	18,4	ca. 38	ca. 50

Die im Vergleich zu Wasserstoff deutlich verringerte Aktivität des immobilisierten PdSn/HL 1000-Katalysators bei Verwendung von Ameisensäure und die sich daraus ergebenden geringeren Wirkungsgrade waren zunächst unerwartet, da vermutet wurde, daß sich der im Falle der Selektivität beobachtete in-situ-Pufferungseffekt ebenfalls vorteilhaft auf die Aktivität auswirken würde.

Wie auch schon in Abschnitt 12.2.2.4 beschrieben, scheinen die beobachtete Deaktivierung sowie die für Wasserstoff und Ameisensäure ermittelten Aktivitätsunterschiede dabei nicht auf eine (bevorzugte) Ablösung eines Metalles zurückzuführen zu sein (Tabelle 12.2.13). Eine ausführliche Diskussion der auch an anderer Stelle beobachteten Deaktivierung des PdSn/HL 1000-Katalysators findet sich in Abschnitt 12.2.2.9.

Tabelle 12.2.13: Metallbeladung vor und nach der in Abbildung 12.2.12 dargestellten Versuchsreihe zur Untersuchung des Pufferungseinflusses (insgesamt 21 Versuchstage)

Katalysator	Pd-Gehalt [%]	Sn-Gehalt [%]	Verhältnis Pd/Sn
vor Langzeitexperiment	4,24	1,3	3,8
nach Langzeitexperiment	4,07	1,1	3,7

12.2.2.7 Einfluß einer vorgeschalteten Sauerstoffentfernung

Die im Rahmen dieser Arbeit bisher angeführten Aktivitäten im kontinuierlichen Betrieb sind genau genommen Aktivitäten, die sich additiv aus der Aktivität des vorgeschalteten Sauerstoffabbaus sowie der des erst unter Sauerstoffausschluß ablaufenden Nitratbaus zusammensetzen.

Es wurde deshalb untersucht, ob es einen signifikanten Einfluß der Sauerstoffabbauaktivität auf die hier angeführte Abbauaktivität gibt und ob dieser möglicherweise den Grund für die unterschiedlichen in Tabelle 12.2.10 und Tabelle 12.2.12 angeführten Wirkungsgrade unter Verwendung von Ameisensäure und Wasserstoff darstellt. Dazu wurde in einer vorgeschalteten Sauerstoffentfernungsstufe (bestehend aus einem in PVAL-Hydrogelperlen immobilisierten Pd/HL 1000-Katalysator) eine vollständige Sauerstoffentfernung durchgeführt, bevor die Reaktionslösung in den eigentlichen Reaktor eintrat.

Die vergleichenden Ergebnisse sind in Abbildung 12.2.13, die zugehörigen Reaktionsbedingungen in Tabelle 12.2.14 dargestellt.

Weder mit Ameisensäure noch für Wasserstoff als Reduktionsmittel konnte ein signifikanter Einfluß der vorgeschalteten Sauerstoffentfernung festgestellt werden. Der in den kontinuierlichen Experimenten festgestellte Aktivitätsunterschied bei der Nitratreduktion zwischen Ameisensäure und Wasserstoff (vgl. Abschnitt 12.2.2.5) unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen ist somit nicht auf eine mögliche unterschiedlich starke Sauerstoffabbauaktivität zurückzuführen.

Tabelle 12.2.14: Reaktionsbedingungen zu den in Abbildung 12.2.13 dargestellten Ergebnissen

immobilisierte Katalysatormenge	6,3 g PdSn/HL 1000
Volumen der Reaktionslösung	1 l
Dialysatormodul	FRESENIUS F5 HPS, EKR 37 ml
Nitratkonzentration im Einlauf	ca. 100 mg/l
Reduktionsmittelkonzentration im Ablauf	0,85 mM/l
Nitratkonzentration im Ablauf	ca. 12 mg/l
Verweilzeit im Reaktor	variabel
pH-Wert	variabel
Versuchstage	18

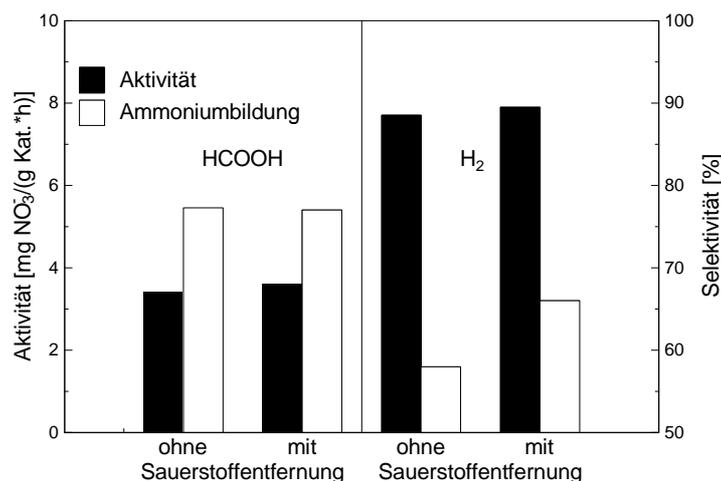


Abbildung 12.2.13: Einfluß einer vorgeschalteten Sauerstoffentfernung bei Verwendung von Wasserstoff und Ameisensäure als Reduktionsmittel (Reaktionsbedingungen: s. Tabelle 12.2.14)

Da sich Deaktivierungserscheinungen im Falle des PdSn/HL 1000-Trägerkatalysators bei beiden Reduktionsmitteln in grundsätzlich vergleichbarem Ausmaße deaktivierend auf die Mikrokinetik des Katalysators auswirken und in gepufferter Lösung auch für Wasserstoff der Einfluß eines pH-Gradienten auszuschließen ist, muß in diesem Fall die Ursache für die experimentell ermittelten Aktivitätsunterschiede nicht in einer Limitierung der Produkte, sondern auch in einer Stofftransportlimitierung der Edukte bzw. der Reaktionsmittel zu suchen sein, da Nitrat an beiden Reaktionen beteiligt ist.

Die Diffusionskoeffizienten D_0 für die beteiligten Reaktanden sind in Tabelle 12.2.15 dargestellt. Die Berechnung erfolgte wie schon in Abschnitt 11.2.3 beschrieben.

Tabelle 12.2.15: Diffusionskoeffizienten der an der Nitratreduktion beteiligten Reaktanden

Substanz	$D_0 \cdot 10^9$ (T: 10°C) [m ² /s]
NaNO ₃	1,03
NaOOCH	1,0
H ₂	4,3
NaOH	1,4
NaHCO ₃	0,83
Na ₂ CO ₃	0,76

Bei kleinen Katalysatorwirkungsgraden h gelten für die zweite DAMKÖHLER-Zahl f bzw. den THIELE-Modul und den effektiven Diffusionskoeffizienten D_E folgende Beziehungen bzw. Proportionalitäten^{304, 319}:

$$h = \frac{\tanh f}{f} \sim \frac{1}{f}$$

$$f \approx \sqrt{\frac{1}{D_E}}$$

$$h \approx \sqrt{D_E}$$

Wasserstoff weist im Vergleich zu Natriumformiat einen etwa viermal größeren Diffusionskoeffizienten D_0 auf, dieses Verhältnis sollte auch etwa für die effektiven Diffusionskoeffizienten D_E gelten. Folglich wäre unter sonst identischen Bedingungen und unter der Annahme von ähnlichen Geschwindigkeitsgesetzen (jeweils gleiche Reaktionsordnungen für Nitrat und Reduktionsmittel in den Geschwindigkeitsgesetzen für die Nitratreduktion mit Wasserstoff und Ameisensäure) für die Reduktion mit Wasserstoff ein etwa halb so großer THIELE-Modul bzw. ein doppelt so großer Wirkungsgrad wie unter Verwendung von Ameisensäure zu erwarten. Tatsächlich ist der Wirkungsgrad in gepufferter Lösung jedoch etwa fünfmal höher, so daß davon ausgegangen werden muß, daß sich die kinetischen Ausdrücke doch signifikant voneinander unterscheiden. Möglicherweise besteht im Falle der Ameisensäure eine größere Abhängigkeit der Aktivität von der Reduktionsmittelkonzentration als für Wasserstoff. Eine abschließende Erklärung kann vermutlich erst nach dem Abschluß der laufenden Untersuchungen zur mikrokinetischen Charakterisierung dieses Katalysators gegeben werden^{37, 329}.

12.2.2.8 Vergleich der Reduktionsmittel bei Betrieb mit FAL-Brunnenwasser

Der Einfluß verschiedener gelöster Wasserinhaltsstoffe ist u. a. von PINTAR⁵⁷ für mittels Imprägnierung hergestellte PdCu/Al₂O₃-Pulverkatalysatoren beschrieben. Dabei wird u. a. die Aktivität mit dem ersten Ionisierungspotential des Gegenkations zum Nitrat korreliert. Als aktivitätssteigerndes Anion wird u. a. Chlorid genannt, wohingegen Hydrogencarbonat einen eher negativen Einfluß aufweist. Unverständlicherweise wurde der Einfluß des pH-Wertes nicht untersucht und Ammoniumbildungen trotz eines nicht vollständig erfolgten Umsatzes (unterschiedliche Restkonzentrationen des Intermediates Nitrit) angegeben.

Die von PINTAR veröffentlichten Ergebnisse konnten in absatzweise durchgeführten Slurry-Batch-Experimenten mit PdMe/HL 1000-Katalysatoren insgesamt nicht bestätigt werden³²⁰. Dazu wurden deionisiertem Wasser entsprechende Mengen relevanter Anionen als Na-Salze in einer dem FAL-Brunnenwasser entsprechenden Konzentration zugesetzt sowie Versuche in FAL-Brunnenwasser durchgeführt. Ein Auszug aus der Wasseranalyse ist in Tabelle 12.2.16 angeführt³²¹.

Die Versuche wurden dabei bei pH 5 durchgeführt. Bei den Versuchen mit Ameisensäure wurde zudem eine Formiatkonzentration von 600 mg/l zu Beginn der Versuche durch Zugabe von Natriumformiat vorgelegt und mit Ameisensäure titriert.

Tabelle 12.2.16: Auszug einer Wasseranalyse des FAL-Brunnenwassers (aus ³²¹)

Substanz	Meßwert
Cl ⁻	54 mg/l
SO ₄ ²⁻	161 mg/l
Carbonathärte	8,3 °dH, entspricht 180 mg/l HCO ₃ ⁻
PO ₄ ³⁻	1,4 mg/l
Leitfähigkeit	838 µS/cm

Insgesamt zeigte sich bei den absatzweise durchgeführten Slurry-Batch-Experimenten eine offensichtlich additive Querempfindlichkeit gegen einige Anionen. Diese sowohl die Selektivität als auch die Aktivität beeinflussenden Effekte waren vor allem im Falle des Chlorids bei Verwendung von Ameisensäure deutlich stärker ausgeprägt als für Wasserstoff. Der Einfluß der anderen Anionen insbesondere auf die Aktivität war dagegen deutlich weniger ausgeprägt.

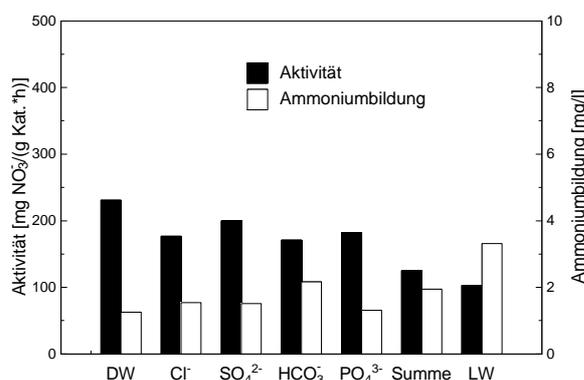


Abbildung 12.2.14: Einfluß verschiedener Anionen auf die Aktivität und Ammoniumbildung (Katalysator PdSn/HL 1000, DW ≡ deionisiertes Wasser; LW ≡ FAL-Brunnenwasser, Reduktionsmittel Wasserstoff, pH 5) (aus ³²⁰)

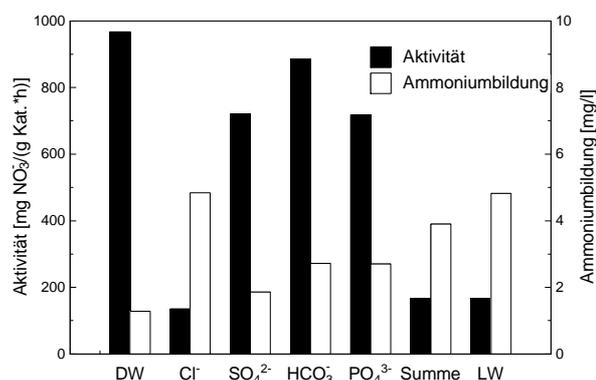


Abbildung 12.2.15: Einfluß verschiedener Anionen auf die Aktivität und Ammoniumbildung (Katalysator PdSn/HL 1000, DW ≡ deionisiertes Wasser; LW ≡ FAL-Brunnenwasser, Reduktionsmittel Ameisensäure, pH 5) (aus ³²⁰)

Im kontinuierlichen Experiment konnte in einem Umschallexperiment mit Ameisensäure neben einem sofortigen Aktivitäts- und Selektivitätsverlust des Katalysators direkt nach der Umschaltung von deionisiertem Wasser auf FAL-Brunnenwasser auch eine langsam fortschreitende Deaktivierung und eine nachhaltige und weiterführende Schädigung des Katalysators durch die Wasserinhaltsstoffe beim Betrieb mit Ameisensäure festgestellt werden (Abbildung 12.2.16 und Abbildung 12.2.17).

Tabelle 12.2.17: Übersicht über die Reaktionsbedingungen zu den in Abbildung 12.2.16 und Abbildung 12.2.17 dargestellten Experimenten

immobilisierte Katalysatormenge	8 g PdSn/HL 1000
Volumen der Reaktionslösung	1 l
Dialysatormodul	FRESENIUS F5 HPS, EKR 37 ml
Nitratkonzentration im Einlauf	ca. 100 mg/l
Formiatkonzentration im Einlauf	ca. 180 mg/l
pH-Wert	6

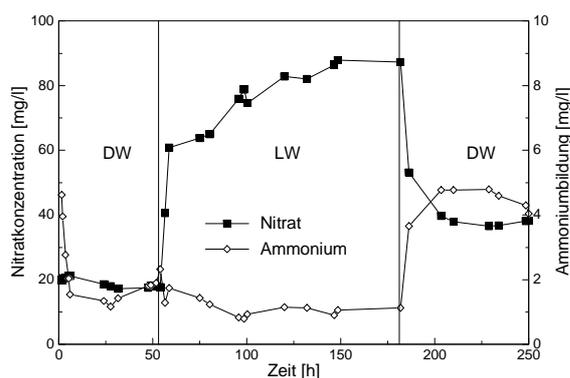


Abbildung 12.2.16: Konzentrations-Zeitverläufe in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.17)

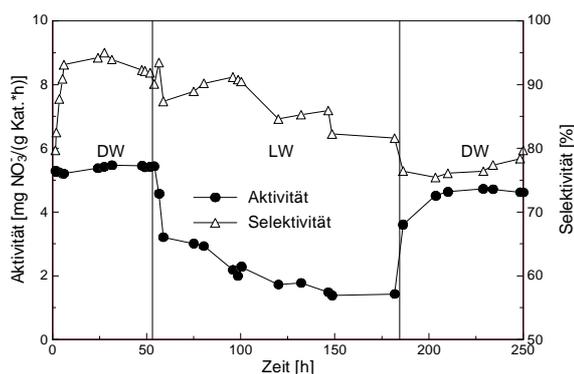


Abbildung 12.2.17: Zeitlicher Verlauf der Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.17)

Beim Betrieb mit Wasserstoff dagegen konnten mit FAL-Brunnenwasser und mit deionisiertem Wasser vergleichbare Ergebnisse erzielt werden (Tabelle 12.2.18). Möglicherweise wird hier die geringfügige, im Slurry-Batch-Experiment gefundene Deaktivierung durch eine entsprechende Pufferkapazität des Brunnenwassers kompensiert.

Tabelle 12.2.18: Vergleich der Aktivität und Selektivität beim Betrieb mit deionisiertem (DW) und mit FAL-Brunnenwasser (LW) (Reaktionsbedingungen: 7 g PdSn/HL 1000, Modul FRESENIUS F6, pH 6, Reduktionsmittel: Wasserstoff)

	Aktivität [mg Nitrat/(g Kat.*h)]	Selektivität [%]	Nitratkonzentration [mg/l]
deion. Wasser (DW)	7,5	87	52
FAL-Brunnenwasser (LW)	7,9	78	45

Die unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber Wasserinhaltsstoffen ist vermutlich durch eine teilweise Blockierung der Adsorptionsstellen zur Aktivierung des Ameisensäurezerfalls bedingt, die sich von denen zur Aktivierung des Wasserstoffes unterscheiden. Dies konnte auch PRÜSSE u. a. durch die Blockierung des Ameisensäurezerfalls und damit auch des Nitratabbaus in Anwesenheit von Nitrit nachweisen, welches offensichtlich die gleichen Adsorptionsstellen wie die Ameisensäure benötigt⁴⁵.

Die nach dem Umschallexperiment mit Ameisensäure erfolgte, in Abbildung 12.2.17 dargestellte langsam fortschreitende Deaktivierung könnte möglicherweise durch eine irreversible Vergiftung bedingt sein.

12.2.2.9 Beurteilung der Langzeitstabilität

In kontinuierlichen Experimenten im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor konnte unter stofftransportlimitierten Bedingungen in der Regel eine gute Langzeitaktivität und -selektivität der zum Nitratabbau eingesetzten PdSn/HL 1000-Katalysatoren festgestellt werden (s. a. Abbildung 12.2.10 und Abbildung 12.2.11).

Eine direkte Aussage über die Veränderung der mikrokinetischen Aktivität und Selektivität ist aber nur unter Ausschluß von Stofftransporteffekten möglich.

Dazu wurden die Katalysatoren nach dem Abbruch verschiedener kontinuierlicher Experimente aus den Hohlfäden entfernt und in Slurry-Batch-Experimenten eingesetzt sowie die Metallbeladung mittels AAS bestimmt.

Wie schon beschrieben, ergaben sich bei den AAS-Untersuchungen z. T. erhebliche Überbefunde, so daß sich die Aussagefähigkeit auf die Beurteilung der selektiven Ablösung eines Metalles beschränken muß.

In Abbildung 12.2.18 und Abbildung 12.2.19 ist der Verlauf eines kontinuierlich durchgeführten Experimentes mit Wasserstoff als Reduktionsmittel unter den in Tabelle 12.2.19 angeführten Reaktionsbedingungen dargestellt.

Dabei war für den immobilisierten Katalysator kein Verlust an Aktivität oder Selektivität über den Reaktionszeitraum zu beobachten.

Tabelle 12.2.19: Reaktionsbedingungen zu dem in Abbildung 12.2.18 und Abbildung 12.2.19 dargestellten Langzeitexperiment

immobilisierte Katalysatormenge	6,3 g PdSn/HL 1000 (katalytische Eigenschaften s. a. Tabelle 12.2.20)
Dialysatormodul	FRESENIUS F5 HPS, EKR 37 ml
Volumen der Reaktionslösung	1 l
Nitratkonzentration im Einlauf	ca. 100 mg/l
Reduktionsmittelkonzentration im Ablauf	0,85 mM/l (Wasserstoff)
Nitratkonzentration im Ablauf	ca. 30-40 mg/l
Verweilzeit im Reaktor	0,96 h
pH-Wert	6
Versuchstage	10

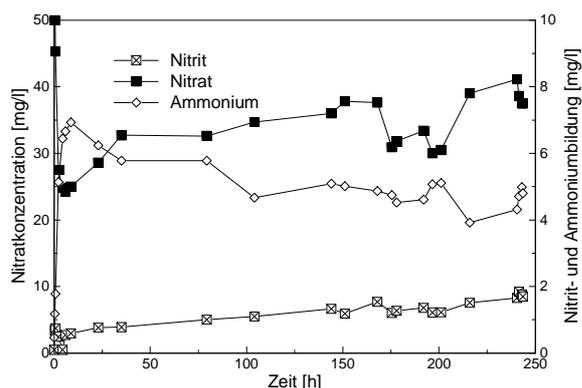


Abbildung 12.2.18: Konzentrations-Zeitverläufe (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.19)

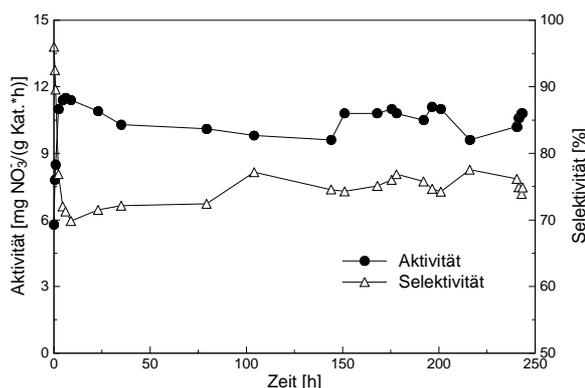


Abbildung 12.2.19: Zeitlicher Verlauf der Aktivität und Selektivität (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.19)

Die nach dem Abbruch des Versuches und der Entfernung des Katalysators aus dem Reaktor durchgeführten Slurry-Batch-Experimente zeigten sowohl mit Ameisensäure als auch mit Wasserstoff einen Aktivitätsverlust auf etwa 40% der Aktivität des unbenutzten Katalysators (Tabelle 12.2.20).

Tabelle 12.2.20: Aktivität und Ammoniumbildung des PdSn/HL 1000-Katalysators im Slurry-Batch-Betrieb vor und nach dem in Abbildung 12.2.18 dargestellten Langzeitversuch

Katalysator	Wasserstoff		Ameisensäure	
	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]
vor Langzeitexperiment	144	1,3	151	1,1
nach Langzeitexperiment	52,3	1,6	66,2	1,6

Vergleichbare Restaktivitäten des PdSn/HL 1000-Katalysators nach den Langzeiteinsätzen konnten auch teilweise an anderer Stelle beobachtet werden (vgl. z. B. auch Tabelle 12.2.11). Bei den dort aufgeführten Ergebnissen kam es jedoch zu einem höheren Selektivitätsverlust.

Die mittels AAS-Untersuchungen ermittelten Metallbeladungen vor und nach dem Langzeitversuch sind in Tabelle 12.2.21 angeführt.

Die AAS-Untersuchungen zeigten hier einen relativ hohen Verlust beider Metalle. Wie schon beschrieben, kam es bei anderen AAS-Untersuchungen dagegen zu Überbefunden, so daß die Messungen der Absolutbeladungen möglicherweise fehlerbelastet sein könnte. Aussagekräftig dagegen ist das Metallverhältnis, das sich im Reaktionsverlauf zu einem geringfügig höheren Palladium/Zinn-Verhältnis verschoben hat. Das deutet aber bestenfalls auf eine leicht bevorzugte Ablösung des Zinns hin.

Tabelle 12.2.21: Metallbeladung vor und nach dem u. a. in Abbildung 12.2.18 dargestellten Langzeitexperiment

Katalysator	Pd-Gehalt [%]	Sn-Gehalt [%]	Verhältnis Pd/Sn
vor Langzeitexperiment	4,16	1,05	4
nach Langzeitexperiment	3,22	0,77	4,2

Tabelle 12.2.22 zeigt die mittels TEM und CO-Chemisorptionsmessungen ermittelten Partikelgrößenverteilungen. Eine Beschreibung der Durchführung der CO-Chemisorptionsmessungen findet sich in ⁴⁸.

Tabelle 12.2.22: Durchschnittliche Metallpartikelgröße und Pd-Dispersität vor und nach dem u. a. in Abbildung 12.2.18 dargestellten Langzeitexperiment

Katalysator	vor Langzeit- experiment	nach Langzeit- experiment
Partikelgröße [nm] (CO-Chemisorption)	6,1	7,66
mittlerer Partikel- durchmesser $d_{Par.}$ [nm] (TEM)	5,5	5,5
oberflächengemittelter Partikeldurchmesser $d_{Oberfl.}$ [nm] (TEM)	6,6	6,1
Pd-Dispersität [%] (CO-Chemisorption)	19	15
Pd-Dispersität [%] (TEM)	17	18,5

Die nach einer temperaturprogrammierten Reduktion bis 120°C durchgeführte CO-Pulschemisorption lieferte unter Annahme eines CO/Pd_s-Verhältnisses von 1 (lineare Verbrückung) und unter Annahme von sphärischen Partikeln eine Abnahme der Dispersität von 19 auf 15% (Tabelle 12.2.22). Die aus den TEM-Untersuchungen ermittelten Partikeldurchmesser sowie die daraus bestimmte Dispersität zeigten dagegen nur eine geringfügige Veränderung.

Ob die in diesem Experiment gefundene bevorzugte und nur sehr geringe Sn-Metallablösung sowie die geringfügige Veränderung der Kristallitgrößenverteilung tatsächlich für den Aktivitätsverlust verantwortlich sind, kann nicht ausgeschlossen werden.

Da die mittels CO-Chemisorption festgestellte Abnahme der Menge an gebundenem CO offensichtlich jedoch nicht mit einer wesentlichen Veränderung der durchschnittlichen Partikeldurchmesser verbunden ist bzw. sich die Ergebnisse sogar widersprechen, wäre auch eine irreversible Vergiftung des Katalysators durch das Langzeitexperiment denkbar, welche die für das Sondenmolekül CO zugängliche Oberfläche verringert, die mittels TEM untersuchte Partikelgröße jedoch natürlich nicht verändert.

Ebenfalls wäre eine bevorzugte Assimilation des Zinns an der Oberfläche der Kristallite oder ein Absinken des Palladiums in das bulk-Volumen denkbar.

Da PRÜSSE⁴⁵ jedoch für PdSn/HL 1000-Katalysatoren für Wasserstoff eine Zunahme der Aktivität mit steigendem Zinnanteil angibt, sollte eine Zunahme der Zinnoberflächenkonzentration nicht mit dem in Tabelle 12.2.1 dargestellten Aktivitätsverlust verbunden sein. Dagegen sprechen auch die von MÖNNICH⁴⁸ sowie DAUM³⁷ beschriebenen hohen Aktivitäten von mittels CSR-Methoden (controlled surface reaction) präparierten PdSn-Katalysatoren, bei denen sich das Zinn im Falle der von DAUM hergestellten Katalysatoren vollständig und im Falle der von MÖNNICH beschriebenen Katalysatoren überwiegend auf der Oberfläche der Kristallite befinden sollte.

Ob darüber hinaus auch eine Veränderung einzelner Zinn-Cluster oder die Verteilung von Sn^{2+} - oder Sn^{4+} -Spezies zur Erklärung des Aktivitätsverlustes herangezogen werden kann, soll und kann im Rahmen dieser Arbeit nicht weitergehend diskutiert werden.

12.2.3 Untersuchung unter Verwendung des PdIn/HL 1000-Katalysators

Wie in Abschnitt 12.2.1 dargestellt, zeigte neben dem PdSn/HL 1000-Katalysator auch der PdIn/HL 1000-Katalysator eine relativ hohe Aktivität bei geringer Distickstoffmonoxidfreisetzung.

So zeigt das bei PRÜSSE ausführlich beschriebene Palladium-Indium-Katalysatorsystem in seinem mikrokinetischen Verhalten bei der Nitrat- und Nitritreduktion in seiner Abhängigkeit vom pH-Wert, von der Formiatkonzentration und vom Metallverhältnis insgesamt eine große Ähnlichkeit zum Palladium-Zinn-System⁴⁵.

Im folgenden sollten deshalb analog zu den in Abschnitt 12.2.2 beschriebenen Untersuchungen zur Charakterisierung des PdSn/HL 1000-Katalysators im kontinuierlichen Betrieb vergleichende Experimente mit dem PdIn/HL 1000-Katalysator durchgeführt werden. Dabei sollte insbesondere überprüft werden, ob eine größere Toleranz gegenüber Wasserinhaltsstoffen und ein im Vergleich zum PdSn/HL 1000-Katalysator verbessertes Langzeitverhalten besteht.

Dazu wurde ein nach **AV 4** hergestellter Katalysator eingesetzt (s. a. Tabelle 12.2.28).

12.2.3.1 Vergleich der Reduktionsmittel bei Betrieb mit deionisiertem Wasser

Der Vergleich der Reduktionsmittel erfolgte wie in Abschnitt 12.2.2.5 am Beispiel des PdSn/HL 1000-Katalysators beschrieben unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (s. a. Tabelle 12.2.23).

Nach einer in Abbildung 12.2.20 und Abbildung 12.2.21 dargestellten Anlauf- oder Formierphase von ca. 40 h konnte beim Betrieb mit Ameisensäure für den immobilisierten Katalysator eine stabile Aktivität und Selektivität erreicht werden. Nach einem Betrieb von etwa 97 h mit Ameisensäure als Reduktionsmittel wurde die Verweilzeit auf eine Ablaufkonzentration von ca. 50 mg/l Nitrat und ca. 40 mg/l Formiat eingestellt.

Tabelle 12.2.23: Reaktionsbedingungen zu Abbildung 12.2.20 und Abbildung 12.2.21 sowie zu Tabelle 12.2.24

immobilisierte Katalysatormenge	6,3 g PdIn/HL 1000 (katalytische Eigenschaften s. Tabelle 12.2.28)
Dialysatormodul	FRESENIUS F5 HPS, EKR 37 ml
Volumen der Reaktionslösung	1 l
Nitratkonzentration im Einlauf	ca. 100 mg/l
Reduktionsmittelkonzentration im Ablauf	0,8-1 mM/l (Ameisensäure) 0,85 mM/l (Wasserstoff)
Nitratkonzentration im Ablauf	50-60 mg/l
Verweilzeit im Reaktor	variabel
pH-Wert	6

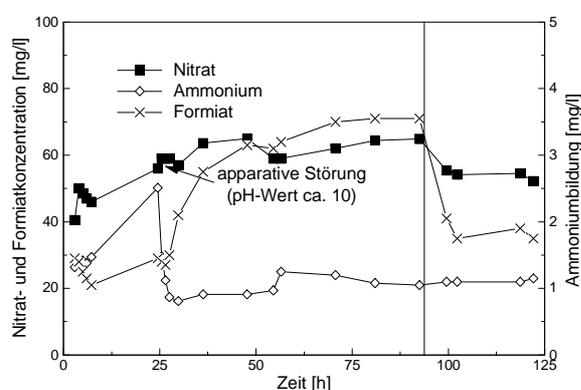


Abbildung 12.2.20: Konzentrations-Zeitverläufe beim Langzeitexperiment (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.23 und Text)

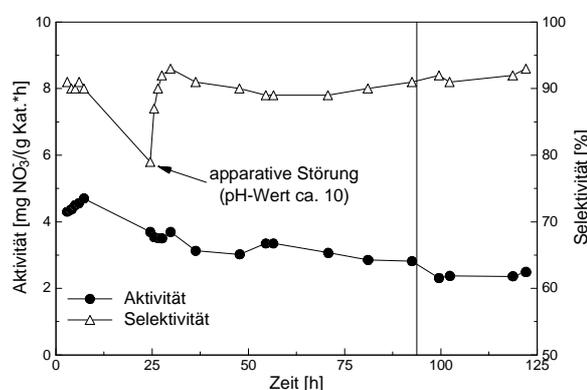


Abbildung 12.2.21: Aktivität und Selektivität beim Langzeitexperiment (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.23 und Text)

Nach 125 h wurde entsprechend auf Wasserstoff als Reduktionsmittel umgestellt und die Verweilzeit erneut angepaßt. Dabei konnte mit Wasserstoff wie auch schon in Abschnitt 12.2.2.5 für den PdSn/HL 1000-Katalysator beschrieben eine deutlich höhere Aktivität bei verringerter Selektivität erreicht werden (Tabelle 12.2.24).

Tabelle 12.2.24: Aktivität und Selektivität des PdIn/HL 1000-Katalysators bei Verwendung von Ameisensäure und Wasserstoff als Reduktionsmittel im kontinuierlichen Experiment (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.23)

Reduktionsmittel	Aktivität [mg Nitrat/(g Kat.*h)]	Selektivität [%]	Nitratkonzentration [mg/l]
HCOOH (1)	2,4	91	54
H ₂	16,4	50	54
HCOOH (2)	2,3	87	59

Der Unterschied zwischen der mit Wasserstoff und mit Ameisensäure erreichten Aktivität war allerdings im Falle des PdIn/HL 1000-Katalysators noch deutlicher.

Die nach einem etwa dreitägigen Betrieb mit Wasserstoff erfolgte Umstellung auf Ameisensäure unter Einstellung der Ausgangsparameter lieferte wie in Tabelle 12.2.24 dargestellt wiederum fast identische Ergebnisse.

12.2.3.2 Vergleich der Reduktionsmittel bei Betrieb mit FAL-Brunnenwasser

Wie in Abschnitt 12.2.2.8 beschrieben, konnte im Fall des PdSn/HL 1000-Katalysators beim Betrieb mit Ameisensäure als Reduktionsmittel nachgewiesen werden, daß es beim Kontakt mit weiteren Wasserinhaltsstoffen sowohl zu einer reversiblen als auch zu einer irreversiblen Katalysatordeaktivierung kommt (vgl. auch Abbildung 12.2.16 und Abbildung 12.2.17).

Beim Einsatz des PdIn/HL 1000-Katalysators konnten über einen längeren Zeitraum auch mit Ameisensäure als Reduktionsmittel in FAL-Brunnenwasser als Reaktionsmedium stabile kontinuierliche Zustände eingestellt werden (Abbildung 12.2.22 und Abbildung 12.2.23).

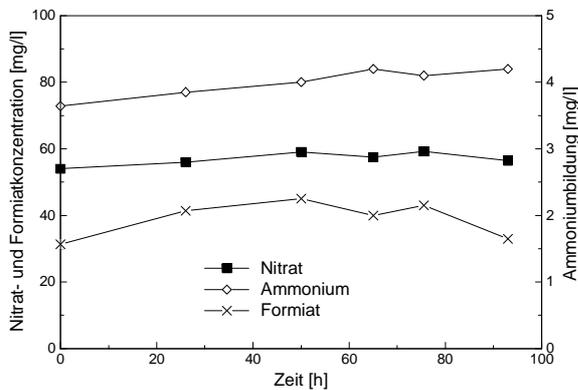


Abbildung 12.2.22: Konzentrationsverläufe beim Langzeitexperiment (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.23 und Text, Reduktionsmittel HCOOH)

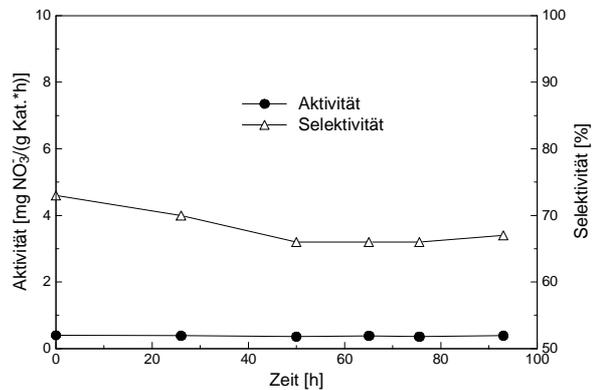


Abbildung 12.2.23: Aktivität und Selektivität beim Langzeitexperiment (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.23 und Text, Reduktionsmittel HCOOH)

Dabei konnte sowohl mit Wasserstoff als auch mit Ameisensäure als Reduktionsmittel jedoch eine im Vergleich zu deionisiertem Wasser deutlich schlechtere Aktivität und Selektivität ermittelt werden (Tabelle 12.2.25).

Tabelle 12.2.25: Übersicht über die mit deionisiertem und mit FAL-Brunnenwasser erzielten Ergebnisse (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.23 sowie Text)

Katalysator	deionisiertes Wasser		FAL-Brunnenwasser	
	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Selektivität [%]	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Selektivität [%]
Wasserstoff	2,4	91	0,4	70
Ameisensäure	16,4	50	7,7	17

Nach einem siebentägigen Betrieb mit Leitungswasser konnte durch eine Umschaltung auf deionisiertes Wasser und Verwendung von Ameisensäure als

Reduktionsmittel auch im Falle des hier eingesetzten PdIn/HL 1000-Katalysators eine deutliche irreversible Schädigung durch die Wasserinhaltsstoffe nachgewiesen werden (Tabelle 12.2.26).

Tabelle 12.2.26: Deaktivierung des Katalysators durch den Betrieb mit FAL-Brunnenwasser (Reaktionsbedingungen s. Tabelle 12.2.23 sowie Text)

Reaktionsmedium	Aktivität [mg Nitrat/(g Kat.*h)]	Selektivität [%]	Nitratkonzentration [mg/l]
DW (10 Tage)	2,4	91	54
LW (7 Tage)	0,4	70	56
DW (4 Tage)	0,8	72	54

Aufgrund der in Tabelle 12.2.28 angeführten Ergebnisse der nach dem Abbruch des Langzeitversuches durchgeführten Slurry-Batch-Experimente scheint sich die Deaktivierung auf den Betrieb mit Wasserstoff deutlich weniger irreversibel auszuwirken als auf den Betrieb mit Ameisensäure. Es ist also von einer bevorzugten selektiven Vergiftung von vorwiegend zur Aktivierung der Ameisensäure benötigten Aktivzentren auszugehen.

12.2.3.3 Beurteilung der Langzeitstabilität

Nach dem Abbruch der oben beschriebenen Experimente, die insgesamt über einen Zeitraum von 27 Versuchstagen durchgeführt wurden (davon 7 Tage mit FAL-Brunnenwasser als Reaktionsmedium), wurde der Katalysator aus den Hohlfäden entfernt und die Metallbeladung mittels AAS bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12.2.27 dargestellt.

Tabelle 12.2.27: Metallbeladung vor und nach den in Abschnitt 12.2.3 beschriebenen Versuchen

Katalysator	Pd-Gehalt [%]	In-Gehalt [%]	Verhältnis Pd/In
vor Versuchsreihe	3,63	1,02	3,56
nach Versuchsreihe	4,01	1,1	3,64

Es konnte trotz der im kontinuierlichen Experiment festgestellten massiven Aktivitäts- und Selektivitätsverluste eine nur minimale Veränderung des Pd/In-Verhältnisses festgestellt werden. Eine nur minimale Ablösung des Indiums ist insbesondere aufgrund der Toxizität von Indium wünschenswert.

Beim Einsatz des Katalysators im Slurry-Batch-Betrieb bestätigte sich der auch im kontinuierlichen Experiment vor allem beim Einsatz von Ameisensäure festgestellte Aktivitäts- und Selektivitätsverlust (Tabelle 12.2.28).

Tabelle 12.2.28: Aktivität und Ammoniumbildung des PdIn/HL 1000-Katalysators im Slurry-Batch-Betrieb vor und nach dem in Tabelle 12.2.26 zusammengefaßten Langzeitversuch

Katalysator	Wasserstoff		Ameisensäure	
	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]	Aktivität [mg Nitrat/ (g Kat.*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]
vor Langzeitexperiment	175	3,2	221	3,5
nach Langzeitexperiment	131	6,7	48	7,1

Während sich die Deaktivierung des PdSn/HL 1000-Katalysators ungefähr im gleichen Maße auf die im Slurry-Batch-Experiment ermittelte Aktivität und Selektivität mit Wasserstoff und Ameisensäure auswirkte, war die irreversible Deaktivierung beim PdIn/HL 1000-Katalysator im Falle der Ameisensäure deutlich stärker ausgeprägt als unter Verwendung von Wasserstoff.

Für beide Reduktionsmittel kam es beim PdIn/HL 1000-Katalysator zudem zu einer Zunahme der unerwünschten Ammoniumbildung (vgl. Tabelle 12.2.20 für den PdSn/HL 1000- und Tabelle 12.2.28 für den PdIn/HL 1000-Katalysator).

Als mögliche Ursachen sind u. a. die schon in Abschnitt 12.2.2.9 für die Langzeituntersuchungen am PdSn/HL 1000-Katalysator angeführten Gründe zu nennen.

Im Vergleich zum PdSn/HL 1000- ergeben sich somit für den PdIn/HL 1000-Katalysator also keine grundsätzlichen Vorteile, vielmehr scheint sogar eine größere Sensibilität gegenüber anderen Wasserinhaltsstoffen zu bestehen.

12.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Nitratreduktion und Ausblick

Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen war die Immobilisierung und der Einsatz der bimetallicen, für die Nitratreduktion optimierten Trägerkatalysatoren PdCu/HL 1000, PdSn/HL 1000 und PdIn/HL 1000 (Pd/HL 1000) im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor.

Der Einsatz der immobilisierten Katalysatoren ermöglichte die Durchführung von kontinuierlichen Experimenten und damit eine Untersuchung des Langzeitverhaltens unter definierten Bedingungen. Dabei konnten unter Verwendung von Ameisensäure für alle Katalysatoren Selektivitäten von über 90% erreicht werden.

Als entscheidender Nachteil des PdCu/HL 1000-Katalysators stellte sich neben seiner geringeren Aktivität im Vergleich zu PdIn- und PdSn/HL 1000-Katalysatoren vor allem seine um ein vielfaches höhere intermediäre Bildung von Distickstoffmonoxid heraus.

Da in ersten Experimenten für PdSn/HL 1000 eine höhere Selektivität als für PdIn/HL 1000 ermittelt werden konnte, erfolgte im folgenden eine genauere Untersuchung der katalytischen Eigenschaften dieses Katalysators unter Variation verschiedener reaktionstechnischer Einflußgrößen.

Unter Verwendung von Wasserstoff konnte eine im Vergleich zu Ameisensäure deutlich höhere Aktivität bei verringerter Selektivität erzielt werden. Versuche mit zugesetztem Puffer zeigten im Falle des Wasserstoffes weiterhin die Anwesenheit eines pH-Gradienten in der sich in den Hohlfäden befindlichen Katalysatorpackung. Beim Einsatz von Ameisensäure konnte dagegen die Ausbildung eines Gradienten ausgeschlossen werden. Die sich in gepufferter Lösung ergebenden Unterschiede in den Katalysatoraktivitäten und Wirkungsgraden für Wasserstoff und Ameisensäure sind zumindest teilweise, wahrscheinlich aber nicht vollständig auf die unterschiedlichen effektiven Diffusionskoeffizienten der Reduktionsmittel zurückzuführen.

Aufgrund der charakteristischen Abmessungen und Dimensionen (effektive Diffusionskoeffizienten wie in Abschnitt 11.2.3 abgeschätzt etwa $0,2 \cdot D_0$, Durchmesser der mit dem Katalysatorpulver befüllten Hohlfäden einschließlich der Membran ca. 240-300 μm , Metallbeladungen unter Berücksichtigung des Mischungsverhältnisses mit Inertmaterial ca. 1,5-2% Edelmetall) kann das System dabei als gutes Modell für einen technisch relevanten, makroskopischen Katalysator betrachtet werden. Dies zeigt aber auch, daß eine industrielle Umsetzung des KNR-Verfahrens unter Einsatz von Katalysatoren mit makroskopischen Abmessungen mit Wasserstoff als Reduktionsmittel unter Einhaltung der entsprechenden Grenzwerte für Ammonium ohne eine weitere Verbesserung der Selektivität der Katalysatoren vor allem bei höheren pH-Werten nur schwer möglich sein wird.

Die Durchführung der Reaktion unter diesen Bedingungen mit Ameisensäure ist bezüglich der Selektivität aufgrund der "in-situ-Pufferung" dagegen weit weniger problematisch.

In kontinuierlichen Versuchen unter stofftransportlimitierten Bedingungen zeigten alle Katalysatoren eine gute Langzeitstabilität. So konnte mit einem PdSn/HL 1000-Katalysator über einen Zeitraum von ca. 60 Tagen eine kaum verringerte Aktivität bei hoher Selektivität erreicht werden. Nach dem Abbruch der Versuche konnte zumeist keine signifikante selektive Ablösung eines Metalls bzw. des Zweitmetalls festgestellt werden. Trotzdem zeigten sich nach Beendigung der Versuche beim Einsatz der aus den Hohlfasern entfernten Katalysatoren im Slurry-Batch-Betrieb unter nicht-stofftransportlimitierten Bedingungen zum Teil deutliche Aktivitäts- und Selektivitätsverluste. Im Fall des näher untersuchten PdSn/HL 1000-Katalysators wirkte sich dies auf die katalytischen Eigenschaften beim Einsatz von Ameisensäure und Wasserstoff im etwa gleichen Maße aus, im Falle des PdIn/HL 1000-Katalysators schienen die zur Aktivierung der Ameisensäure benötigten aktiven Zentren deutlich stärker betroffen zu sein.

Beim Einsatz von mit Nitrat angereichertem Leitungswasser anstelle des sonst verwendeten deionisierten Wassers zeigte sich bei Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel sowohl für PdSn/HL 1000 als auch bei PdIn/HL 1000 eine deutlich geringere Aktivität und Selektivität sowie eine irreversible Deaktivierung des Katalysators. Dies konnte für PdIn/HL 1000 auch für Wasserstoff bestätigt werden, so daß auf Basis dieser Ergebnisse PdSn/HL 1000 von den drei bisher bekannten katalytischen Systemen hinsichtlich einer weiteren Untersuchung als am besten geeignet erscheint. Eine weiterführende Optimierung der Katalysatorpräparation hinsichtlich einer höheren Stabilität gegenüber bestimmten Wasserinhaltsstoffen erscheint jedoch weiterhin notwendig.

13 Katalytische Nitritreduktion mit polymerstabilisierten Nanopartikeln

Die Nitritreduktion an Pd-Trägerkatalysatoren hinsichtlich einer Trinkwasseraufbereitung wurde bisher vor allem im AK VORLOP untersucht^{4, 34, 35}.

Die Optimierung der Herstellungsbedingungen resultierte im auch im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Pd/HL 1000-Katalysator, der im neutralen und schwach sauren pH-Bereich eine nur minimale Ammoniumbildung aufweist (s. a. Abschnitt 11).

Die Herstellung und der Einsatz von kolloidalen Katalysatoren zur Nitrat- oder Nitritreduktion wurde dagegen bislang in einem deutlich geringeren Ausmaß ebenfalls im AK VORLOP untersucht⁸⁷. Dabei wies ein auf HL 1000 geträgertes PdSn-Kolloid eine sehr hohe Aktivität bei der Nitritreduktion auf, beim mehrmaligen Einsatz kam es jedoch zu einem deutlichen Aktivitätsverlust, der auf ein Leaching der Metalle zurückzuführen war. Die Partikeldurchmesser betragen zwischen 5 und 15 nm. Die Einschlußimmobilisierung des PdSn-Nanosols in PVAL-Hydrogelperlen führte stofftransportbedingt zu einem drastischen Anstieg der Ammoniumbildung. Zudem wurden in PVAL-Hydrogelperlen immobilisierte Pd/PVAL-Sole eingesetzt, die Partikelgrößen betragen dabei zwischen 3 und 20 nm. PVAL agierte bei diesem Ansatz beim Herstellungsprozeß zunächst als Schutzpolymer und nach dem Einschluß als Immobilisierungsmatrix.

In nicht-immobilisierter Form wurde außerdem ein PVP-stabilisiertes Pd-Sol eingesetzt, welches im Vergleich zum Pd/HL 1000-Trägerkatalysator jedoch eine deutlich geringere Aktivität aufwies. Da die Aktivität des Pd/PVP-Sols im Vergleich zum nicht-polymerstabilisierten PdSn-Sol sowie zum Trägerkatalysator trotz vergleichbarer Partikelgröße erstaunlich gering war, sollten in der vorliegenden Arbeit neben PVP und PVAL weitere Polymere auf ihre Eignung zur Stabilisierung und ihr möglicher Einfluß auf die katalytisch-chemischen Eigenschaften von zur Nitritreduktion eingesetzten Pd-Kolloiden untersucht werden.

13.1 Screening und Auswahl von geeigneten Polymeren

Zur Auswahl geeigneter Polymere wurden verschiedene, teilweise in diesem Zusammenhang bereits in der Literatur beschriebene Polymere hinsichtlich ihrer Eignung zur Stabilisierung von Pd-Solen untersucht. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w der Polymere betragen dabei zwischen 40000-110000.

Zielgrößen beim Einsatz der Sole zur Nitritreduktion unter den in Abschnitt 8.1 angeführten Reaktionsbedingungen im absatzweisen Betrieb waren dabei neben einer hohen Aktivität vor allem eine hohe Selektivität bzw. eine geringe Ammoniumbildung.

Die polymerstabilisierten Sole wurden nach **AV 7b** unter Verwendung eines EtOH/H₂O-Gemisches synthetisiert und der überschüssige Alkohol anschließend durch Dialyse entfernt. Das unter Verwendung von PVAL erhaltene Pd-Sol wurde nachfolgend auf HL 1000 geträgert (s. a. Abschnitt 13.6), da ein Einsatz dieses Sols im ungeträgerten Zustand aufgrund der Oberflächenaktivität des Polymers und der

damit verbundenen starken Schaumbildung nicht ohne weiteres möglich war. Die Beladung betrug 0,51% Pd.

Zu Vergleichszwecken wurde weiterhin ein nach **AV 8** präpariertes, mit einem niedermolekularen Sulfobetain stabilisiertes Pd-Sol (in Abbildung 13.1.1 als Pd/SB 12 bezeichnet) sowie der Trägerkatalysator Pd/HL 1000 eingesetzt.

Die Ergebnisse dieser als Screening-Versuche zu bezeichnenden Untersuchungen sind in Abbildung 13.1.1 dargestellt.

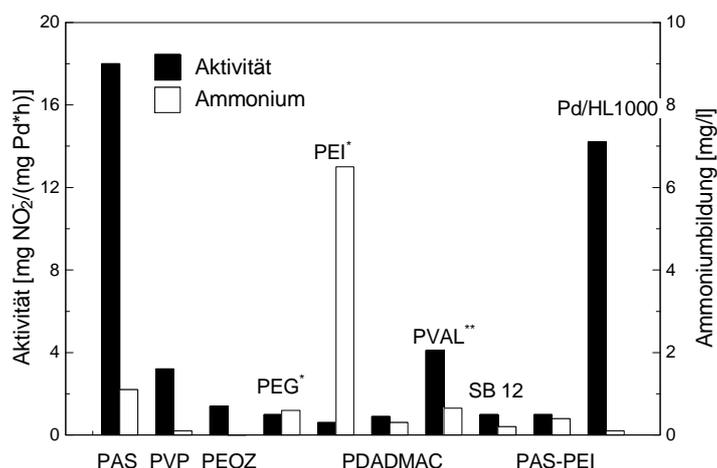


Abbildung 13.1.1: Screening nach geeigneten Polymeren

* unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil

** geträgert auf HL 1000

Unter Verwendung von Polyethylenglykol (PEG) und Polyethylenimin (PEI) konnten keine stabilen Sole hergestellt werden. Diese Sole wiesen nicht die charakteristische dunkelbraune Farbe von Pd-Solen auf, sondern waren tiefschwarz und zeigten schon direkt nach der Synthese Anzeichen einer beginnenden, sich während der Lagerung und der eigentlichen Reaktion fortsetzenden Agglomeration der Partikel. Die geringe Schutzfunktion dieser Polymere ist durch die Anwesenheit von Heteroatomen und die nicht genügende Hydrophobizität der Hauptkette bedingt¹⁹⁶.

Stabile, dunkelbraune Sole konnten unter Verwendung von Poly(acrylsäure) PAS, Poly(vinylpyrrolidon) (PVP), Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEOZ), Poly(vinylalkohol) (PVAL) und Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) synthetisiert werden. Die Sole unterschieden sich in ihren katalytischen Eigenschaften untereinander sowie im Vergleich zum Pd/HL 1000-Trägerkatalysator zum Teil deutlich voneinander.

Trotz der erwarteten und durch TEM-Untersuchungen bestätigten kleinen mittleren Partikeldurchmesser (s. a. Tabelle 13.1.1) wies nur das Pd/PAS-Sol eine mit dem Trägerkatalysator Pd/HL 1000 vergleichbar hohe Aktivität auf. Die Ammoniumbildung war für dieses Sol im Vergleich zum Trägerkatalysator jedoch höher.

Eine Heterogenisierung des Pd/PAS-Sols erfolgte durch eine modifizierte Vorschrift von HIRAI²²⁰. Es erfolgte eine Zugabe von PEI zum Pd/PAS-Sol, dabei kam es zur Bildung eines Polyanion-Polykation-Komplexes. Dieser Feststoff (in Abbildung 13.1.1 als PAS-PEI bezeichnet) wies jedoch eine nur geringe Aktivität für die Nitritreduktion

auf, vergleichbare Ergebnisse finden sich an anderer Stelle auch für die Hydrierung von Dienen²¹⁷. Dieser Ansatz wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Gute Selektivitäten, aber eine nur niedrige Aktivität zeigten Pd/PVP-, Pd/PEOZ- und Pd/PDADMAC-Sole. Für diese Polymere und insbesondere für PVP ist die Herstellung stabiler Sole bereits in vielfacher Form beschrieben (s. a. Abschnitt 5.2.1). Das geträgerte Pd/PVAL/HL 1000-Sol wies im Vergleich dazu eine geringfügig höhere Aktivität, aber auch eine höhere Ammoniumbildung auf.

Die vergleichsweise niedrige Aktivität dieser Sole war zunächst überraschend, da für eine Vielzahl von Hydrierreaktionen insbesondere für PVP-stabilisierte Edelmetallsole im Vergleich zu Trägerkatalysatoren ähnlich hohe oder sogar deutlich höhere Aktivitäten ermittelt werden konnten. Als Grund für die geringe Aktivität sowie für die im Vergleich zum Trägerkatalysator in Abschnitt 13.2 detailliert beschriebene hohe Selektivität auch bei höheren pH-Werten wurde an dieser Stelle deshalb neben möglichen Partikelgrößeneffekten vor allem eine die katalytischen Eigenschaften der Sole für die Nitritreduktion stark beeinflussende Wechselwirkung der Polymere mit dem Palladium vermutet.

Aufgrund ihrer interessanten und stark unterschiedlichen Eigenschaften wurden PVP-, PEOZ-, PAS- und PVAL-stabilisierte Sole im Vergleich zum Pd/HL 1000-Trägerkatalysator näher charakterisiert. Tabelle 13.1.1 zeigt die mittels TEM ermittelten mittleren Partikeldurchmesser d_{Par} und ihre Standardabweichungen.

Tabelle 13.1.1: Mittlere Partikeldurchmesser d_{Par} und Standardabweichung für verschiedene polymerstabilisierte Pd-Sole

Pd-Sol	Partikeldurchmesser d_{Par} [nm]	Standardabweichung [nm]
Pd/PAS	4,9	± 1,4
Pd/PVP	2,8	± 0,8
Pd/PEOZ	2,4	± 0,6
Pd/HL 1000	6,4	± 1,4
Pd/PVAL (ungeträgert)	5,3	± 1,2
Pd/PVAL/HL 1000	4,2	± 0,1
Pd/PDADMAC	9,9	± 4,2

Abbildung 13.1.2 bis Abbildung 13.1.7 zeigen TEM-Aufnahmen der kolloidalen Sole sowie des zum Vergleich eingesetzten Pd/HL 1000-Katalysators.

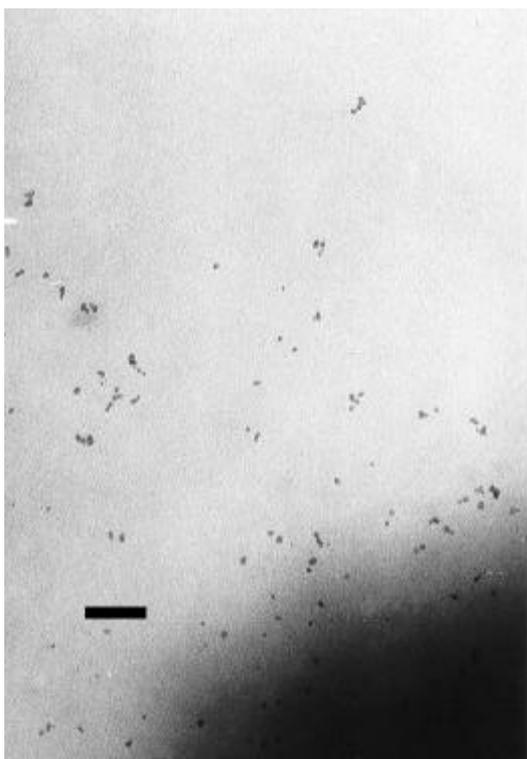


Abbildung 13.1.2: Pd/PAS-Sol
(Balken: 50 nm)

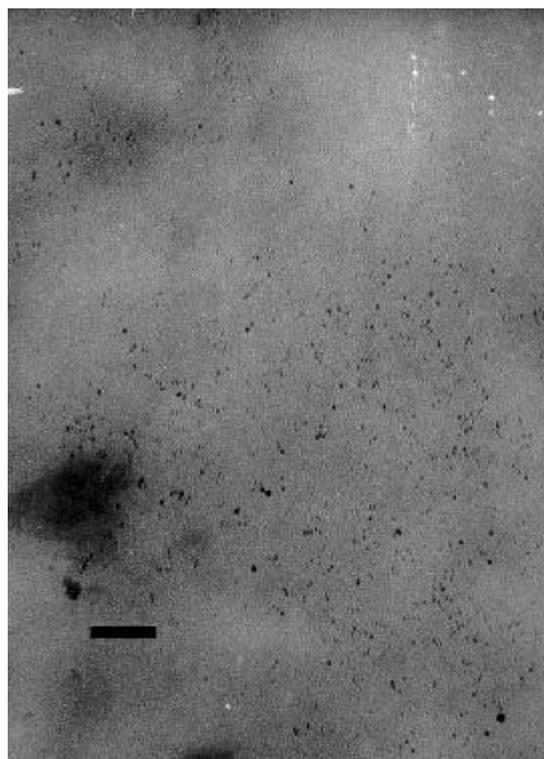


Abbildung 13.1.3: Pd/PVP-Sol
(Balken: 50 nm)

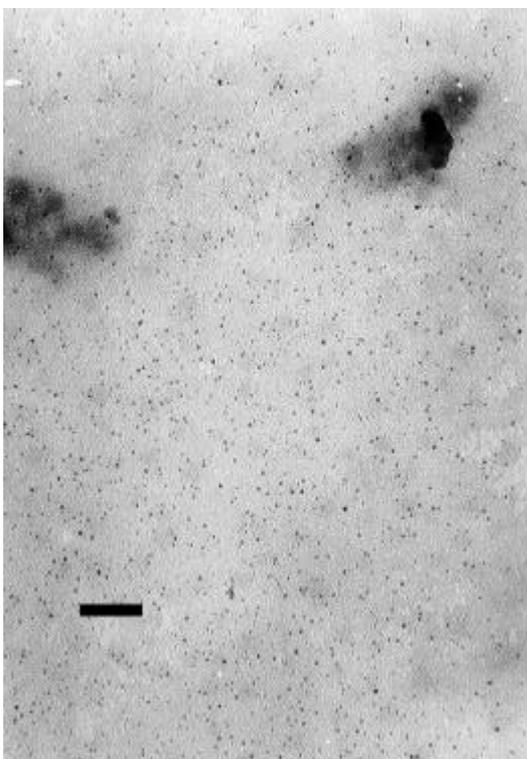


Abbildung 13.1.4: Pd/PEOZ-Sol
(Balken: 50 nm)

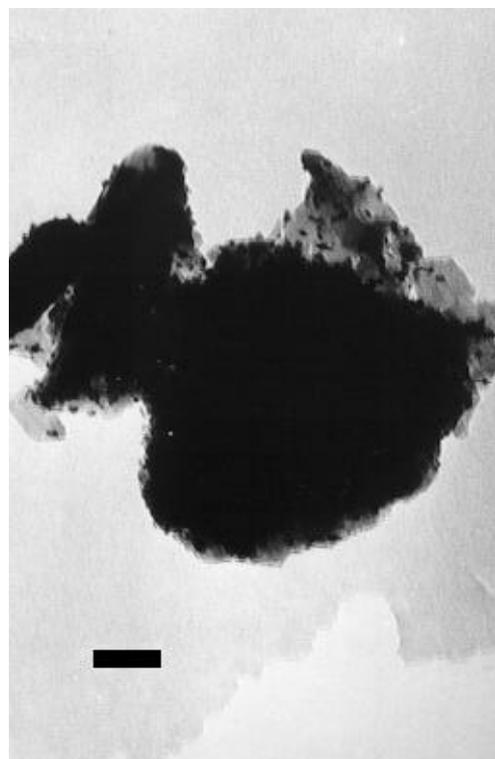


Abbildung 13.1.5: Pd/HL 1000-
Trägerkatalysator (Balken: 50 nm)

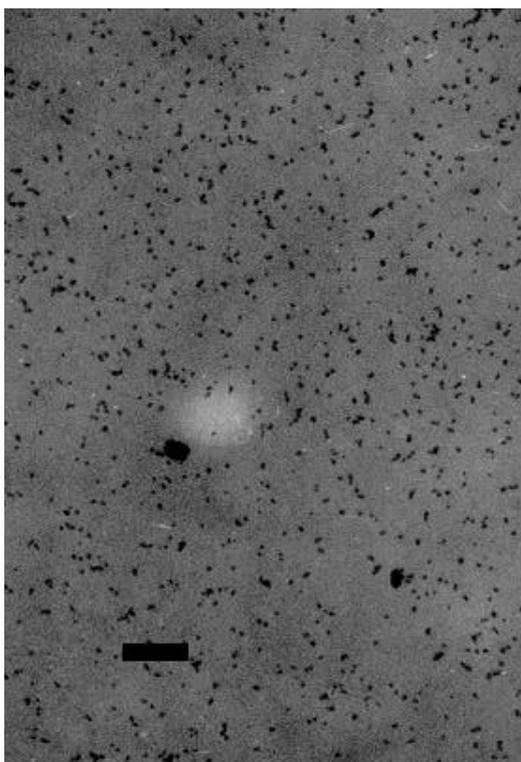


Abbildung 13.1.6: Pd/PVAL-Sol
(Balken: 50 nm)



Abbildung 13.1.7: geträgertes
Pd/PVAL/HL 1000-Sol (Balken: 50 nm)

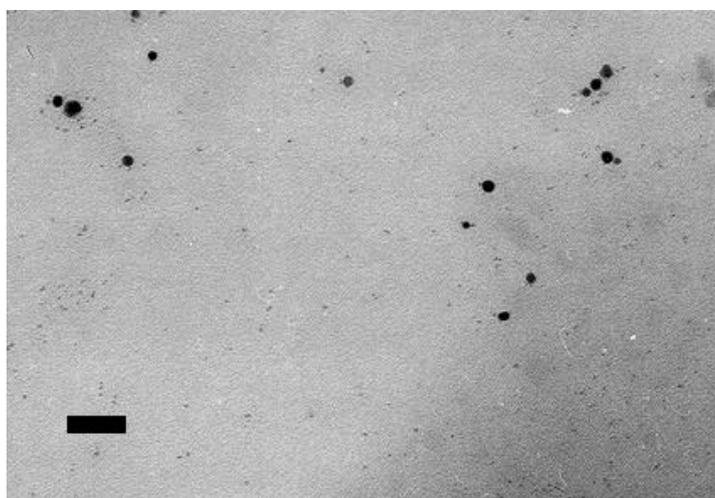


Abbildung 13.1.8: Pd/PDADMAC-Sol (Balken: 50 nm)

Die TEM-Aufnahmen der PVP- und PEOZ-stabilisierten Pd-Sole zeigen fein verteilte, kaum agglomerierte und fast ausschließlich sphärische Partikel. Beim PAS-stabilisierten Sol sind an verschiedenen Stellen dagegen Agglomerationen zu erkennen.

Der mittlere Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ des geträgerten Pd/PVAL-Sols ist kleiner als für das ungeträgerte Sol. Das könnte auf eine Koagulation einzelner Partikel im ungeträgerten Sol-Zustand hinweisen, welche durch die Trägerung aufgehoben wird. Etwas überraschend war auch die sehr große und unregelmäßige Partikelgröße des

PDADMAC-stabilisierten Sols, da an anderer Stelle von deutlich kleineren Partikelgrößen berichtet wird^{246, 247}.

Für die aktiveren Katalysatoren bzw. Sole Pd/PAS, Pd/HL 1000 und Pd/PVAL/HL 1000 wurden dabei deutlich größere mittlere Partikeldurchmesser ermittelt als für die weniger aktiven PVP- und PEOZ-stabilisierten Sole, ein Partikelgrößeneinfluß hinsichtlich einer Zunahme der Aktivität und einer abnehmenden Selektivität mit zunehmender Partikelgröße war auf Basis dieser Ergebnisse zu diesem Zeitpunkt somit zunächst nicht auszuschließen.

Ziel weiterer Untersuchungen war deshalb eine vergleichende Betrachtung von möglichen Polymer- und Partikelgrößeneffekten.

13.2 Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität und Ammoniumbildung verschiedener polymerstabilisierter Nanosole

Die pH-Abhängigkeit der Nitrit- und Nitratreduktionsgeschwindigkeit und der Ammoniumbildung ist ein typisches Merkmal des KNR-Verfahrens (s. a. z. B.^{4, 34, 45}). Mit steigendem pH-Wert nehmen bei der Nitritreduktion an Trägerkatalysatoren sowohl die Aktivität als auch die Selektivität im allgemeinen ab.

Beim Einsatz der in Abschnitt 13.1 ausgewählten, nach **AV 7b** hergestellten polymerstabilisierten Sole sowie des Vergleichskatalysators Pd/HL 1000 wurde für alle Katalysatoren ebenfalls eine Abnahme der Aktivität mit zunehmendem pH-Wert festgestellt (Abbildung 13.2.1). Dieses Ergebnis entsprach somit weitgehend den Erwartungen.

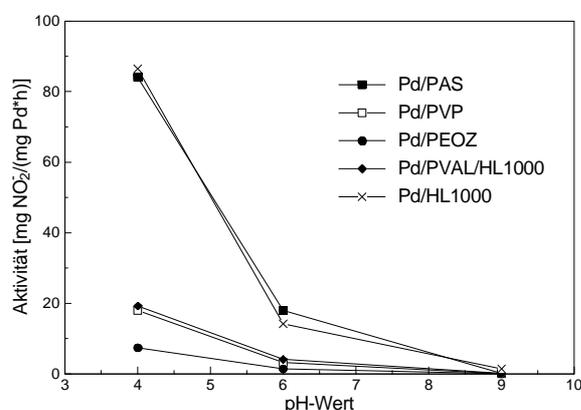


Abbildung 13.2.1: Abhängigkeit der Aktivität verschiedener Sole vom pH-Wert

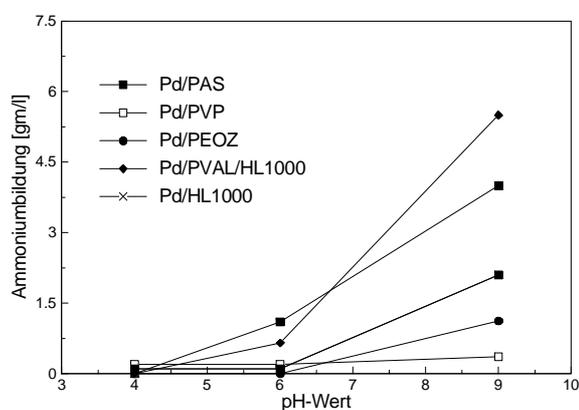


Abbildung 13.2.2: Abhängigkeit der Ammoniumbildung verschiedener Sole vom pH-Wert

Hinsichtlich der pH-Abhängigkeit der Ammoniumbildung unterschieden sich die untersuchten Sole jedoch deutlich. Während für Pd/PAS, Pd/PVAL/HL 1000 und Pd/HL 1000 ein unterschiedlich stark ausgeprägter, aber signifikanter Anstieg der Ammoniumbildung zu beobachten war, zeigten die weniger aktiven Pd/PEOZ- und vor allem das Pd/PVP-Sol eine deutlich geringere bzw. keine Abhängigkeit der Ammoniumbildung bis zu einem pH-Wert von 9 (Abbildung 13.2.2).

Auf die Durchführung von Versuchen bei noch höheren pH-Werten wurde aufgrund der geringen Aktivität der Sole bei hohen pH-Werten und der damit verbundenen langen Reaktionszeiten verzichtet.

Da sich der schon in Abschnitt 13.1 angedeutete Zusammenhang zwischen hoher Aktivität und niedriger Selektivität nun auch bei anderen pH-Werten zu bestätigen schien, sollten im folgenden Untersuchungen hinsichtlich eines möglichen Effektes des Polymers und der Partikelgröße auf die katalytischen Eigenschaften durchgeführt werden.

Eine Korrelation der physikalischen und katalytischen Eigenschaften mit aus der Literatur entnommenen Schutzwerten der Polymere ist in Tabelle 13.2.1 dargestellt¹⁹⁶.

Tabelle 13.2.1: Korrelation von Polymerschutzwerten mit den katalytischen Eigenschaften (pH 6) der Pd/Polymer-Sole¹⁹⁶

Polymer	Schutzwert	Aktivität [mg Nitrit/ (mg Pd*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]	mittlere Partikel- größe d_{Par} [nm]
PVP	50	3,2	0	2,8
PVAL	5	4,1	0,65	5,3
PAS	0,07	18	1,1	4,9
PEI*	0,04	0,6	18	n.b.

* nicht stabil

Die Schutzwerte beziehen sich auf die Menge eines standardisierten roten Au-Sols (in g Gold), dessen Koagulation/Flokulation in 1%iger NaCl-Lösung in Anwesenheit von 1 g Polymer gerade verhindert wird¹⁹⁶. Der Schutzwert ist somit ein Maß für die Wirksamkeit eines Polymers, als sterischer Stabilisator zu fungieren und damit auch ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Polymer und Metallteilchen. Obwohl diese Werte für Gold-Sole ermittelt wurden und eine Übertragbarkeit auf Pd-Sole nicht unbedingt gewährleistet sein muß, ist grundsätzlich zunächst davon auszugehen, daß sich mit Hilfe dieser Schutzwerte aufgrund des identischen Stabilisierungsmechanismus auch die Stärke der Polymer-Metall-Wechselwirkung von Pd/Polymer-Solen qualitativ beschreiben läßt.

Für PEOZ wurde kein entsprechender Schutzwert gefunden, die starke Wechselwirkung mit Metallen und die daraus resultierende starke Schutzwirkung dieses Polymers ist jedoch an verschiedenen anderen Stellen beschrieben^{244, 246, 250}. Der entsprechende Schutzwert dürfte demnach ungefähr im Bereich des PVPs liegen. PEOZ kann außerdem als ein lineares, nicht verzweigtes N-substituiertes Polyethylenimin (PEI) angesehen werden. Für verzweigte Analoga werden die Schutzwerte für N-Alkyl-PEI mit 40, für N-Acetyl-PEI mit 2 angegeben¹⁹⁶. Dabei überrascht zunächst, daß ein Polymer mit einem Heteroatom in der Hauptkette überhaupt einen so hohen Schutzwert aufweist. Dies ist möglicherweise auf die hohe sterische Abschirmung des substituierten N-Atoms zurückzuführen.

Die Erweiterung der Tabelle durch Einsatz verschiedener anderer Polymere, insbesondere durch solche, für die ebenfalls ein hoher Schutzwert beschrieben ist,

wie z. B. Polyacrylamidhydrazid (PAAH, Schutzwert 400) und Gelatine (Schutzwert 100) gestaltete sich jedoch schwierig. Im Falle der Gelatine kam es bereits direkt während der Synthese zu einem teilweisen Ausfall des Sols. Bei der Verwendung von PAAH kam es nach der Zugabe der Metallsalz- zur Polymerlösung zu einem sofortigen Ausfall eines gallertigen Metall-Polymer-Komplexes, so daß die Synthese in Anwesenheit des Polymers ebenfalls nicht erfolgreich war³²³. Offensichtlich sind diese Polymere zur Stabilisierung von bereits synthetisierten (Au-)Solen geeignet, ihre Anwesenheit beim Herstellungsprozeß führt jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, daß es möglich ist, polymerstabilisierte Sole durch Zugabe eines weiteren Polymers zu modifizieren, wenn die Wechselwirkung des hinzugegebenen Polymers mit dem Metall größer als die des ursprünglich vorhandenen, bei der Synthese verwendeten Polymers ist (s. a. Abschnitt 13.3).

Mit Abnahme des Schutzwertes ist wie in Tabelle 13.2.1 dargestellt zum einen eine Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers $d_{Par.}$, zum anderen aber auch eine Zunahme der Aktivität sowie eine Zunahme der Ammoniumbildung zu beobachten.

Über den Zusammenhang zwischen dem zur Stabilisierung eingesetzten Polymer (s. a. Abschnitt 5.2.1) bzw. seinem Schutzwert³²² und der Partikelgröße wurde bereits an verschiedenen Stellen in der Literatur berichtet (s. a. Abschnitt 5.2.1). Dieser Effekt ist u. a. auf Wechselwirkungen des Polymers mit den noch nicht reduzierten Metallen und auf eine effektive Stabilisierung der sich bildenden Keime zurückzuführen³²².

Die unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften können folglich auch auf einem Partikelgrößeneffekt beruhen, wahrscheinlicher erschienen aber durch die Verwendung der unterschiedlichen Polymere induzierte Aktivitäts- und Selektivitätsunterschiede (s. a. Abschnitt 13.3).

Mit zunehmendem Schutzwert und damit zunehmender Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen Polymermolekülen und Metallteilchen ist auch von einer zunehmenden Bedeckung der Oberfläche durch chemisorbierte Polymermoleküle auszugehen. Für PVP- und PEOZ-stabilisierte Rh-Sole wurde außerdem eine Zunahme der Bedeckung mit abnehmender Partikelgröße sowie eine bevorzugte Wechselwirkung der Polymerketten mit den exponierten Lagen wie Ecken und Kanten der Metalloberfläche beschrieben. Diese stellen für die untersuchte Reaktion (Hydrierung von 4-tert.-Butyl-Phenol als sterisch anspruchsvolles Molekül) besonders aktive Zentren dar, da sich an ihnen zudem Rh^+ -Spezies befinden²⁵⁰.

So wäre es im Falle der Nitritreduktion ebenfalls denkbar, daß es durch die Wechselwirkung bzw. die Blockierung bestimmter aktiver Zentren, die für die Ammoniumbildung von entscheidender Bedeutung sind, zu der beschriebenen hohen Selektivität kommt. Dabei wäre es zum einen möglich, daß es sich dabei um exponierte Lagen handelt, zum anderen aber auch um größere Ensembles von mehreren Atomen, deren Ausbildung durch die Anwesenheit des Polymers gestört oder deren Anzahl in erheblichem Ausmaße reduziert wird. Der beobachtete Selektivitätsgewinn ist in diesem Falle mit einem signifikanten Aktivitätsverlust verbunden. Die Polymere wirken weniger als Promotoren, die eine bestimmte Reaktion auf Kosten oder im Vergleich zu einer anderen durch die Schaffung neuer

aktiver Zentren beschleunigen, sondern vielmehr im Sinne einer mehr oder weniger selektiven Vergiftung aktiver Zentren mit den damit verbundenen entsprechenden Aktivitätseinbußen.

In weiterführenden Versuchen sollte deshalb untersucht werden, inwieweit sich die Verwendung von Polymergemischen und Copolymeren auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedener polymerstabilisierter Sole auswirkt.

13.3 Verwendung von Copolymeren und Polymergemischen

Wie in Abschnitt 13.2 angeführt, zeigten insbesondere PAS- und PVP-stabilisierte Pd-Sole interessante und stark unterschiedliche katalytische Eigenschaften bei der Nitritreduktion. Während PAS/Pd-Sole eine hohe Aktivität und Ammoniumbildung aufwiesen, zeigten Pd/PVP-Sole eine hohe Selektivität auch bei erhöhtem pH-Wert (pH 9), die Aktivität war jedoch gering. Neben den in Abschnitt 13.2 diskutierten Polymereffekten können jedoch auch Partikelgrößeneffekte nicht ausgeschlossen werden, da sich die bislang beschriebenen Sole auch in diesem Punkt deutlich unterscheiden.

Der Einsatz von PAS/PVP-Gemischen nach **AV 7b** (Gesamtmenge an Polymer 40 mg Polymer/mg Pd) führte zur Bildung von Solen, die selbst bei einem neunfachen Überschuß an PAS (Pd/90%PAS-10%PVP) vergleichbare katalytische Eigenschaften aufwiesen wie ein nur unter Verwendung von PVP stabilisiertes Pd-Sol.

Dieser in Abbildung 13.3.1 für die bei pH 6 ermittelten Daten dargestellte Zusammenhang konnte auch bei anderen pH-Werten (pH 4, pH 9) bestätigt werden (nicht dargestellt).

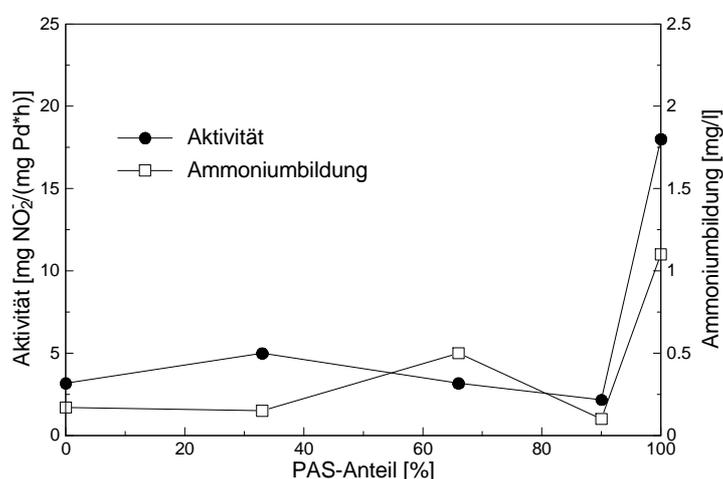


Abbildung 13.3.1: Aktivität und Ammoniumbildung von Pd/PAS-PVP stabilisierten Solen (pH 6)

Die Wechselwirkungen scheinen entsprechend der höheren Schutzwirkung offensichtlich bevorzugt oder möglicherweise sogar ausschließlich mit dem PVP ausgebildet zu werden. Die Partikelgrößen für Pd/PVP und Pd/PAS entsprachen den in Tabelle 13.2.1 angeführten Werten, für Pd/90%PAS/10%PVP wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ von $2,8 \pm 0,5$ nm ermittelt.

Auch ein Poly(acrylsäure-co-vinylpyrrolidon)-Copolymer (P(25%AS-co-75%VP)) erwies sich zur Herstellung von stabilen Pd-Solen als geeignet. Der mittlere Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ betrug $2,0 \pm 0,44$ nm. Die katalytischen Eigenschaften entsprachen dabei im wesentlichen denen von Pd/PVP-Solen (Aktivität: 3,7 mg Nitrit/(mg Pd*h), keine meßbare Ammoniumbildung)

Dies deutet auf eine bevorzugte Wechselwirkung nicht nur mit dem hydrophoben Backbone der Polymere, sondern eventuell auch mit dem hydrophilen Pyrrolidon-Substituenten hin, der neben einem Stickstoffatom auch eine Carbonylfunktion enthält. Eine Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe wird auch an anderer Stelle vermutet und experimentell durch eine allerdings nur geringe Verschiebung der Carbonylbande im IR-Spektrum belegt^{224, 225}.

Die Zugabe von Pyrrolidon zu einem Pd/HL 1000-Trägerkatalysator bewirkte jedoch eine Zunahme der Ammoniumbildung³²³, nach Zugabe von PVP erfolgte wie in Abschnitt 11.1.4 beschrieben bei niedrigen pH-Werten eine Abnahme der Aktivität. Ein Einfluß auf die Selektivität konnte dabei unabhängig vom pH-Wert nicht festgestellt werden, so daß im Falle von herkömmlichen Trägerkatalysatoren unter Umständen von anderen Wirkungsmechanismen oder von einer bevorzugten Wechselwirkung mit dem Trägermaterial auszugehen ist. Auf eine Zugabe des Monomeren Vinylpyrrolidon wurde aufgrund der Cancerogenität verzichtet.

Die Zugabe von PVP (20 mg PVP/mg Pd) zu einem nach **AV 7b** hergestellten Pd/PAS-Sol bei Raumtemperatur und ca. zwölfstündigem Rühren führte dagegen zu den in Tabelle 13.3.1 angeführten signifikanten Veränderungen der katalytischen Eigenschaften.

Tabelle 13.3.1: Aktivität, Ammoniumbildung und mittlerer Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ von Pd/PAS und Pd/PVP-Solen

Polymer	Aktivität [mg Nitrit/ (mg Pd*h)]	Ammonium- bildung [mg/l]	mittlere Partikelgröße $d_{Par.}$ [nm]
Pd/PAS	18	1,1	4,9
Pd/PAS nach Zugabe von PVP	3,1	0,1	4,9
Pd/PVP	3,2	0,1	2,8

Diese entsprachen nach der Zugabe im wesentlichen denen des Pd/PVP-Sols. Interessant dabei ist, daß es im Fall des PVPs offensichtlich keinen Unterschied zwischen bereits bei der Synthese vorhandenem und erst nach der Synthese des Sols zugesetztem Polymer zu geben scheint. Im Falle der Hydratation von ungesättigten Säurenitrilen z. B. von Acrylsäurenitril an Cu/PVP dagegen wirkt sich die Anwesenheit des Polymers bei der Herstellung des Sols und der Reaktionslösung zugesetztes Polymer in unterschiedlichem Maße aus²²⁹. Die Unterschiede könnten dadurch bedingt sein, daß es sich zum einen bei Kupfer um ein anderes Metall, zum anderen aber bei der Hydratation auch um eine völlig andere Reaktion handelt, bei der zum Beispiel Wasser selbst eines der Edukte darstellt.

Es ist somit davon auszugehen, daß es entweder zu einem Verdrängungs- oder Austauschprozeß der PAS von der Oberfläche gekommen ist oder das PVP an der Oberfläche entsprechend andere (aktive) Zentren besetzt. Da bei einer Vielpunktadsorption, also bei einem großen Anteil von Trains (vgl. auch Abbildung 5.1.1 in Abschnitt 5.1.3.2) eine Ablösung des Polymers statistisch unwahrscheinlich ist, ist anzunehmen, daß PAS nur wenige Stellen (großer Anteil von Loops und Tails, evt. sogar nur Einpunktadsorption) auf der Oberfläche besetzt. Nur dann wäre ein Austausch des PAS gegen PVP möglich. Auch die andere angeführte Möglichkeit der Coadsorption der unterschiedlichen Polymere auf der Oberfläche an unterschiedlichen Zentren ist nur dann vorstellbar, wenn zumindest ein Polymer (in diesem Fall PAS) einen genügend hohen Anteil der Oberflächen nicht bedeckt.

Zur näheren Untersuchung dieser Sachverhalte könnte unter Umständen die Ermittlung der Gesamtpartikelgröße der polymerstabilisierten Metallsol-Teilchen z. B. mittels Querflußfraktionierung hilfreich sein.

Dabei wird innerhalb eines vom Probenmaterial laminar durchflossenen Kanales ein Querfluß senkrecht zur eigentlichen Flußrichtung aufgeprägt. Eine Membran auf der Unterseite des Kanales verhindert dabei ein Austreten des Probenmaterials. Aufgrund des hydrodynamischen Kraftfeldes und der entgegengesetzten Diffusionsprozesse ergibt sich eine charakteristische Verteilung des Probenmaterials innerhalb des Kanales sowie ein charakteristisches Elutionsverhalten. Dies ist neben der Stärke des hydrodynamischen Kraftfeldes und der Kanalhöhe nur noch vom Diffusionsverhalten der Probe und nicht von weiteren probenspezifischen Kenngrößen abhängig³²⁴.

Erste Untersuchungen und Messungen, die im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem AK KULICKE entstanden, deuteten vor allem bei Pd/PEOZ-Solen auf die Existenz kompakter Pd-Polymer-Kolloidteilchen hin³²⁴. Für diese Sole konnten hydrodynamische Durchmesser von etwa 20-40 nm abgeschätzt werden. Eine zum Vergleich untersuchte PEOZ-Lösung hingegen zeigte ein deutlich verschiedenes Elutionsdiagramm, es wurden für die gelösten Polymermoleküle kleinere hydrodynamische Durchmesser von 5-20 nm ermittelt. Offensichtlich nicht an der Stabilisierung beteiligtes Polymer bzw. nicht am Metall adsorbiertes Polymer konnte auch im Pd/PEOZ-Sol nachgewiesen werden.

Grundsätzlich konnten auch für ein Pd/PVP-Sol vergleichbare Ergebnisse ermittelt werden, vermutlich aufgrund der breiteren Molekulargewichtsverteilung des Polymers machte sich die Anwesenheit der Pd/PVP-Teilchen im Vergleich zu einer PVP-Lösung jedoch nur in einer signifikanten Verbreiterung des Elutionspeaks bemerkbar.

Die Messungen für Pd/PAS legten auch hier die Existenz von Pd/PAS-Agglomeraten nahe. Es kam aufgrund des Polyelektrolytcharakters des Polymers jedoch zu meßtechnischen Problemen³²⁴. Die Unterschiede im Vergleich zu einer PAS-Lösung waren deutlich weniger stark ausgeprägt als für Pd/PVP- und Pd/PEOZ-Sole, somit ist auch von einem geringeren Anteil an chemisorbierten Polymermolekülen bzw. von einer geringeren Polymerdichte in der Umgebung der Metallteilchen auszugehen.

Zusätzliche Informationen über den Bedeckungsgrad der Metalloberfläche lassen sich bei einer Fortführung der Arbeiten möglicherweise durch eine Kombination von

TEM-Untersuchungen mit Chemisorptionsexperimenten von Sondenmolekülen oder mit H_2/O_2 -Titration gewinnen.

Wie unter Abschnitt 13.2 angeführt, besitzt Polyacrylsäurehydrazid (PAAH) ebenfalls einen sehr hohen Schutzwert, die Herstellung eines PAAH-stabilisierten Pd-Sols mißlang jedoch aufgrund des Ausfalls des PAAH durch Komplexbildung mit den eingesetzten Palladiumsalzen. Da eine Modifikation der katalytischen Eigenschaften von Pd/PAS-Solen durch Zugabe von PVP offensichtlich ist, wurde zur weiteren Untersuchung des Zusammenhanges zwischen katalytischen Eigenschaften und Schutzwert ebenfalls der Einfluß einer Zugabe von PAAH zum schon oben beschriebenen Pd/PAS-Sol untersucht (s. a. Tabelle 13.2.1). Die Ergebnisse nach einer Zugabe von 20 mg PAAH/mg Pd im Vergleich zu einem nicht modifizierten Sol sind in Abbildung 13.3.2 dargestellt.

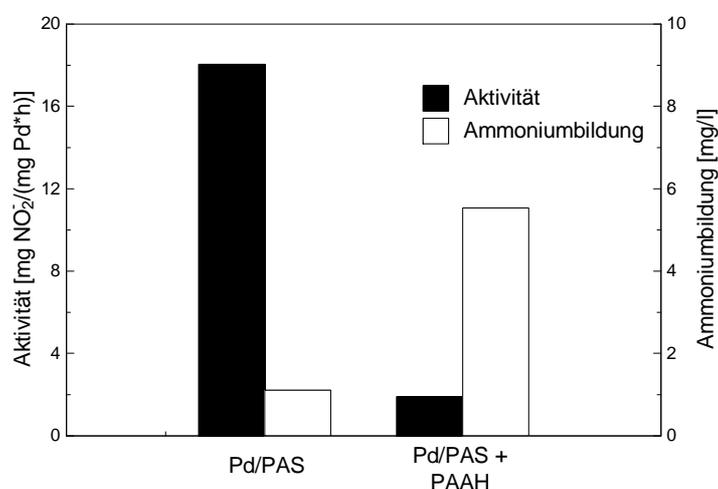


Abbildung 13.3.2: Einfluß der Zugabe von PAAH zu einem Pd/PAS-Sol (pH 6)

Durch die Zugabe von PAAH kam es bereits wie für die Zugabe von PVP beschrieben zu einer starken Abnahme der Aktivität. Im Gegensatz zu den in Tabelle 13.3.1 dargestellten Ergebnissen für die Zugabe von PVP resultierte die Zugabe von PAAH jedoch nicht in einer deutlichen Verbesserung der Selektivität, vielmehr kam es sogar zu einem Anstieg der unerwünschten Ammoniumbildung.

Aufgrund des Ausbleibens einer deutlichen Selektivitätsverbesserung ist deshalb davon auszugehen, daß die durch PVP induzierte Selektivitätssteigerung nicht allein durch die Stärke der Wechselwirkung mit dem Metallteilchen bewirkt wird, sondern daß es dabei zur Ausbildung *spezifischer Wechselwirkungen* beispielsweise durch die Adsorption an bestimmten aktiven Zentren der Oberfläche kommt. Offensichtlich werden diese Zentren durch PAAH nicht oder nur ungenügend blockiert. Grundsätzlich kann aber davon ausgegangen werden, daß eine hinreichend große Wechselwirkung zwischen Polymer und Metall jedoch eine notwendige Voraussetzung für eine Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften des Metalls durch das Polymer darstellt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es bei Verwendung von Polymeren mit so unterschiedlichem Schutzwert wie PAS und PVP oder PAAH schwierig sein dürfte, möglicherweise von ihnen induzierte katalytische Eigenschaften zu kombinieren. In

diesem Falle wäre es beispielsweise wünschenswert gewesen, die hohe Aktivität Pd/PAS stabilisierter Sole mit der hohen Selektivität von Pd/PVP-Solen zu kombinieren.

Diese Ergebnisse dürfen jedoch als eindeutiger Hinweis dafür gewertet werden, daß es bei der untersuchten Reaktion in jedem Falle zu einer Modifikation der katalytischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingesetzten Schutzpolymer kommt, da eine Veränderung der Partikelgröße durch den Zusatz eines weiteren Polymers ausgeschlossen werden kann.

Eine teilweise Einstellung katalytischer Eigenschaften unabhängig von der Partikelgröße gelang jedoch unter Verwendung von Poly(vinylpyrrolidon-co-vinylalkohol)-Copolymeren (P(VP-co-VAL))³²⁵. Diese Polymere wurden durch basische Hydrolyse von kommerziell erhältlichen Poly(vinylpyrrolidon-co-vinylacetat)-Copolymeren (P(VP-co-VAc)) hergestellt. Es handelte sich dabei um Luviskol[®]-Marken der Fa. BASF AG. Aus den K-Werten der Polymere (zwischen 24 und 35)³²⁶ können mit einer in³²⁸ angeführten Formel die Viskositätsmittelwerte der Molekulargewichte M_V zu 24000-50000 abgeschätzt werden. Für Kollidon[®] VA 64 (P(60%VP-40%VAc)) wird außerdem ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_W von 45000-70000 angegeben³²⁸.

Zur Hydrolyse der P(VP-co-VAc)-Copolymere wurde eine entsprechende Menge der zum Teil nur in alkoholischer Lösung erhältlichen Polymere in Wasser mit einer zur vollständigen Verseifung benötigten 1,25fachen stöchiometrischen Menge an NaOH versetzt, ca. 60 min bei 50°C umgesetzt und die so erhaltene Lösung nach dem Erkalten neutralisiert. Die so erhaltenen Lösungen mit einem definierten Polymergehalt konnten anschließend nach **AV 7a** zur Synthese von Pd-Solen eingesetzt werden. Dabei wurden ebenfalls immer 40 mg Polymer/mg Pd des vollständig verseiften Polymers eingesetzt. Zum Vergleich wurde außerdem das schon in den Abschnitten 13.1 und 13.2 beschriebene, nach **AV 7b** hergestellte und auf HL 1000 geträgerte Sol eingesetzt (Pd/PVAL/HL 1000).

Die sich aus den TEM-Aufnahmen ergebenden mittleren Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ sowie ihre Standardabweichungen sind in Tabelle 13.3.2 aufgeführt.

Tabelle 13.3.2: Mittlere Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ von Pd/P(VP-co-VAL)-Solen

Pd-Sol	mittlerer Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ [nm]	Standardabweichung [nm]
Pd/PVP	4,5	± 1,4
Pd/P(75%VP-co-25%VAL)	3,4	± 1,0
Pd/P(66%VP-co-34%VAL)	2,9	± 0,5
Pd/P(46%VP-co-54%VAL)	3,3	± 1,1
Pd/PVAL/HL 1000	4,2	± 1,0

Für die mittlere Partikelgröße $d_{Par.}$ der P(VP-co-VAL)-Copolymer-stabilisierten Pd-Sole konnten kleinere Werte ermittelt werden als für die unter Verwendung der Homopolymere (PVP und PVAL) stabilisierten Sole. Für P(VP-co-VAL)-stabilisierte

Pt-Sole sind an anderer Stelle ebenfalls mit einem Pt/PVP-Sol vergleichbare Partikelgrößen beschrieben²⁵².

Nach **AV 7a** präparierte Sole wiesen unter sonst identischen Bedingungen größere mittlere Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ auf als nach **AV 7b** synthetisierte Sole. So wiesen Pd/PVP-Sole nach **AV 7a** aus verschiedenen Chargen typischerweise Partikeldurchmesser von ca. 4,0-4,5 nm, entsprechend nach **AV 7b** hergestellte Pd/PVP-Sole typischerweise Partikeldurchmesser von 2,5-2,8 nm auf. Weitere Untersuchungen zu diesem Sachverhalt wurden bislang noch nicht durchgeführt, stellen aber einen interessanten Ansatzpunkt für spätere Untersuchungen dar.

Abbildung 13.3.3 und Abbildung 13.3.4 zeigen die Aktivität und Ammoniumbildung der Pd/P(VP-co-VAL)-Sole in Abhängigkeit vom VP-Massenanteil des zur Stabilisierung eingesetzten Schutzpolymers.

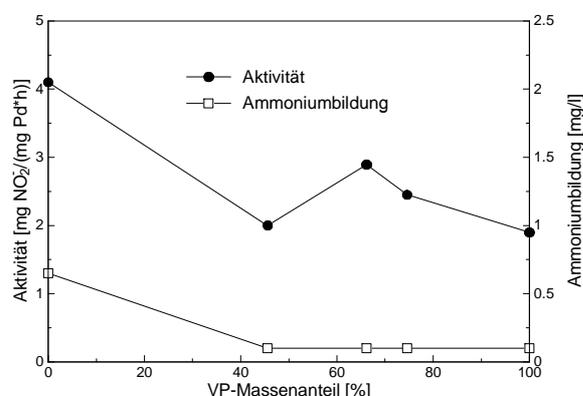


Abbildung 13.3.3: Aktivität und Ammoniumbildung von Pd/P(VP-co-VAL)-Solen in Abhängigkeit des VP-Massenanteils (pH 6)

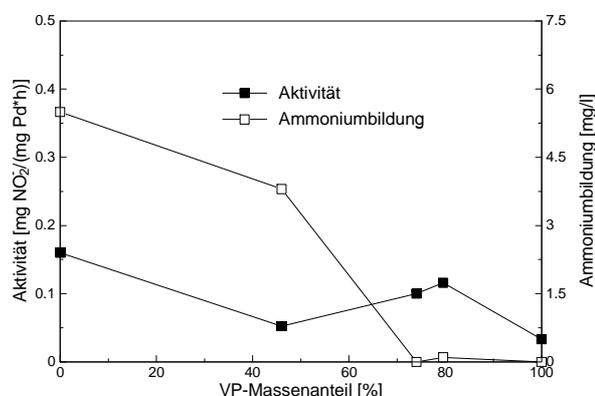


Abbildung 13.3.4: Aktivität und Ammoniumbildung von Pd/P(VP-co-VAL)-Solen in Abhängigkeit des VP-Massenanteils (pH 9)

Bei pH 6 zeigten alle Pd/P(VP-co-VAL)-Copolymer-stabilisierten Pd-Sole wie das Pd/PVP und im Gegensatz zum geträgerten Pd/PVAL-Sol keine meßbare Bildung von Ammonium. Bei pH 9 konnte jedoch auch für das Sol mit einem VP-Massenanteil von 44% (Pd/P(44%VP-co-54%VAL)) eine Ammoniumbildung nachgewiesen werden. Der mittlere Partikeldurchmesser dieses Sols ist fast identisch mit dem des Pd/P(75%VP-co-25%VAL)-Sols, dieses wies jedoch eine hohe Selektivität bzw. keine Ammoniumbildung auf. Ein Partikelgrößeneffekt ist deshalb auszuschließen. Für diese Sole ist demnach von einem die katalytischen Eigenschaften wesentlich bestimmenden Polymereffekt in Abhängigkeit vom eingesetzten VP- bzw. VAL-Anteil im Polymer auszugehen.

Der Einfluß der unterschiedlichen Monomerverhältnisse der eingesetzten Copolymere auf die Aktivität ist nur schwer zu diskutieren, da sich die Aktivitäten der unter Verwendung der Homopolymere stabilisierten Sole selbst nicht sehr stark (ca. um den Faktor 2) unterscheiden.

Abbildung 13.3.4 und Abbildung 13.3.5 zeigen TEM-Aufnahmen dieser beiden Sole.



Abbildung 13.3.5: TEM-Aufnahme eines Pd/P(75%VP-co-25%VAL)-Sols (Balken: 50 nm)

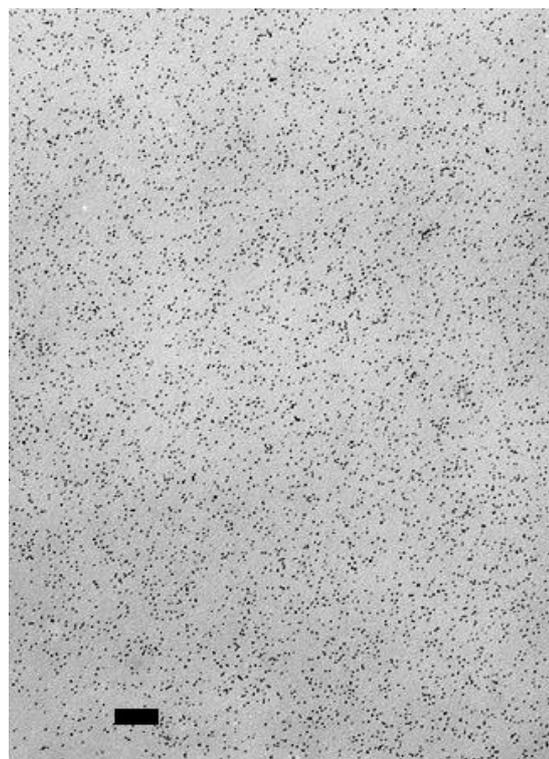


Abbildung 13.3.6: TEM-Aufnahme eines Pd/P(46%VP-co-54%VAL)-Sols (Balken: 50 nm)

13.4 Variation der Herstellungsbedingungen

Zur weiteren Untersuchung von möglichen Partikelgrößeneffekten und zur Untersuchung der Effekte, die unterschiedliche Polymere auf die Eigenschaften der durch sie stabilisierten Metallsole ausüben, erfolgte eine Variation der Herstellungsbedingungen. Diese umfaßten vor allem die sich in ihren katalytischen Eigenschaften stark unterscheidenden Pd/PAS- und Pd/PVP-Sole.

13.4.1 Variation des Reduktionsmittels

An verschiedenen Stellen wird in der Literatur eine Abhängigkeit der physikalischen und chemisch-katalytischen Eigenschaften vom bei der Herstellung verwendeten Reduktionsmittel beschrieben. Die Zusammenhänge sind jedoch nicht eindeutig.

Für PVP-stabilisierte Pt-Sole erfolgte eine Abnahme der Partikelgröße mit zunehmendem Siedepunkt und Molekulargewicht der als Wasser/Alkohol-Gemische eingesetzten Alkohole²⁵³. An anderer Stelle wurden für Pt/PVP-Sole nach Synthese in EtOH/H₂O und EtOH/NaOH kleinere mittlere Partikeldurchmesser als in MeOH/H₂O nachgewiesen³²⁷.

Für Rh/PVP-Sole wurde nach Herstellung in Wasser-Alkohol-Gemischen²⁵¹ sowie in reinen Alkoholen²¹⁷ (EtOH, 1-PrOH) dagegen eine Zunahme der Partikelgröße nachgewiesen. Nach Präparation in MeOH/NaOH-Lösungen konnten für Rh/PVP²¹⁶ und für Pd/PVP kleinere Partikelgrößen als in MeOH/H₂O-Gemischen nachgewiesen werden (für Pd/PVP: in MeOH/NaOH 1,8 nm, in MeOH/H₂O 2,8 nm). Die in reinen

alkoholischen Lösungen (EtOH, 1-BuOH) hergestellten Pd-Sole wiesen dagegen deutlich größere Partikelgrößen (5,6 nm und 5,3 nm) auf ²²⁴.

Für die Abhängigkeit der Eigenschaften von PAS-stabilisierten Metallsolen vom Reduktionsmittel sind bislang keine vergleichbaren Untersuchungen beschrieben worden.

Abbildung 13.4.1 zeigt die Abhängigkeit der Aktivität und Ammoniumbildung der nach **AV 7b** bzw. **AV 7c** hergestellten Pd/PVP-Sole vom eingesetzten Reduktionsmittel, Abbildung 13.4.2 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für Pd/PAS-Sole. Die Herstellung eines Pd/PAS-Sols unter Verwendung einer MeOH/NaOH-Lösung als Reduktionsmittel nach **AV 7c** war aufgrund der Unlöslichkeit des Polymers in MeOH nicht möglich. Als Polymere wurden PVP K30 (M_W 44000-54000) sowie PAS mit einem M_W von 60000 eingesetzt.

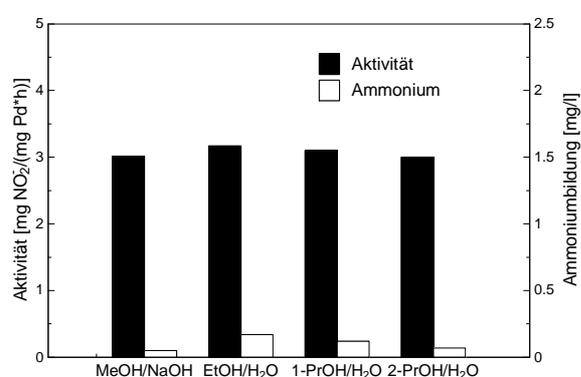


Abbildung 13.4.1: Aktivität und Ammoniumumbildung für unterschiedlich hergestellte Pd/PVP-Sole (PVP K30, pH 6)

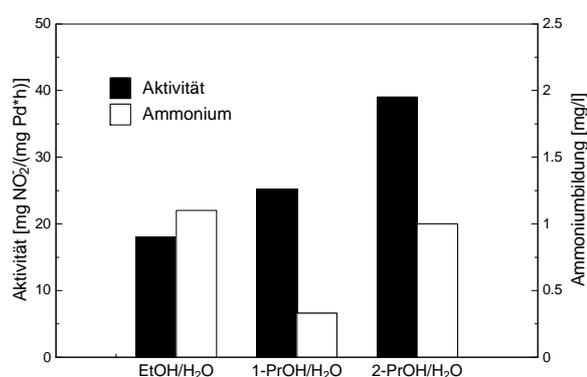


Abbildung 13.4.2: Aktivität und Ammoniumumbildung für unterschiedlich hergestellte Pd/PAS-Sole (pH 6)

Für PVP-stabilisierte Pd-Sole konnte kein Einfluß des Reduktionsmittels auf die katalytischen Eigenschaften festgestellt werden. Auf eine nähere Charakterisierung wurde deshalb verzichtet. Eine Unabhängigkeit der Aktivität und der Ammoniumbildung vom verwendeten Reduktionsmittel konnte für die Nitritreduktion ebenfalls für Pd/PEOZ-Sole nachgewiesen werden ³²³.

Für PAS-stabilisierte Sole konnte dagegen ein Einfluß des Reduktionsmittels auf die katalytischen Eigenschaften und die Partikelgröße festgestellt werden (Abbildung 13.4.2).

Eine TEM-Aufnahme des 2-PrOH/H₂O-reduzierten Sols ist in Abbildung 13.4.3 dargestellt. Der mittlere Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ betrug demnach $2,9 \text{ nm} \pm 0,6$ im Vergleich zu $4,9 \pm 1,3 \text{ nm}$ für das EtOH/H₂O-reduzierte Pd/PAS-Sol (s. a. Abbildung 13.1.2).

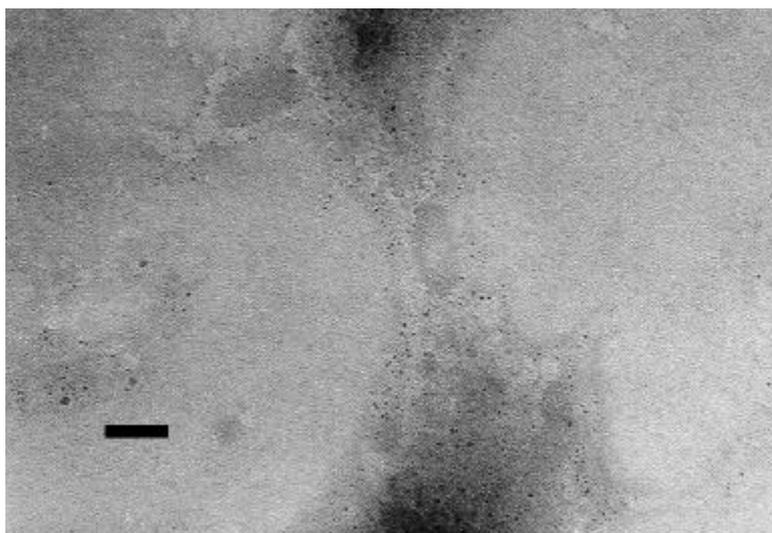


Abbildung 13.4.3: Pd/PAS-Sol (2-PrOH/H₂O-reduziert)
(Balken: 50 nm)

Für die auf den Anteil der Oberflächenatome Pd_s dispersitätsnormierte Aktivität relativiert sich der Aktivitätsunterschied jedoch deutlich, dies ist ein Zeichen für eine nicht struktursensitive bzw. strukturinsensitive Reaktion (Tabelle 13.4.1). Aufgrund des noch nicht geklärten Wechselwirkungsmechanismus der Polymerstabilisierung bzw. der Unkenntnis der vom Polymer belegten Adsorptionsplätze auf der Metalloberfläche ist eine eindeutige Aussage jedoch schwierig. Die dispersitätsnormierte Aktivität ist jedoch ungefähr zehnmal größer als für die Pd/PVP-stabilisierten Sole (s. a. Abbildung 13.4.9).

Tabelle 13.4.1: Dispersitätsnormierte Aktivität von Pd/PAS-Solen

Reduktionsmittel	Aktivität [mg Nitrit/ (mg Pd*h)]	mittlerer Partikel- durchmesser d _{Par.} [nm]	Dispersität [%]	dispersitätsnormierte Aktivität [mg Nitrit/(mg Pd _s *h)]
EtOH/H ₂ O	18	4,9	20	90
2-PrOH/H ₂ O	39	2,9	34	115

Die unterschiedliche Abhängigkeit der katalytischen und physikalischen Eigenschaften vom eingesetzten Reduktionsmittel bei Pd/PVP- und Pd/PEOZ-Solen einerseits und bei Pd/PAS-Solen andererseits ist vermutlich durch den stark unterschiedlichen Zeitraum bis zum Einsetzen der Reduktion der Metalle und die unterschiedliche Reduktionsgeschwindigkeit bei der Synthese bedingt. So setzt die Reduktion der Palladiumsalzlösung in Anwesenheit von PEOZ und PVP sehr schnell und häufig direkt nach der Zugabe der Metallsalzlösung zur Polymerlösung schon bei Raumtemperatur ein. Dies ist auch unabhängig vom eingesetzten Alkohol. Es ist deshalb davon auszugehen, daß in diesem Fall die Anzahl der gebildeten Keime und die Reduktionsgeschwindigkeit sehr groß ist. Bei einer im Vergleich zur Kristallwachstumsgeschwindigkeit hohen Keimbildungsgeschwindigkeit erhält man kleine Partikel²⁵⁰.

Der Einsatz der Reduktion von PAS-stabilisierten Solen in Alkohol/Wasser-Gemischen erfolgte dagegen in der Regel erst bei erhöhter Temperatur bzw. erst nach bis zu halbstündigem Refluxieren und war zudem abhängig von der Zusammensetzung der Reduktionslösung. Es ist deshalb auch zu erwarten, daß in diesem Fall unterschiedliche Refluxiertemperaturen sowie die unterschiedlichen Redoxpotentiale der eingesetzten Reduktanden somit einen Einfluß auf das relative Verhältnis von Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallwachstumsgeschwindigkeit, welches letztlich die Partikelgröße bestimmt, ausüben.

Der Einsatz bei höheren pH-Werten (pH 9), der insbesondere zur Untersuchung des Selektivitätseinflusses wünschenswert gewesen wäre, gestaltete sich für die 1- und 2-PrOH-reduzierten Pd-Sole jedoch schwierig: Es kam zu einer teilweisen Zersetzung und damit zu einem Ausfall des Metalls. Die Zugabe eines Ammoniumblindstandards bekannter Konzentration zur Reaktionslösung führte in diesem Fall zu deutlichen Unterbefunden bzw. zu niedrigen Wiederfindungsraten, so daß davon auszugehen ist, daß auch möglicherweise gebildetes Ammonium nicht detektiert werden konnte³²³. Eine Variation der Herstellungsbedingungen hinsichtlich des PAS/Pd-Verhältnisses (PAS/Pd = 60 sowie PAS/Pd = 120 anstelle des sonst verwendeten PAS/Pd-Verhältnisses von 40) führte gleichfalls nicht zur Bildung von bei pH 9 unter den Reaktionsbedingungen stabilen Solen³²³. Die Herstellung von bei pH 9 stabilen Pd/PAS-Solen mit einer Partikelgröße von ca. 2,4 nm gelang jedoch unter Verwendung von PAS mit höherem Molekulargewicht (s. a. Abschnitt 13.4.2).

13.4.2 Variation des Molekulargewichtes der Schutzpolymere

Untersuchungen zum möglichen Einfluß der Molekulargewichte der verwendeten Schutzpolymere auf die katalytischen und physikalischen Eigenschaften wurden für Pd/PAS- und Pd/PVP-Sole durchgeführt. Die Synthese der Pd/PAS-Sole erfolgte dabei nach **AV 7b**, die Synthese der Pd/PVP-Sole nach **AV 7a**. In beiden Fällen erfolgte die Synthese in EtOH/H₂O-Gemischen.

Der Einfluß des Molekulargewichtes der eingesetzten PAS auf den mittleren Partikeldurchmesser d_{Par} sowie auf die Aktivität und Ammoniumbildung beim Einsatz bei verschiedenen pH-Werten ist in Abbildung 13.4.4 bis Abbildung 13.4.6 dargestellt.

Die Molekulargewichte wurden dabei Herstellerangaben entnommen und beziehen sich auf die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w .

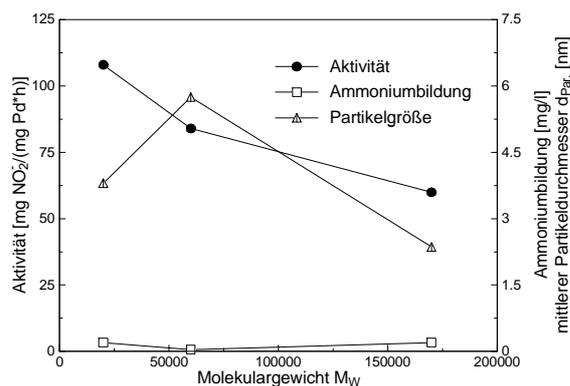


Abbildung 13.4.4: Aktivität und Ammoniumbildung von Pd/PAS-Solen in Abhängigkeit vom PAS-Molekulargewicht (pH 4)

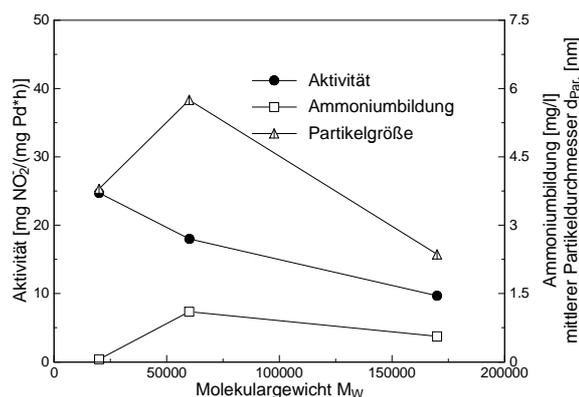


Abbildung 13.4.5: Aktivität und Ammoniumbildung von Pd/PAS-Solen in Abhängigkeit vom PAS-Molekulargewicht (pH 6)

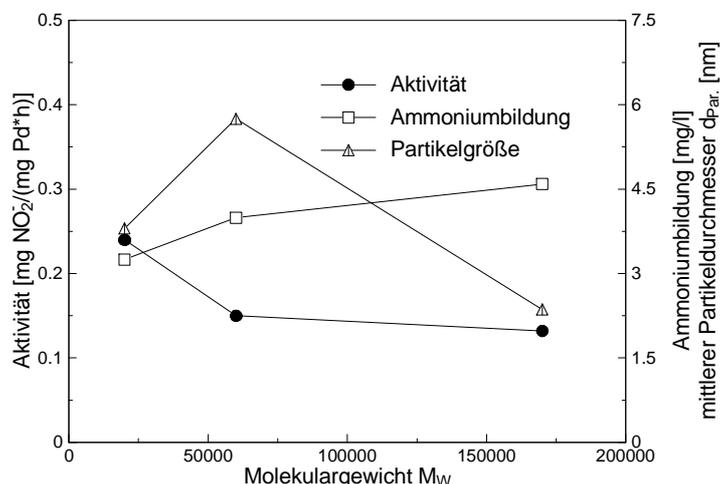


Abbildung 13.4.6: Aktivität und Ammoniumbildung von Pd/PAS-Solen in Abhängigkeit vom PAS-Molekulargewicht (pH 9)

Der ungleichmäßige Verlauf der Partikeldurchmesser in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der eingesetzten PAS ist nicht ohne weiteres zu erklären und zeigt die Komplexität der Zusammenhänge. Für die mittlere Partikelgröße d_{Par} ergibt sich demnach ein Maximum bei einem Molekulargewicht M_W von 60000.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist auch, daß das mit PAS des Molekulargewichtes M_W von 170000 stabilisierte Pd/PAS-Sol mit einem Partikeldurchmesser von 2,4 nm auch bei pH 9 keine Anzeichen einer beginnenden Zersetzung aufwies, wohingegen es unter Verwendung von PAS des Molekulargewichtes von 60000 wie unter Abschnitt 13.4.1 beschrieben nicht möglich war, durch Variation des Reduktionsmittels ein entsprechendes Sol mit einem mittleren Durchmesser von 2,9 nm zu stabilisieren.

Die Aktivität nahm dagegen mit steigendem Molekulargewicht unabhängig von der Partikelgröße für alle untersuchten pH-Werte ab. Hierin kommt vermutlich eine stärkere sterische Abschirmung des Metallteilchens entweder durch eine bevorzugte

Wechselwirkung der höhermolekularen Polymere direkt an der Oberfläche (möglicherweise ein höherer Anteil von Trains) oder durch eine dichtere Schutzschicht (eine höhere Konzentration von Polymerketten in der unmittelbaren Umgebung der Metallteilchen) zum Ausdruck. Auch hier könnten in der näheren Zukunft Chemisorptions- oder Querflußfraktionierungs-Untersuchungen weitere wertvolle Informationen zur Klärung dieser Sachverhalte erbringen.

Von entscheidender Bedeutung ist jedoch, daß es für alle Pd/PAS-Sole unabhängig von der mittleren Partikelgröße auch bei kleinen Partikeldurchmessern von ca. 2,5 nm zu einer signifikanten Ammoniumbildung bei pH 9 kommt. Dies zeigt an dieser Stelle nochmals deutlich, daß eine direkte Korrelation der Ammoniumbildung mit der Partikelgröße unwahrscheinlich ist bzw. die außerordentlich hohe Selektivität von PVP-stabilisierten Pd-Solen nicht auf einen Partikelgrößeneffekt zurückzuführen ist.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften von Pd/PVP-Solen vom Molekulargewicht des Polymers wurden PVP K25, PVP K30 und PVP K90 eingesetzt. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte M_W sind den Herstellerangaben entnommen und wurden danach aus Lichtstreuungsmessungen ermittelt³²⁸. Die Variation des PVP-Molekulargewichtes wirkte sich kaum auf die katalytischen Eigenschaften von Pd/PVP-Solen aus. Auch hierfür ist vermutlich die sehr schnell einsetzende Reduktion beim Herstellungsprozeß sowie die starke Wechselwirkung zwischen PVP und Metallteilchen für den insgesamt vernachlässigbaren Einfluß des Molekulargewichtes verantwortlich.

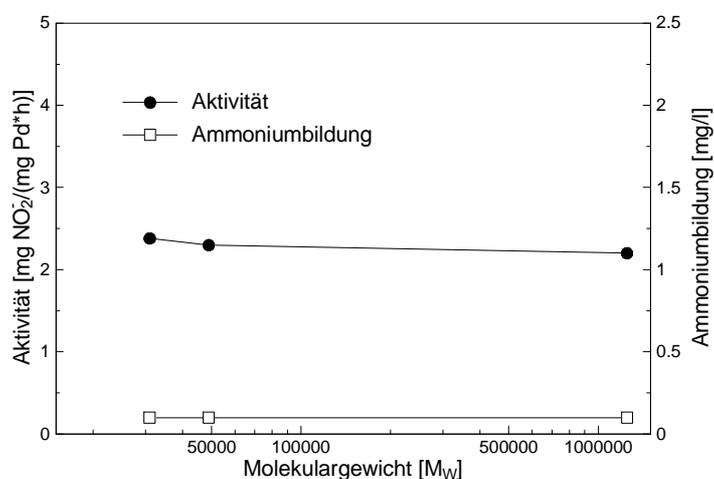


Abbildung 13.4.7: Aktivität und Ammoniumbildung von Pd/PVP-Solen in Abhängigkeit vom PVP-Molekulargewicht (nach **AV 7a**, jedoch 20 mg PVP/mg Pd, pH 6)

13.4.3 Variation des Polymer/Metall-Verhältnisses

In den vorangegangenen Abschnitten wurde auf die hohe Selektivität von Pd/PVP-Solen bei der Nitritreduktion hingewiesen. Selbst bei Durchführung der Reaktion bei erhöhtem pH-Wert (pH 9) kam es nicht zur unerwünschten Bildung von Ammonium.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß es zu einer spezifischen und starken Wechselwirkung des PVPs mit der Metalloberfläche kommt. Die starke Wechselwirkung des Polymers mit der Metalloberfläche führt zu ihrer teilweisen Bedeckung, wobei exponierte Lagen oder bestimmte aktive Zentren stärker betroffen sein können als andere Teile der Oberfläche. Ferner ist auch eine elektronische Modifizierung z. B. durch Wechselwirkung des Metalls mit der Carbonylgruppe des Pyrrolidon-Substituenten nicht auszuschließen.

Im weiteren Verlauf sollte deshalb der Einfluß der Menge des bei der Herstellung nach **AV 7a** zur Stabilisierung eingesetzten PVPs auf die physikalischen und katalytischen Eigenschaften der Pd-Sole untersucht werden. Dabei wurde PVP K90 (M_w 1000000-1500000) eingesetzt. Die Ergebnisse für die bei pH 6 durchgeführten Untersuchungen sind in Abbildung 13.4.8 sowie in Abbildung 13.4.9 dargestellt. Eine Ammoniumbildung konnte unter diesen Reaktionsbedingungen (pH 6) nicht festgestellt werden.

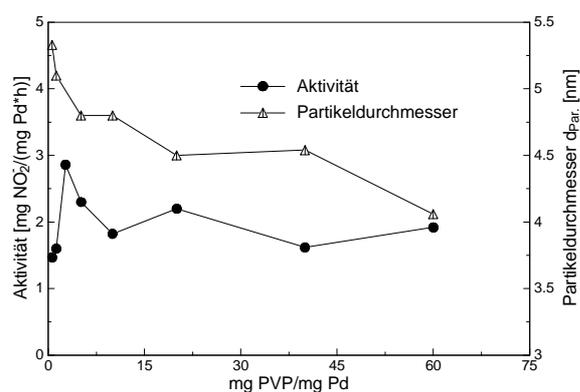


Abbildung 13.4.8: Aktivität und mittlerer Partikeldurchmesser in Abhängigkeit vom PVP/Pd-Verhältnis (pH 6, PVP K90)

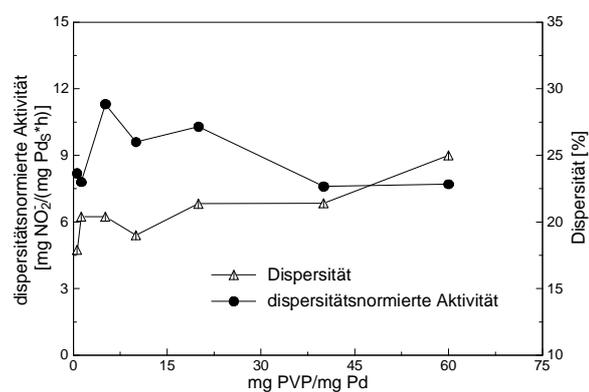


Abbildung 13.4.9: Dispersität und dispersitätsnormierte Aktivität in Abhängigkeit vom PVP/Pd-Verhältnis (pH 6, PVP K90)

Mit abnehmendem PVP/Pd-Verhältnis kam es zu einem Anstieg der Partikelgröße bzw. zu einer Abnahme der Dispersität. Die Abhängigkeit der durchschnittlichen Partikelgröße war aber in Übereinstimmung mit Literaturangaben nicht ausgesprochen stark ausgeprägt, die Partikeldurchmesser bewegten sich zwischen 4,1 und 5,3 nm. Die nicht explizit angeführten Standardabweichungen betragen unabhängig vom PVP/Pd-Verhältnis ca. 30-40% des mittleren Partikeldurchmessers.

Für die sich aufgrund der Dispersität auf den Anteil der Oberflächenatome Pd_s ergebende dispersitätsnormierte Aktivität ergab sich ein schwaches Maximum bei einem PVP/Pd-Verhältnis von 5, insgesamt waren die Unterschiede jedoch gering und der untersuchte Dispersitätsbereich zwischen 15-25% zu gering, um weitergehende Aussagen treffen zu können. Für ein nach **AV 7b** hergestelltes Pd/PVP-Sol (d_{Par} 2,8 nm, $d_{\text{Oberfl.}}$ 3,25 nm, Dispersität 34%, s. a. Tabelle 13.1.1 und

Tabelle 13.2.1) ergab sich jedoch ebenfalls eine dispersitätsnormierte Aktivität von 9,1 mg Nitrit/(mg Pd_S*h), die im Bereich der nach **AV 7a** und in Abbildung 13.4.9 dargestellten Pd/PVP-Sole lag. Eine weitgehende Unabhängigkeit der katalytischen Eigenschaften von der Partikelgröße wird als Strukturinsensitivität bezeichnet: Wie bereits für die Pd/PAS-Sole anhand der in Tabelle 13.4.1 dargestellten Ergebnisse angeführt, können hier Polymereffekte jedoch möglicherweise entsprechende Unterschiede nivellieren.

Zur Untersuchung der Ammoniumbildung in Abhängigkeit vom PVP/Pd-Verhältnis wurden ebenfalls Versuche bei pH 9 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13.4.10 dargestellt. Für das Pd/PVP-Sol, welches unter Verwendung eines PVP/Pd-Mengenverhältnisses von 0,6 stabilisiert wurde, kam es unter diesen Reaktionsbedingungen zu einer Zersetzung des Sols.

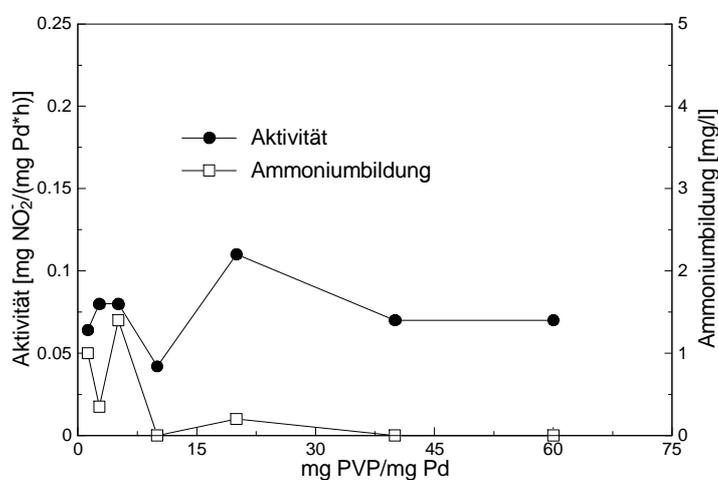


Abbildung 13.4.10: Aktivität und Ammoniumbildung in Abhängigkeit vom PVP/Pd-Verhältnis (pH 9, PVP K90)

Beim Einsatz der Pd/PVP-Sole bei pH 9 konnte wie in Abbildung 13.4.10 dargestellt die Bildung von Ammonium für verschiedene, unter Verwendung von kleineren PVP/Pd-Verhältnissen hergestellte Sole nachgewiesen werden.

Obwohl kein gleichmäßiger Trend innerhalb der Meßergebnisse vorhanden ist, können die Ergebnisse doch dahingehend interpretiert werden, daß zur Unterdrückung der unerwünschten Ammoniumbildung ein PVP/Pd-Verhältnis von mindestens 10 vorteilhaft ist.

Zur weiteren Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Pd/PVP-Solen vor allem hinsichtlich der Selektivität schienen im weiteren Verlauf Untersuchungen zum Langzeitverhalten u. a. durch kontinuierliche Versuche geeignet.

13.5 Untersuchungen zum Langzeitverhalten

13.5.1 Absatzweise betriebene Experimente

Die Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Pd/PVP-Solen nach **AV 7a** mit unterschiedlichen PVP/Pd-Verhältnissen wurden zunächst in Form von

nacheinander durchgeführten Batch-Experimenten untersucht. Nach dem vollständigen Umsatz des Nitrits erfolgte ein erneuter Start der Reaktion durch Zugabe einer entsprechenden Nitritmenge. Dabei sollte u. a. untersucht werden, ob es im Verlauf von mehreren, nacheinander durchgeführten Versuchen zu einer Assimilation von Ammonium kommt.

Die Ergebnisse für verschiedene Pd/PVP-Sole für pH 6 sind in Abbildung 13.5.1 und Abbildung 13.5.2 dargestellt. Bei allen untersuchten Solen konnten Ammoniumkonzentrationen nur im Spurenbereich festgestellt werden, eine Anreicherung konnte nicht beobachtet werden. Im Verlauf der Versuchsreihe kam es jedoch bei allen untersuchten Solen zu einem erheblichen Aktivitätsverlust. Die Restaktivität nach dem 5. und 10. Einsatz bezogen auf die Aktivität beim ersten Batch-Versuch ist in den jeweiligen Abbildungen angegeben.

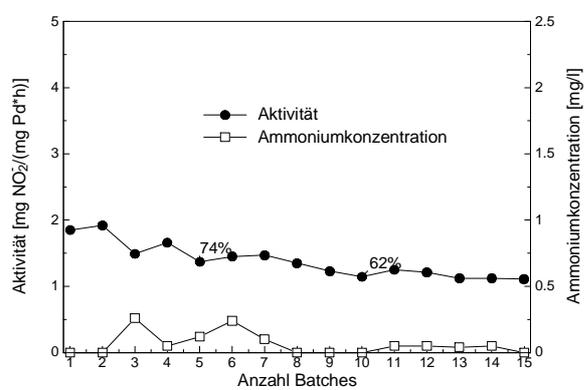


Abbildung 13.5.1: Aktivität und Ammoniumkonzentration in nacheinander durchgeführten Batch-Versuchen (pH 6, PVP/Pd-Verhältnis 5, PVP K90)

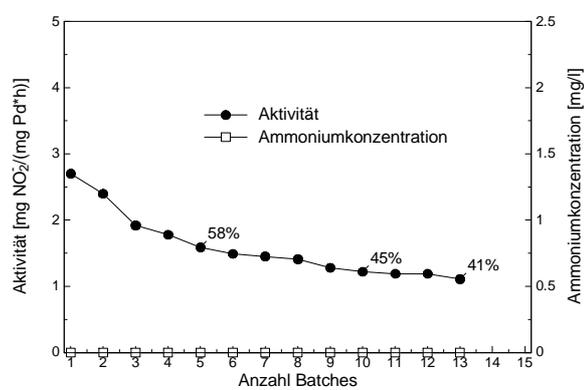


Abbildung 13.5.2: Aktivität und Ammoniumkonzentration in nacheinander durchgeführten Batch-Versuchen (pH 6, PVP/Pd-Verhältnis 20, PVP K90)

Vergleichende Versuche mit zugesetztem Kaliumchlorid KCl (Abbildung 13.5.3) und Natriumchlorid NaCl (nicht dargestellt) zeigten jedoch, daß die Aktivitätsabnahmen nicht auf eine Deaktivierung des Sols, sondern vielmehr auf einen inhibierenden Effekt des Chlorids zurückzuführen sind, da zur Neutralisation der gebildeten Hydroxid-Ionen Salzsäure eingesetzt wurde. Ein Einfluß auf die Ammoniumbildung konnte dagegen nicht festgestellt werden. Bei Durchführung der Reaktion in Anwesenheit einer Chloridkonzentration bzw. -menge, die etwa der Menge nach fünf hintereinander durchgeführten Batch-Versuchen entspricht (10 mM/l), ergibt sich eine Aktivität, die etwa 70% der Aktivität in Abwesenheit von Chlorid entspricht.

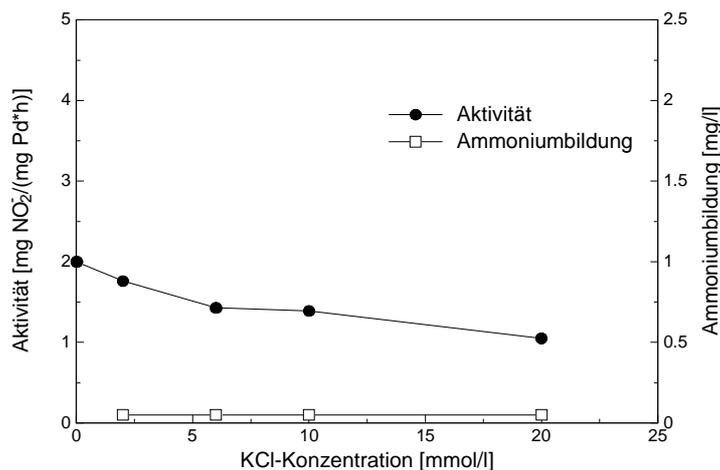


Abbildung 13.5.3: Einfluß der Zugabe von KCl auf die Aktivität und Ammoniumbildung (pH 6, PVP/Pd-Verhältnis 40, PVP K90)

13.5.2 Kontinuierliche Experimente im Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor

Aufgrund der in Abschnitt 13.5.1 beschriebenen Ergebnisse wurden zur weiteren Untersuchung des Langzeitverhaltens von Pd-Solen kontinuierlich betriebene Experimente in dem in Abschnitt 8.2.1 beschriebenen Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor durchgeführt.

Die zur Immobilisierung von Trägerkatalysatoren teilweise eingesetzten COBE-Dialysatoren der Baureihe HG mit Hemophan[®]-Membranen zeigten eine starke Adsorption der eingesetzten Kolloide, so daß es auf diese Weise zu einer recht einfachen, aber dennoch ungewollten Bildung von "aktiven Membranen" kam.

Eine nähere Untersuchung der Art und Stärke dieser Wechselwirkung wurde nicht durchgeführt, es soll aber an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß es im Falle der adsorbierten Pd/PVP-Sole zu einem erheblichen Selektivitätsverlust, aber auch zu einem erheblichen Anstieg der Aktivität kam, so daß von einem (teilweisen) Verlust der PVP-Polymerhülle auszugehen ist. Deshalb ist zunächst auch von einer starken Bindung des Nanopartikels an die Membran auszugehen.

Die Herstellung von katalytisch aktiven Membranen durch Adsorption von Pd/PVP-Solen an Hohlfasermembranen ist auch an anderer Stelle beschrieben^{296, 297, 298}, hier konnte jedoch nur eine sehr geringe Menge des aktiven Metalls immobilisiert werden.

Da in der vorliegenden Arbeit jedoch die Charakterisierung der polymerstabilisierten Sole bezüglich ihres Langzeitverhaltens im Vordergrund stand und dabei nach Möglichkeit ein Einfluß der Immobilisierungsmatrix auf die chemisch-katalytischen Eigenschaften ausgeschlossen werden sollte, wurde dieser interessante Sachverhalt nicht weiter untersucht.

Die Versuche wurden deshalb unter Verwendung von mit Polysulfonmembranen bestückten FRESSENIUS-Dialysatoren durchgeführt, eine Wechselwirkung der untersuchten polymerstabilisierten Sole mit der Membranmatrix wie für Hemophan[®] beschrieben, konnte in diesem Fall nicht festgestellt werden.

Abbildung 13.5.4 und Abbildung 13.5.5 zeigen Ergebnisse, die mit nach **AV 7a** präparierten, immobilisierten Pd/PVP-Solen erzielt werden konnten. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 13.5.1 angeführt.

Tabelle 13.5.1: Übersicht über die Reaktionsbedingungen zu den in Abbildung 13.5.4 und in Abbildung 13.5.5 dargestellten Ergebnissen

immobilisiertes Sol	Sol: Pd/PVP K90, PVP/Pd-Verhältnis = 40; 25 mg Pd
Volumen der Reaktionslösung	500 ml
Dialysatormodul	FRESENIUS F6, EKR 106 ml
Nitritkonzentration im Einlauf	56 mg/l (pH 6), 50 mg/l (pH 9)
Wasserstoffkonzentration	1,7 mg/l
Flußrate	3,8 ml/min (pH 6), 2,1 mg/l (pH 9)

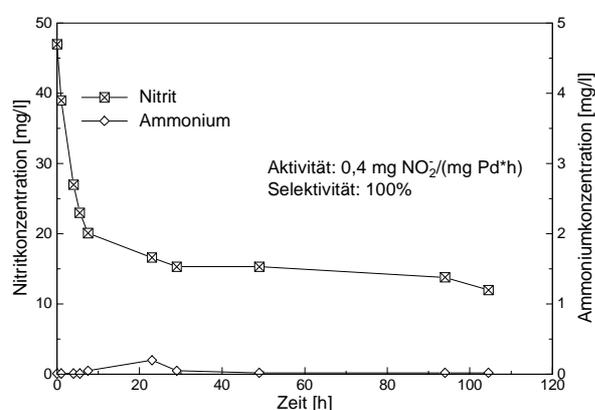


Abbildung 13.5.4: Zeitlicher Verlauf der Nitrit- und Ammoniumkonzentration im kontinuierlichen Experiment (Pd/PVP, pH 6)

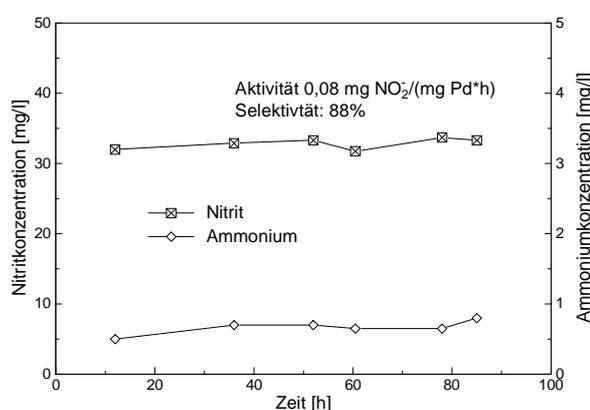


Abbildung 13.5.5: Zeitlicher Verlauf der Nitrit- und Ammoniumkonzentration im kontinuierlichen Experiment (Pd/PVP, pH 9)

In dem in Abbildung 13.5.4 dargestellten Langzeitversuch bei pH 6 konnte keine Ammoniumbildung nachgewiesen werden. Die Langzeitstabilität der Aktivität ist nach einer kurzen Einlaufphase, die zur Einstellung des kontinuierlichen Zustandes benötigt wird, sowohl bei pH 6 als auch bei pH 9 als hoch zu bezeichnen.

Im Gegensatz zum Einsatz bei pH 6 kam es bei pH 9 zu einer geringfügigen Bildung von Ammonium (Abbildung 13.5.5), die Selektivität von fast 90% war aber dennoch sehr hoch.

Die im Vergleich dazu deutlich geringere Selektivität eines gleichfalls nach **AV 7a** präparierten und in einem Hohlfaserdialysator immobilisierten, nicht geträgerten Pd/PVAL-Sols ist für einen Langzeitversuch bei pH 6 in Abbildung 13.5.6 und für pH 9 in Abbildung 13.5.7 dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 13.5.2 angeführt. Die Selektivitäten betragen demnach 96% (pH 6) bzw. 61% (pH 9).

Tabelle 13.5.2: Übersicht über die Reaktionsbedingungen zu den in Abbildung 13.5.6 und Abbildung 13.5.7 dargestellten Ergebnissen

immobilisiertes Sol	Pd/PVAL, PVAL/Pd-Verhältnis = 40; 22 mg Pd
Volumen der Reaktionslösung	500 ml
Dialysatormodul	FRESENIUS F6, EKR 106 ml
Nitritkonzentration im Einlauf	55 mg/l (pH 6 und pH 9)
Wasserstoffkonzentration	1,7 mg/l
Flußrate	2,34 ml/min (pH 6); 0,67 ml/min (pH 9)

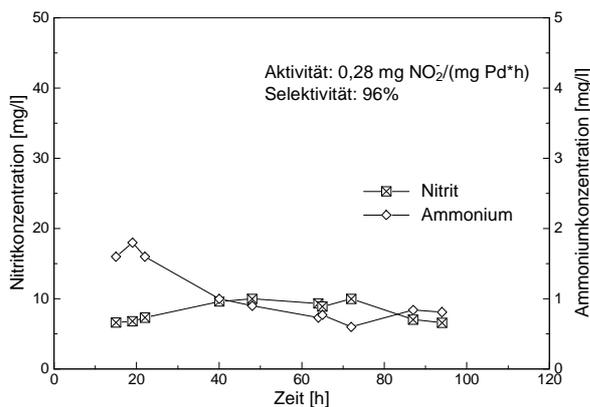


Abbildung 13.5.6: Zeitlicher Verlauf der Nitrit- und Ammoniumkonzentration im kontinuierlichen Experiment (Pd/PVAL, pH 6)

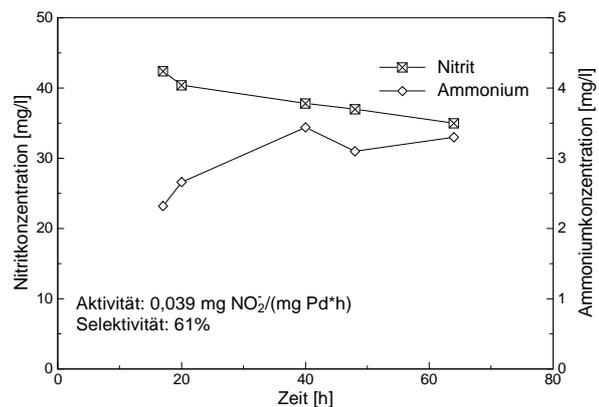


Abbildung 13.5.7: Zeitlicher Verlauf der Nitrit- und Ammoniumkonzentration im kontinuierlichen Experiment (Pd/PVAL, pH 9)

Vergleichsweise hohe Ammoniumbildungen konnten auch bei analog durchgeführten Versuchen unter Einsatz eines Pd/PAS-Sols nachgewiesen werden³²³.

13.6 Trägerung der polymerstabilisierten Nanopartikel

Kolloidale Sole können als Übergangszustand zwischen homogen-molekularen und heterogen-dispersen Systemen betrachtet werden. Daraus ergibt sich zwangsläufig auch das Problem der Rückhalt- und Abtrennbarkeit dieser Sole. Grundsätzlich kann neben einer Abtrennung oder Rückhaltung mittels Membranverfahren wie beispielsweise in Abschnitt 13.5.2 beschrieben auch eine Ausfällung der Sole durch Zugabe eines geeigneten Fällungsmittels erfolgen.

Die Rückhaltung durch Einschlußimmobilisierung in PVAL-Hydrogelperlen ist insbesondere für PVAL-stabilisierte Metallsole geeignet. Die Vorstellung ist dabei, daß das zur Stabilisierung eingesetzte PVAL selbst Bestandteil der Hydrogelmatrix ist, die Sole deshalb nicht aus den Poren ausdiffundieren können und deshalb kein Leaching auftritt^{44, 87}. Die vollständige Rückhaltung von PVP-stabilisierten Solen in entsprechenden PVAL-Hydrogelperlen gestaltete sich dagegen schwierig. Zudem war auf Grund der hohen Viskosität der Lösung des Pd/PVP-Sols in einer PVAL-Lösung eine Verarbeitung zu kleinen PVAL-Perlen mit Durchmessern < 5 mm nur noch schwer möglich. Auf diese Ergebnisse soll an dieser Stelle nicht weiter

eingegangen werden, eine ausführliche Darstellung von Verfahren und Einflußgrößen bei der Herstellung von sphärischen Hydrogelperlen nach verschiedenen Verfahren findet sich u. a. bei PRÜSSE⁴⁵.

Die Heterogenisierung von Solen auf herkömmlichen Trägermaterialien ist in verschiedener Form beschrieben (s. a. Abschnitt 5.2.1). Da im Rahmen dieser Arbeit insbesondere PVP/Pd-stabilisierte Sole interessante katalytische Eigenschaften aufwiesen, die ganz wesentlich durch die Wechselwirkung des Polymers mit dem Metall bedingt sind, wurde zur Heterogenisierung ein Verfahren gewählt, von dem erwartet werden kann, daß die Polymerhülle weitgehend erhalten bleibt, da die Bindung an das Trägermaterial in Anwesenheit von vorzugsweise organischen Säuren wie Ameisensäure (HCOOH) über das Polymer erfolgt²³⁹.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine Trägerung von PVP-, PVAL- und PVP/Pd-Solen nach AV 10, eine Immobilisierung von PAS-stabilisierten Solen war dagegen nach diesem Verfahren nicht möglich.

Abbildung 13.6.1 und Abbildung 13.6.2 zeigen die Ergebnisse für entsprechend AV 10 geträgerte Pd/PVP- und PEOZ-Sole nach AV 7b .

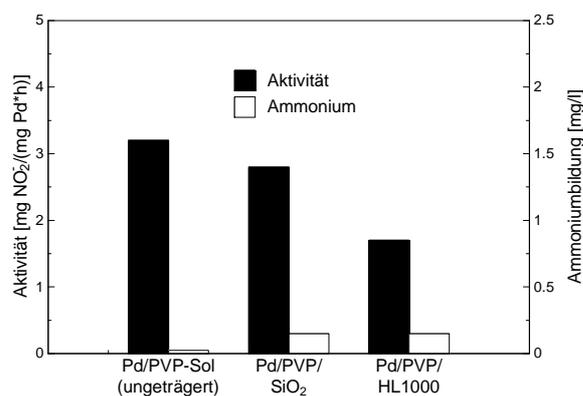


Abbildung 13.6.1: Einfluß der Trägerung für ein Pd/PVP-Sol (0,6%ige Beladung) (pH 6)

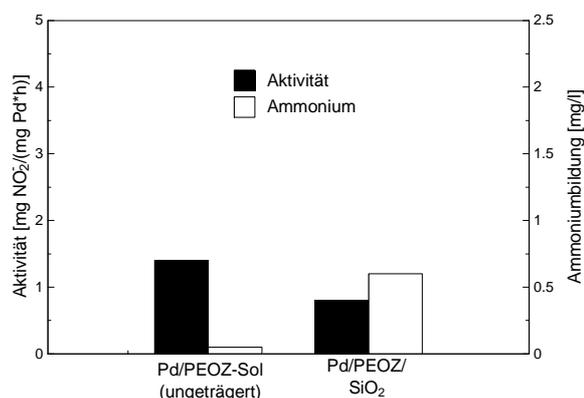


Abbildung 13.6.2: Einfluß der Trägerung für ein Pd/PEOZ-Sol (0,6%ige Beladung) (pH 6)

Grundsätzlich war eine Trägerung auf Aluminiumoxid HL 1000 und Siliziumdioxid XWP 500 möglich.

Dabei kam es jedoch zumindest bei der gewählten Metallbeladung von ca. 0,6% zu einem Aktivitätsverlust. Dieser war für das SiO₂-geträgerte geringer als für das HL 1000-geträgerte Pd/PVP-Sol. Ob dies von grundsätzlicher Natur ist oder ob an dieser Stelle texturspezifische, möglicherweise den Trägerungsprozeß beeinflussende Größen wie die in diesem Fall größere BET-Oberfläche des SiO₂-Trägermaterials (SiO₂ XWP 500 80 m², Al₂O₃ HL 1000 36 m²) oder sich auf den Stofftransport auswirkende Größen wie Porenradienverteilung und Tortuosität eine entscheidene Rolle spielen, wurde bislang nicht untersucht.

Für ein HL 1000-geträgertes Pd/PVP-Sol bei einer verringerten Beladung von 0,32% Pd konnte bei pH 6 im Vergleich zum Sol nur noch eine geringfügig verringerte Aktivität festgestellt werden (Abbildung 13.6.3).

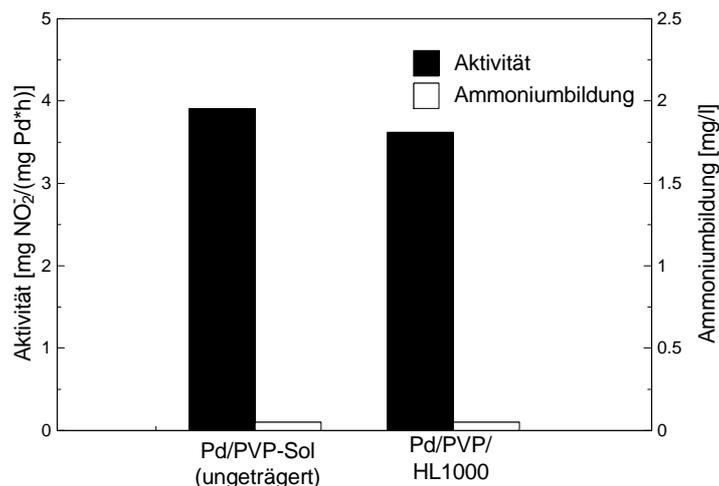


Abbildung 13.6.3: Einfluß der Trägerung für ein Pd/PVP-Sol (0,32%ige Beladung) (pH 6)

TEM-Aufnahmen zeigten jedoch eine recht ungleichmäßige Verteilung auf dem Trägermaterial (nicht dargestellt), so daß auch an dieser Stelle noch Optimierungsbedarf besteht.

Insgesamt kann aus den Untersuchungen jedoch geschlossen werden, daß bei Wahl einer genügend geringen Beladung die katalytisch-chemischen Eigenschaften der polymerstabilisierten Sole im Vergleich zum ungeträgerten Sol-Zustand grundsätzlich erhalten bleiben. Dies ermöglichte den Einsatz des in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Pd/PVAL/HL 1000-Sols und den Vergleich mit verschiedenen anderen, nicht geträgerten polymerstabilisierten Solen.

13.7 Polymerstabilisierte Sole zur Nitratreduktion: Erste Ergebnisse und Ausblick

Die Herstellung und der Einsatz von bimetallic Solen ist für eine Vielzahl von Metallkombinationen beschrieben (s. a. Abschnitt 5.2.1).

Zur Nitratreduktion ist unter den zur Trinkwasserbehandlung relevanten, als mild zu bezeichnenden Reaktionsbedingungen (pH-Wert im Bereich zwischen 5-9, Temperaturen um 10°C) die Anwesenheit eines zweiten Metalls (vorzugsweise Cu, In oder Sn) notwendig. Dabei konnte bislang nicht abschließend geklärt werden, ob es dabei zu einer echten Legierungsbildung, zu einer elektronischen Modifikation des Erstmetalls hinsichtlich einer Verschiebung von Elektronendichte vom Zweit- zum Erstmetall oder zu einem elektrochemischen Effekt z. B. durch die Bildung von Lokalelementen kommt. Als sicher darf aber gelten, daß es in Abwesenheit eines geeigneten Zweitmetalls nicht zu einer Adsorption von Nitrat kommt³⁷.

In Form von bislang nicht weiter optimierten Screening-Versuchen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Synthesestrategien zur Herstellung geeigneter bimetallic polymerstabilisierter Sole zur Nitratreduktion angewandt:

- *Coreduktion von Metallsalzen in Anwesenheit des Schutzpolymers*

Die gleichzeitige Reduktion von Pd- und Cu- bzw. Sn-Zweitmetallsalzen in Anwesenheit von PVP nach **AV 7a** und **AV 7b** mit Ethanol als Reduktionsmittel sowie durch Reduktion mit Natriumborhydrid oder Natriumformiat in wässriger, basischer Lösung sollte zumindest im Falle von PdCu-Kolloiden zur Bildung von bimetalischen Solen führen^{256, 257, 258}, wohingegen die vollständige Reduktion von Sn nicht wahrscheinlich ist. Die in basischer Lösung erfolgte Reduktion der Metalle mit Natriumformiat oder Natriumborhydrid orientierte sich dabei außerdem an den im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von nitratreduzierenden bimetalischen Trägerkatalysatoren verwendeten Arbeitsvorschriften **AV 2** und **3**. Die so präparierten bimetalischen Sole zeigten im Falle der PdCu-Sole bei PdCu-Verhältnissen von 1 bis 10 eine genügende Stabilität, wiesen jedoch bei pH 6 Abbauaktivitäten von deutlich weniger als 0,05 mg Nitrat/(mg Pd*h) auf. Die Versuche wurden in den meisten Fällen deshalb abgebrochen, die Ammoniumbildungen waren zu diesen Zeitpunkten jedoch beträchtlich hoch, so daß im Gegensatz zu den zur Nitritreduktion eingesetzten Pd/PVP-Solen von einer geringen Selektivität auszugehen ist. Ein PdSn/PVP-Sol (Pd/Sn-Verhältnis 4) war ebenfalls relativ stabil, zeigte jedoch keinerlei Nitratabbauaktivität.

- *Zugabe von Zweitmetallsalzen zu Pd/PAS-Solen in unterschiedlichen Verhältnissen unter den reduktiven Reaktionsbedingungen*

Die Zugabe von Nd^{3+} zu Pd/PAS-Solen hatte sich an anderer Stelle infolge einer Komplexbildung der Kationen am Polyanion vorteilhaft auf die Aktivität der untersuchten Reaktion ausgewirkt, ohne daß es dabei zu einer echten Metallegierung gekommen wäre. Die Zugabe von Nd^{3+} zu Pd/PVP-Solen wirkte sich in diesem Fall negativ aus²⁶⁸. Die Zugabe verschiedener anionischer und kationischer Metallkomplexe zu einem Pt/PVP-Sol wirkte sich in unterschiedlichem Maße auf die Aktivität und Selektivität der dabei untersuchten Zimtsäure-Hydrierung aus. Für diese Reaktion wurde von Metall-Metall-Wechselwirkungen ausgegangen^{262, 263}.

Bei den eigenen Versuchen zur Nitratreduktion konnte jedoch nur durch Zugabe von Cu-Salzen eine geringe Aktivität (< 0,02 mg Nitrat/(mg Metall*h)) induziert werden, In- und Sn-Salze zeigten keinerlei Effekt. Die Selektivität war im Falle der Cu-Zugabe als schlecht zu bezeichnen (23% bei ca. 40%igem Umsatz). Dagegen führte die Zugabe der gleichen Zweitmetallverbindungen zu Pd/Aktivkohle-Trägerkatalysatoren zur Bildung von sehr aktiven, wenngleich auch ebenfalls wenig selektiven nitratreduzierenden Katalysatoren³⁷.

- *Modifizierung eines geträgerten Pd/PVP/HL 1000-Sols durch CSR-Abscheidung von Sn*

In Anlehnung an die guten Aktivitäts- und Selektivitätswerte CSR-modifizierter Pd-Katalysatoren, bei denen nachträglich Sn mittels einer oberflächenkontrollierten Reaktion (CSR, *controlled surface reaction*) auf einen Pd/HL 1000-Trägerkatalysator durch Reduktion mit Ameisensäure abgeschieden wurde^{37, 329}, wurde ein entsprechend **AV 10** geträgertes Pd/PVP/HL 1000-Sol in Anwesenheit einer geeigneten Menge SnCl_2 nach **AV 11** modifiziert (in Abbildung 13.7.1 und Abbildung 13.7.2 als Pd/PVP-Sn/HL 1000 bezeichnet).

Beim Einsatz bei pH 6 konnte im Nitratabbauversuch eine Aktivität von 0,34 mg Nitrat/(mg Pd*h) ermittelt werden, die Ammoniumbildung war auch hier mit 6,8 mg/l als hoch zu bezeichnen. Zudem konnte im Vergleich zum nichtmodifizierten Pd/PVP/HL 1000-Sol eine starke Zunahme der Aktivität und Ammoniumbildung für die Nitritreduktion festgestellt werden (Abbildung 13.7.1 und Abbildung 13.7.2).

Dies gibt Grund zu der Annahme, daß es unter den zur CSR-Reaktion gewählten Bedingungen zu einer in diesem Fall unerwünschten Modifikation des geträgerten Pd/PVP-Sols kommt.

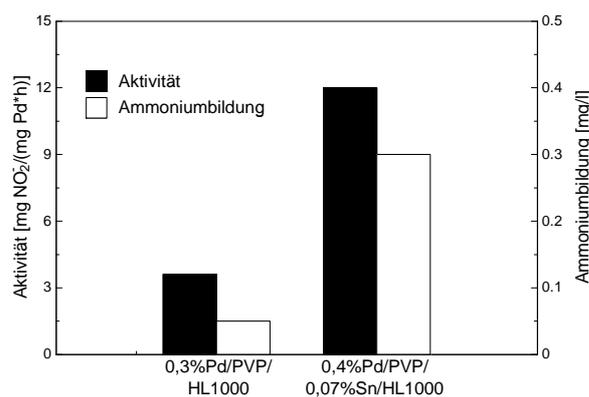


Abbildung 13.7.1: Aktivität und Ammoniumbildung eines Sn-CSR-modifizierten geträgerten Pd/PVP/HL 1000-Sols (pH 6)

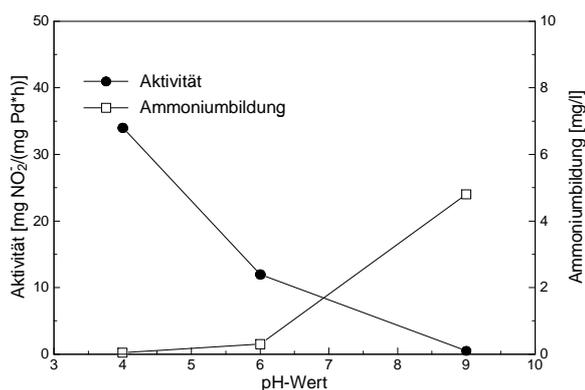


Abbildung 13.7.2: Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität und Ammoniumbildung eines Sn-CSR-modifizierten geträgerten Pd/PVP/HL 1000-Sols

Diese ersten Ergebnisse zeigen, daß die Herstellung von geeigneten polymerstabilisierten Solen zur Nitratreduktion grundsätzlich möglich ist. Die bislang erzielten Ergebnisse sind jedoch sowohl hinsichtlich der Aktivität als auch der Selektivität wenig befriedigend und erfordern noch weitergehende Untersuchungen.

Die Herstellung echter bimetallischer oder legierungsartiger Sole durch Coreduktion der Metallprecursor scheint vorzugsweise nur für PdCu-Sole zu gelingen. Die niedrige Selektivität dieser Sole im Vergleich zu den zur Nitritreduktion eingesetzten Pd/PVP-Solen könnte durch eine auch in der Literatur beschriebene bevorzugte Wechselwirkung des Polymers mit Cu bedingt sein²⁵⁵. Optimierungsansätze wären deshalb neben dem PdCu-Verhältnis vor allem das Gesamtmetall-Polymerverhältnis sowie der Einsatz weiterer Reduktionsmittel wie z. B. hochsiedender Polyole.

Allgemein zeigen jedoch PdSn-Katalysatoren eine höhere Aktivität und niedrigere Distickstoffmonoxidfreisetzung und sind nach dem bisherigen Kenntnisstand deshalb PdCu-Katalysatoren vorzuziehen (s. a. Abschnitt 12.2.1). Eine Optimierung der Herstellungsbedingungen für bimetallische PdSn-Sole, die bisher keinerlei Abbauprodukte aufwiesen, könnte an dieser Stelle vor allem die Durchführung der Reduktion in Polyolen mit hohem Siedepunkt beinhalten. Grundsätzlich ist aufgrund der mit Trägerkatalysatoren erzielten Ergebnisse jedoch nicht davon auszugehen, daß eine vollständige Reduktion des Zinns oder die Ausbildung von echten bimetallischen PdSn-Phasen unbedingt erforderlich ist. Der Ansatz, ein entsprechend selektives Pd/PVP-Sol durch CSR mit Sn unter schonenden

Bedingungen zu modifizieren, könnte deshalb den geeigneteren Weg darstellen. Grundsätzlich sollte eine solche Reaktion auch im nicht-geträgerten Zustand möglich sein.

13.8 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Nitritreduktion mit polymerstabilisierten Nanosolen und Ausblick

Ausgangspunkt der Untersuchungen war zunächst ein Screening nach geeigneten Polymeren zur Stabilisierung von Pd-Solen. Dabei zeigten insbesondere PAS-, PVP- und PEOZ-stabilisierte Sole interessante Eigenschaften. Für Pd/PVP- sowie mit Abstrichen auch für Pd/PEOZ-stabilisierte Sole konnte zudem im Vergleich mit anderen Sole eine deutlich geringere bzw. keine Ammoniumbildung auch bei erhöhten pH-Werten gefunden werden. Eine hohe Selektivität der Pd/PVP-Sole konnte im Gegensatz zu einem Pd/PVAL-Sol auch im Langzeitexperiment nachgewiesen werden.

Der Einsatz von Polymergemischen aus PAS und PVP, die Zugabe von PVP zu einem Pd/PAS-Sol sowie der Einsatz eines P(AS-co-VP)-stabilisierten Pd-Sols zeigte den starken Effekt des PVPs auf die katalytischen Eigenschaften der Sole. Eine Kombination der hohen Aktivität von Pd/PAS-Solen mit der hohen Selektivität von Pd/PVP-Solen war deshalb nicht möglich. Ein Partikelgrößeneffekt konnte für die Sole weitgehend ausgeschlossen werden, eine Aussage über eine mögliche Struktursensitivität sollte aufgrund der nicht bekannten Wechselwirkung der Polymere mit dem Metall nicht getroffen werden. Untersuchungen mit P(VP-co-VAL)-stabilisierten Solen zeigten, daß es in begrenztem Maße möglich ist, katalytische Eigenschaften unabhängig von der Partikelgröße einzustellen.

Eine Korrelation der gefundenen Aktivitäten und Selektivitäten mit den Schutzwerten der Polymere zeigte einen grundsätzlichen Zusammenhang zwischen einem hohen Schutzwert, also einer starken Wechselwirkung, und einer niedrigen Aktivität. Versuche mit zu einem Pd/PAS-Sol zugesetztem PAAH zeigten jedoch, daß der Schutzwert als alleinige Ursache für die hohe Selektivität von Pd/PVP-stabilisierten Solen nicht angeführt werden kann. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß es in diesem Fall zu einer Ausbildung spezifischer Wechselwirkungen kommt. Diese können beispielsweise zu einer selektiven Blockade bestimmter aktiver Zentren führen, es sind jedoch auch elektronische Wechselwirkungen denkbar. Zur Ermittlung der beteiligten katalytischen Zentren könnten in der nahen Zukunft beispielsweise Chemisorptionsmessungen eingesetzt werden, eine Abschätzung der Gesamtpartikelgröße der Dispersionskolloide (bestehend aus dem eigentlichen Metallnanoteilchen und dem daran chemisorbierten Polymer) gelang durch Querflußfraktionierung.

Eine Variation der Herstellungsbedingungen (Reduktionsmittel, Molekulargewicht des eingesetzten Polymers) wirkte sich im Fall der PAS-stabilisierten Sole deutlich stärker auf die katalytischen und chemischen Eigenschaften der Sole aus als im Falle der PVP-stabilisierten Sole. Dies ist vermutlich auf den unterschiedlichen Zeitraum bis zum Einsetzen der Reaktion sowie Unterschiede in der Reduktionsgeschwindigkeit zurückzuführen: Beide sind im Falle des PVPs sehr hoch und

deshalb anscheinend weitgehend unabhängig vom Reduktionsmittel und vom Molekulargewicht.

In Abbildung 13.8.1 sind zusammenfassend die dispersitätsnormierten Aktivitäten und die Ammoniumbildungen von verschiedenen, im Rahmen dieser Arbeit unter Verwendung verschiedener Herstellungsverfahren und Polymere hergestellten und untersuchten Solen dargestellt.

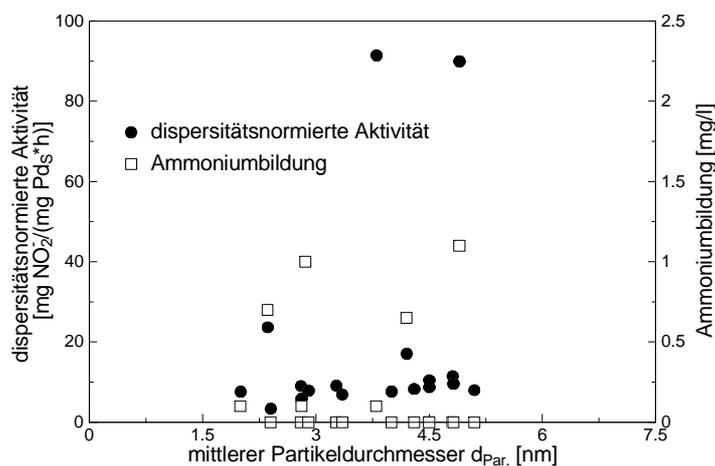


Abbildung 13.8.1: Dispersitätsnormierte Aktivität und Ammoniumbildung verschiedener polymerstabilisierter Pd-Sole (pH 6)

Der überwiegende Teil der dargestellten Sole wurde unter Verwendung von PVP-, PVP-Copolymeren oder Gemischen von PVP mit einem anderen Polymer hergestellt. Diese Sole wiesen mittlere Partikeldurchmesser zwischen 2 und 4,8 nm, Dispersitäten zwischen 20 und 50% und dispersitätsnormierte Aktivitäten um 9 $\text{mg Nitrit}/(\text{mg Pd}_S \cdot \text{h})$ auf. Insbesondere unter Verwendung von PAS konnten jedoch Sole mit vergleichbaren und zum Teil identischen Partikelgrößen hergestellt werden, die eine deutlich davon verschiedene dispersitätsnormierte Aktivität von ca. 90 $\text{mg Nitrit}/(\text{mg Pd}_S \cdot \text{h})$ sowie eine signifikante Ammoniumbildung aufwiesen.

Die Immobilisierung von polymerstabilisierten Solen auf herkömmlichen keramischen Trägermaterialien wie SiO_2 und Al_2O_3 ist für PVP-, PEOZ- und PVAL-, nicht jedoch für PAS-stabilisierte Sole unter weitgehender Beibehaltung der katalytischen Eigenschaften nach **AV 10** möglich, es besteht hier aber noch weiterer Optimierungsbedarf.

Ein interessanter und ebenfalls noch weiter zu untersuchender Sachverhalt ist die Tatsache, daß es bislang noch nicht befriedigend gelungen ist, nitratreduzierende bimetallische Nanosole herzustellen. Durch Sn-Modifizierung eines geträgerten Pd/PVP-Sols konnte ein Katalysator auf Nanosol-Basis mit einer im Ansatz befriedigenden Aktivität hergestellt werden, die Selektivität war jedoch gering.

14 Katalytische Sorboseoxidation

Die industrielle Herstellung von Vitamin C beruht bisher auf der von Glucose ausgehenden REICHSTEIN-GRÜSSNER-Synthese. Dieses Verfahren beinhaltet als Intermediärschritt die Überführung von L-Sorbose in 2-Keto-L-Gulonsäure. Diese Oxidation wird nach der Einführung von Schutzgruppen mit stöchiometrischen Mengen an Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat oder Hypochlorit durchgeführt. Die Schutzgruppen müssen nach der Umsetzung wieder abgespalten werden. Die direkte katalytische Oxidation von L-Sorbose vorzugsweise mit Luft als Oxidationsmittel ist deshalb erstrebenswert und wurde folglich schon früh untersucht, aufgrund der mangelnden Selektivität und Langzeitstabilität der eingesetzten Katalysatoren jedoch zunächst nicht oder nur kaum weiter verfolgt^{78, 79}.

Interessante neuere Untersuchungen aus dem AK BAIKER zeigten nach Zugabe von verschiedenen niedermolekularen Modifizierern einen signifikanten Einfluß dieser Stoffe auf die katalytischen Eigenschaften der eingesetzten Pt-Trägerkatalysatoren. Die optimalen molaren Modifizier:Pt_S-Verhältnisse betragen dabei um 0,1. Vor allem nach Zugabe von Hexamethylentetraamin (HMTA) kam es dabei in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators zu einem zum Teil beträchtlichen Anstieg der Selektivität^{82, 83}. Die modifizierten Katalysatoren wiesen dabei eine geringere Aktivität auf. Dagegen induzierten verschiedene stark basische tertiäre Amine und Tetraalkylammonium-Hydroxidverbindungen unabhängig von ihrer Struktur einen starken Aktivitätsanstieg. Dies wird mit einem lokal am Katalysator erhöhten pH-Wert durch adsorbierte Amine begründet⁸³. In basischer Lösung bzw. durch Basenkatalyse erfolgt eine beschleunigte Hydratation eines Intermediates zum geminalen Diol.

Pb- und Bi-promotierte Pt-Katalysatoren wiesen in Abhängigkeit vom Platin-Zweitmetallverhältnis eine geringfügig bessere Anfangsaktivität als entsprechende Pt-Monometallkatalysatoren auf, die Ausbeuten waren bei mittleren Umsätzen jedoch aufgrund der niedrigeren Selektivitäten geringer. Ein industriell für die Glucose-Oxidation entwickelter 4%Pd-1%Pt-5%Bi/Aktivkohle-Katalysator zeigte eine nur geringe Aktivität und Selektivität⁸¹. Vom Einsatz weiterer Bi- oder Trimetallkatalysatoren wurde nicht berichtet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten deshalb weitere Zweitmetalle, die für andere Reaktionen als Promotoren beschrieben wurden, in Verbindung mit Platin eingesetzt werden. Der Einsatz weiterer zur Oxidation befähigter Edelmetalle wie Pd erschien dagegen nicht sinnvoll, da diese nur eine sehr geringe oder gar keine Aktivität für die Oxidation von Ketosen aufweisen (s. a. Abschnitt 4.4).

Der Einsatz von polymerstabilisierten Edelmetallsolen in Oxidationsreaktionen im allgemeinen und zur Oxidation von Polyhydroxyverbindungen im speziellen wurde meines Wissens bisher nicht beschrieben. Potentielle Vorteile dieser Sole könnten sich aus einer die katalytischen Eigenschaften positiv beeinflussenden Wechselwirkung ergeben, wie sie im Falle der Nitritreduktion beispielsweise für Pd/PVP-Sole gezeigt werden konnte. Zudem war zu überprüfen, ob aufgrund der besonderen Struktur der polymerstabilisierten Sole im Vergleich zu herkömmlich

präparierten Trägerkatalysatoren möglicherweise eine verbesserte Langzeitstabilität besteht, da von einer besonders starken Wechselwirkung der Polymere mit dem Metall oder auch mit unter diesen Reaktionsbedingungen potentiell entstehenden Pt^{2+} ausgegangen werden kann. Diese Wechselwirkung könnte in der Lage sein, die irreversible Deaktivierung der Katalysatoren durch Metallkorrosion zu unterbinden oder sie zumindest zu verlangsamen.

Dagegen wurde bereits über den Einsatz von tensidstabilisierten PdPt-Solen berichtet, die auf Bi-imprägnierter Aktivkohle geträgert und zur Glucose-Oxidation eingesetzt wurden. Die Langzeitstabilität dieser Sole war jedoch nicht entscheidend besser als die eines herkömmlich präparierten Trimetallkatalysators¹⁴⁴.

14.1 Untersuchungen mit bimetallicen Trägerkatalysatoren

Zur Untersuchung eines möglichen promotierenden Effektes verschiedener geeignet erscheinender Zweitmetalle wurden nach **AV 5** und **AV 6** hergestellte Pt/HL 1000- und PtMe/HL 1000-Trägerkatalysatoren zur Sorboseoxidation unter den in Abschnitt 9.2 angeführten Standardreaktionsbedingungen eingesetzt. Als Oxidationsmittel wurde für diese Versuche jedoch anstelle von reinem Sauerstoff Luft eingesetzt.

Als Vergleichskatalysatoren wurden außerdem ein kommerziell verfügbarer und auch schon im Rahmen der Arbeiten von BRÖNNIMANN, MALLAT und BAIKER verwendeter 5%Pt/Al₂O₃- (Fa. ENGELHARDT Rome S.r.l, Rom, Italien, Escat 24, Nr. 7004, im folgenden als Pt/Escat 24 bezeichnet) sowie ein Pt/Aktivkohle-Trägerkatalysator (Fa. ENGELHARDT Rome S.r.l, Rom, Italien, Nr. 4717, im folgenden als Pt/C 4717 bezeichnet) eingesetzt.

Die in Abbildung 14.1.1 und Abbildung 14.1.2 dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf eine Reaktionszeit von 7 h.

Abbildung 14.1.1 zeigt den Umsatz, die sich daraus ergebende Aktivität sowie die Selektivität für den nach **AV 5** hergestellten Pt/HL 1000-Katalysator sowie für die nach **AV 6** hergestellten PtMe/HL 1000-Bimetallkatalysatoren.

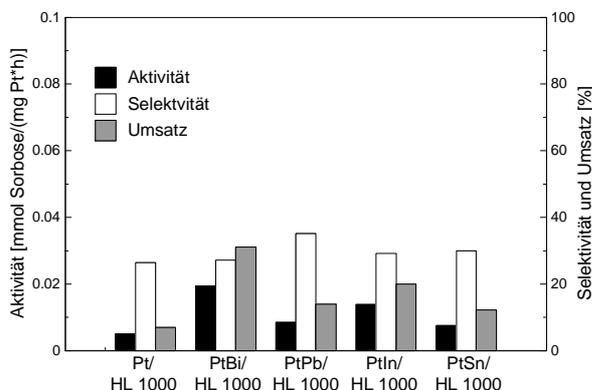


Abbildung 14.1.1: Aktivität und Selektivität verschiedener mono- und bimetallicer Trägerkatalysatoren (Reaktionszeit 7h)

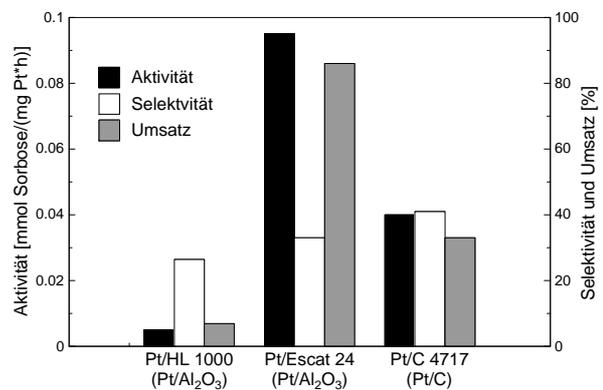


Abbildung 14.1.2: Aktivität und Selektivität verschiedener Pt-Katalysatoren (Reaktionszeit 7h)

Durch die Anwesenheit aller untersuchter Promotoren konnten die Aktivität und der Umsatz im untersuchten Reaktionszeitraum im Vergleich zum Monometallkatalysator

gesteigert werden (Abbildung 14.1.1). Am aktivsten erwies sich dabei der Bi-promotierte Katalysator, eine nur sehr geringe Aktivitätssteigerung erfolgte nach Modifikation mit Sn und Pb. Im Falle des Pb ist dies teilweise im Widerspruch zu anderen Ergebnissen, bei denen Pb-promotierte Pt/Escaat 24-Katalysatoren (5%Pd-0,75%Pb) unter vergleichbaren Versuchsbedingungen bei der Sorboseoxidation eine höhere Anfangsaktivität als entsprechende Bi-promotierte Katalysatoren aufwiesen⁸¹. Es wird jedoch an gleicher Stelle auf die starke Abhängigkeit vom Pt/Zweitmetallverhältnis verwiesen. Entsprechend der stark unterschiedlichen Aktivität der Pt/Al₂O₃-Katalysatoren Pt/HL 1000 und Pt/Escaat 24 (s. a. Abbildung 14.1.2) ist eine unterschiedliche Dispersität wahrscheinlich, es können sich dann auch bei vergleichbaren Platin-Bimetall-Metallgesamtverhältnissen recht unterschiedliche Verhältnisse an der Oberfläche der Kristallite einstellen.

Eine deutliche Verbesserung der Selektivität wurde jedoch für keinen der untersuchten Promotoren festgestellt, dies entspricht den in⁸¹ dargestellten Ergebnissen für Bi- und Pb-promotierte Pt/Escaat 24-Katalysatoren. Die möglichen Wirkungsmechanismen, die für Promotoren angeführt werden, wurden bereits ausführlich in Abschnitt 4.4 diskutiert.

Die zum Vergleich eingesetzten Pt/Escaat 24- und Pt/C 4717-Trägerkatalysatoren zeigten eine deutlich höhere Aktivität als der nach **AV 5** präparierte Pt/HL 1000-Trägerkatalysator (Abbildung 14.1.2). Offensichtlich ist die Präparationsmethode, die im Prinzip eine Übertragung der für die Präparation von Pd- und PdMe-Katalysatoren zur Nitratreduktion optimierten Bedingungen auf Pt-Katalysatoren darstellt, ohne eine weitere Optimierung nicht geeignet. Die geringe Aktivität ist deshalb nicht besonders überraschend.

Die Metallbeladungen der nach **AV 5** und **AV 6** präparierten Pt bzw. PtMe/HL 1000-Katalysatoren nach einer Reaktionszeit von ca. 24 h sind in Tabelle 14.1.1 dargestellt, die Umsätze betragen zu diesen Zeitpunkten je nach Katalysatoraktivität zwischen 20 und 50 %.

Für alle untersuchten Katalysatoren konnte ein nur geringer Pt-Verlust festgestellt werden. Dagegen konnte für alle eingesetzten PtMe-Katalysatoren, vor allem aber für PtSn/ und PtIn/HL 1000, ein hoher Verlust der jeweiligen Zweitmetalle festgestellt werden.

Die bevorzugte Ablösung der unedleren Zweitmetalle aufgrund ihres höheren Redoxpotentials bei der Oxidation von Alkoholen in wässriger Lösung ist für verschiedene Reaktionen und Katalysatoren^{143, 144, 149, 151, 172, 180} und u. a. auch für die Oxidation von Sorbose^{81, 85} bereits beschrieben. Dabei können wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, Chelateffekte der Reaktanden eine wichtige Rolle spielen.

Tabelle 14.1.1: Ergebnis der AAS-Analyse von bimetallicen PtMe/HL 1000-Katalysatoren nach einer Reaktionszeit von ca. 24 h

Katalysator	Pt-Metallbeladung [%]			Zweitmetallbeladung [%]		
	vor Versuch	nach Versuch	Metallverlust [%]	vor Versuch	nach Versuch	Metallverlust [%]
Pt/HL 1000	4,12	4,05	-1,70	-	-	-
PtBi/HL 1000	4,55	4,44	-2,4	0,87	0,79	-9,2
PtPb/HL 1000	4,43	4,51	1,8	0,85	0,80	-5,9
PtIn/HL 1000	4,30	4,28	-0,5	0,9	0,7	-22,2
PtSn/HL 1000	4,75	4,69	-1,3	0,81	0,59	-27,2

Interessant ist jedoch die geringe Pt-Ablösung, die im Prinzip im Widerspruch zu den in Abschnitt 14.2.2 dargestellten eigenen Versuchen zur Langzeitstabilität (hier wurde jedoch der Pt/Escat 24-Trägerkatalysator eingesetzt) sowie zu Literaturangaben^{81, 86} steht, bei denen auch eine massive Ablösung des Edelmetalls beschrieben wurde. Ob dies jedoch wirklich auf eine Spezifikation der nach **AV 5** und **AV 6** hergestellten Katalysatoren zurückzuführen ist, wäre ein interessanter Gegenstand weiterer Untersuchungen, diese müßten jedoch auch eine umfassende Optimierung der Katalysatoreigenschaften hinsichtlich einer verbesserten Aktivität beinhalten. Eher wahrscheinlich ist es jedoch, daß die in Tabelle 14.2.1 angeführte geringe Ablösung des Edelmetalls auf die geringen Umsätze beim Abbruch der Reaktionen zurückzuführen ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich im weiteren Verlauf jedoch auf die Untersuchung der Sorboseoxidation mit polymerstabilisierten Platinsolen, da wie in Abschnitt 13 angeführt für entsprechende zur Nitritreduktion eingesetzte Pd/Sole interessante und unerwartete katalytische Eigenschaften nachgewiesen werden konnten.

Es sollte dabei überprüft werden, ob sich entsprechend starke Unterschiede auch für die Sorboseoxidation nachweisen lassen.

14.2 Untersuchungen mit polymerstabilisierten Platinsolen

Abbildung 14.2.1 bis Abbildung 14.2.4 zeigen TEM-Aufnahmen von polymerstabilisierten Pt-Solen, die im Falle des Pt/PAS- und Pt/PDADMAC-Sols nach **AV 9a** unter Verwendung von EtOH/Wasser-Gemischen und im Fall des Pt/PVP- und Pt/PEOZ-Sols nach **AV 9b** unter Verwendung von MeOH/NaOH-Lösungen hergestellt und unter den in Abschnitt 9.2 angeführten Reaktionsbedingungen zur Sorboseoxidation eingesetzt wurden.

Tabelle 14.1.1 zeigt die aus den TEM-Aufnahmen ermittelten mittleren Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ sowie die zugehörigen Standardabweichungen. Ebenfalls angeführt ist der aus Literaturwerten bestimmte mittlere Partikeldurchmesser für den als Vergleichskatalysator eingesetzten Pt/Escat 24-Trägerkatalysator.

Tabelle 14.2.1: Mittlere Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ von im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten polymerstabilisierten Pt-Solen

Pd-Sol	mittlerer Partikeldurchmesser $d_{Par.}$ [nm]	Standardabweichung [nm]
Pt/PVP	2,4	± 0,4
Pt/PAS	5,1	± 0,8
Pt/PEOZ	2,1	± 0,7
Pt/PDADMAC	5,5	± 1,1
Pt/Escat 24	3,8*	-

* anhand der in ⁸³ angegebenen, ebenfalls aus TEM-Daten bestimmten Dispersität von 30% berechnet

Unter Verwendung von PVP und PEOZ konnten nach **AV 9b** sehr stabile Sole mit kleinen Partikelgrößen hergestellt werden. Die Partikelgrößenverteilung war im Fall des Pt/PVP-Sols jedoch enger. Dagegen zeigten nach **AV 9a** hergestellte PVP-stabilisierte Sole eine deutlich geringere Stabilität (nicht dargestellt).

Wie auch schon im Falle der zur Nitritreduktion eingesetzten Pd-Sole (s. a. Tabelle 13.1.1) konnte unter Verwendung von PDADMAC nur ein Sol mit deutlich größerem Partikeldurchmesser hergestellt werden.

Unter Verwendung von PAS konnte im Gegensatz zu PVP auch nach **AV 9a** ein stabiles Sol hergestellt werden, bei den TEM-Untersuchungen zeigten sich jedoch deutliche Agglomerationserscheinungen.

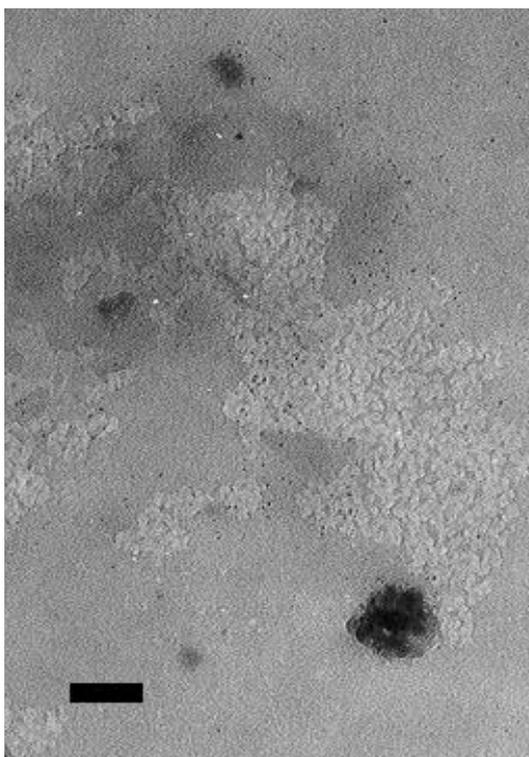


Abbildung 14.2.1: Pt/PVP-Sol
(Balken: 50 nm)

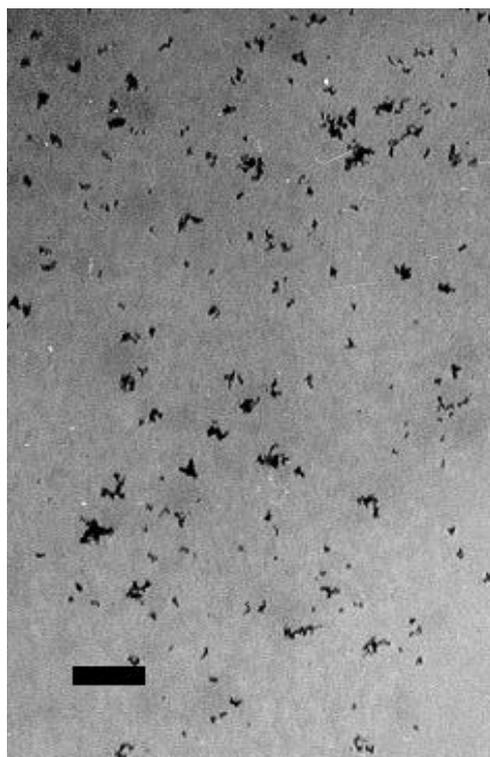


Abbildung 14.2.2: Pt/PAS-Sol
(Balken: 50 nm)

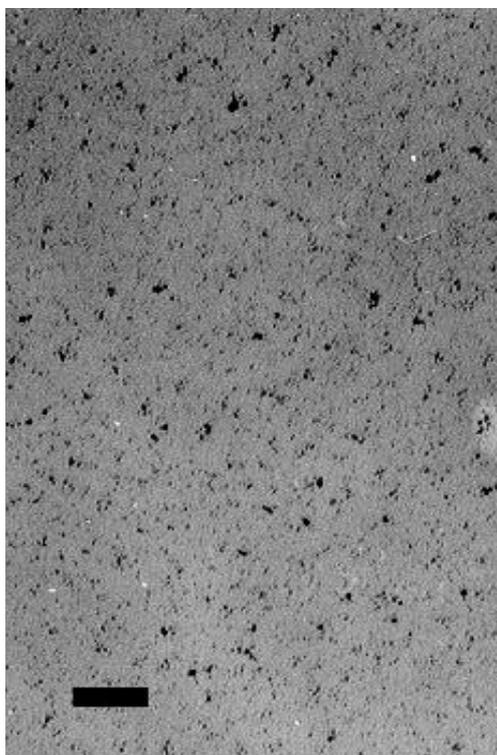


Abbildung 14.2.3: Pt/PEOZ-Sol
(Balken: 50 nm)

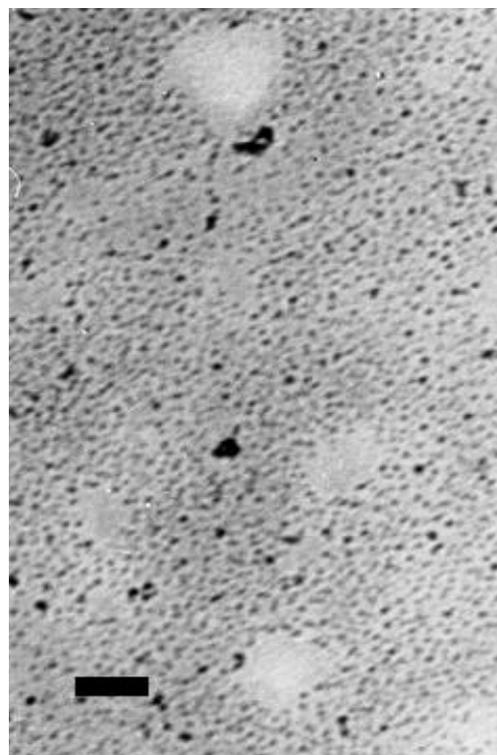


Abbildung 14.2.4: Pt/PDADMAC-Sol
(Balken: 50 nm)

Abbildung 14.2.5 zeigt die Aktivität und Selektivität der polymerstabilisierten Sole sowie des Vergleichskatalysators Pt/Escat 24 unter den in Abschnitt 9.2 angeführten Standardreaktionsbedingungen unter Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel.

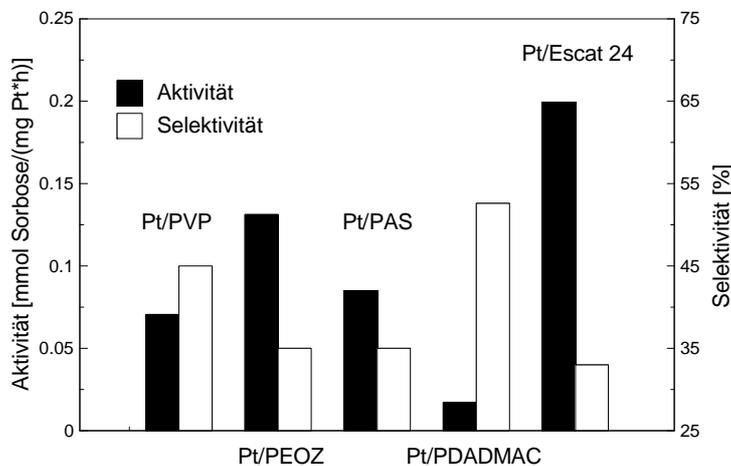


Abbildung 14.2.5: Aktivität und Selektivität verschiedener polymerstabilisierter Pt-Sole sowie des Trägerkatalysators Pt/Escat 24 (Umsatz: 30%)

Die höchste Aktivität konnte mit dem Pt/PEOZ-Sol erzielt werden, dieses wies jedoch genau wie das Pd/PAS-Sol eine geringe Selektivität auf. Die höchste Selektivität, aber auch die geringste Aktivität zeigte das Pt/PDADMAC-Sol. Die Selektivität war dabei für alle untersuchten Sole größer, die Aktivität jedoch geringer als für den Vergleichskatalysator Pt/Escat 24.

Die katalytischen Eigenschaften der Pt-Sole unterschieden sich mit Ausnahme des Pt/PDADMAC-Sols bei der Sorboseoxidation deutlich weniger drastisch als die der entsprechenden polymerstabilisierten Pd-Sole bei der Nitritreduktion.

Neben einem gänzlich unterschiedlichen Stabilisierungsmechanismus wäre vor allem ein Ablaufen der beiden Reaktionen an unterschiedlichen aktiven Zentren der Katalysatoren möglich. Grundsätzlich können größere Pt-Partikel bei der Oxidationsreaktion eine höhere Turn-Over-Rate bzw. eine größere dispersitätsnormierte Aktivität aufweisen, da sie weniger leicht oxidiert werden, Sauerstoff weniger stark chemisorbieren kann und deshalb als reaktiver zu betrachten ist³³⁰.

Da mit steigender Partikelgröße der Anteil der Oberflächenatome in exponierten Lagen (Ecken und Kanten) sinkt, ist für eine solche Reaktion zu erwarten, daß es eine optimale, nicht zu kleine Partikelgröße gibt. Für die Adsorption der Polymere wird zumindest im Fall von Rh-Solen eine bevorzugte Adsorption an exponierten Lagen angenommen²⁵⁰. Sollte die Nitritreduktion ebenfalls vorwiegend an exponierten Lagen ablaufen, deren Anteil vor allem bei kleinen Partikeln groß ist, ein Partikelgrößenoptimum der Sorboseoxidation dagegen deutlich zu größeren Partikeldurchmessern verschoben sein oder die Reaktion bevorzugt an größeren Ensembles oder an Flächen ablaufen, wären in der Tat unterschiedliche Ergebnisse zu erwarten.

Auch der Effekt, den die sehr wahrscheinliche Anwesenheit weiterer stark adsorbierender Reaktanden bzw. Zwischenstufen bei der Sorboseoxidation ausüben, ist nur schwer abzuschätzen. Aufgrund der unterschiedlichen Redox-Potentiale, bei denen die Reaktionen ablaufen, werden sich zudem mit Sicherheit auch die Anzahl und die Oberflächenkonzentration an Me^{z+} -Spezies unterscheiden. Bei der Sorboseoxidation ist unter den Reaktionsbedingungen von einer Teiloxidation des Metalls auszugehen⁸¹.

Für eine genauere und ausführlichere Diskussion der möglichen Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität der Sorboseoxidation von der Partikelgröße und vom Schutzpolymer ist jedoch eine größere Datenmenge erforderlich. Hinsichtlich grundsätzlicher Erkenntnisse über die (unterschiedliche) Wechselwirkung der Polymere mit den Metallen könnte sich auch der Einsatz von Pt-Solen zur Nitritreduktion oder der Einsatz von Pd-Solen in Oxidationsreaktionen hilfreich erweisen. Zur Oxidation von Sorbose sind Pd-Sole wie bereits angeführt jedoch nicht geeignet.

Die Abbildung 14.2.6 und Abbildung 14.2.7 zeigen exemplarisch die Konzentrations-Zeit-Verläufe verschiedener Reaktanden unter den Standardreaktionsbedingungen.

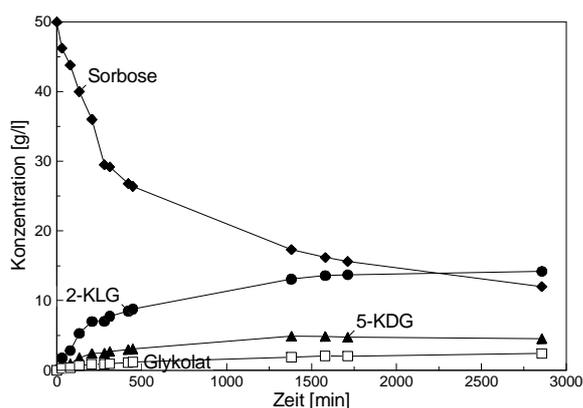


Abbildung 14.2.6: Konzentrations-Zeit-Verläufe der Sorboseoxidation für Pt/PVP (50 mg Pt, Standardreaktionsbedingungen)

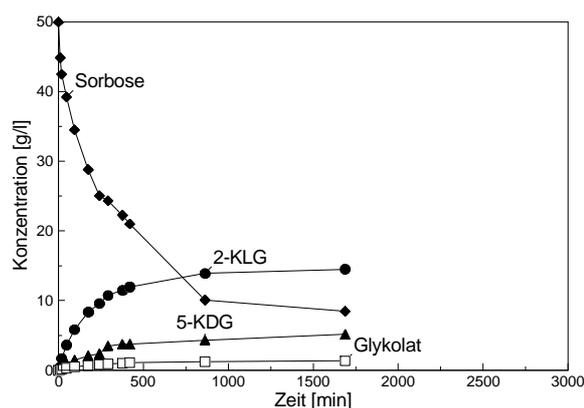


Abbildung 14.2.7: Konzentrations-Zeit-Verläufe der Sorboseoxidation für Pt/Escat 24 (1 g Katalysator = 50 mg Pt, Standardreaktionsbedingungen)

Als Hauptnebenprodukte wurden für diese und für alle anderen untersuchten Katalysatoren und Pt-Sole vorwiegend 5-Keto-L-Gluconsäure (5-KLG) sowie Glykolat ermittelt. Daneben kam es zur Bildung kleinerer Mengen an 2,5-Diketo-L-Gluconsäure, die nur qualitativ erfaßt werden konnten. Die Bildung signifikanter Mengen an Oxalsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

Neben der Ermittlung des Umsatzes durch die flüssigchromatographische Bestimmung der Konzentrationen bestand auch wie in Abbildung 14.2.8 und Abbildung 14.2.9 dargestellt die Möglichkeit der Ermittlung des Umsatzes aus dem Verbrauch des zur Neutralisation der (sauren) Produkte dosierten (basischen) Neutralisationsmittels.

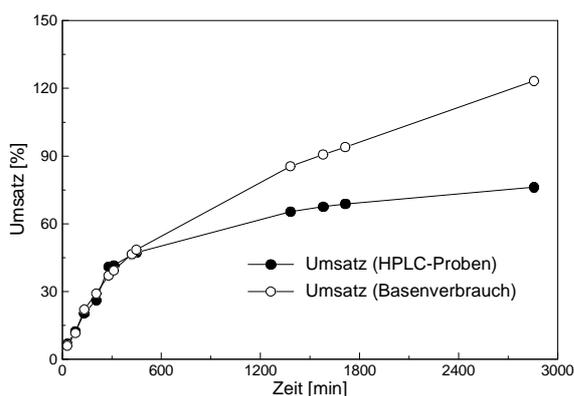


Abbildung 14.2.8: HPLC-chromatographisch und mittels des Basenverbrauches ermittelte Umsatz-Zeit-Verläufe für Pt/PVP (50 mg Pt)

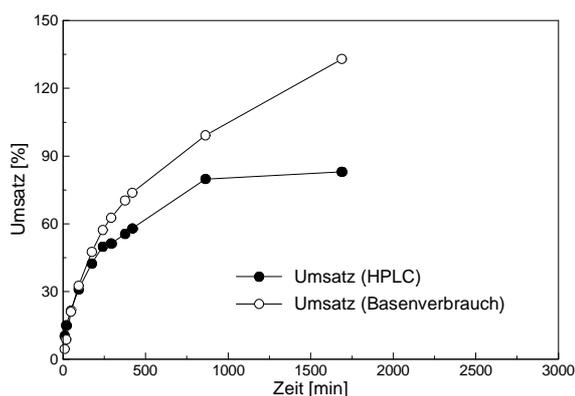


Abbildung 14.2.9: HPLC-chromatographisch und mittels des Basenverbrauches ermittelte Umsatz-Zeit-Verläufe für Pt/Escat 24 (1 g Katalysator = 50 mg Pt)

Bei Umsätzen zwischen ca. 10% bis ca. 50% ergab sich eine gute Korrelation der so bestimmten Umsatzgrade, da neben 2-KLG als Hauptnebenprodukte mit 5-KDG und Glykolat ebenfalls einbasige Säuren mit vergleichbarer Säurestärke gebildet werden. Bei höheren Umsätzen wurde stets ein überproportional hoher Basenverbrauch ermittelt, der auf die vermutliche Bildung von Dicarbonsäuren zurückzuführen ist, daraus ergeben sich auch die in den Abbildungen dargestellten aus dem Basenverbrauch errechneten "Umsätze" von über 100%⁸¹.

Bei niedrigen Umsätzen (< 15%) ist die Bestimmung der Aktivität und des Umsatzes aus dem Basenverbrauch vermutlich genauer, da sich bei kleinen Konzentrationsunterschieden mögliche Adsorptionseffekte sowie analytische Meßfehler besonders stark bemerkbar machen.

Abbildung 14.2.10 und Abbildung 14.2.11 zeigen die Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität vom Fortschritt bzw. Umsatz der Reaktion für Pt/PVP und Pt/Escat 24.

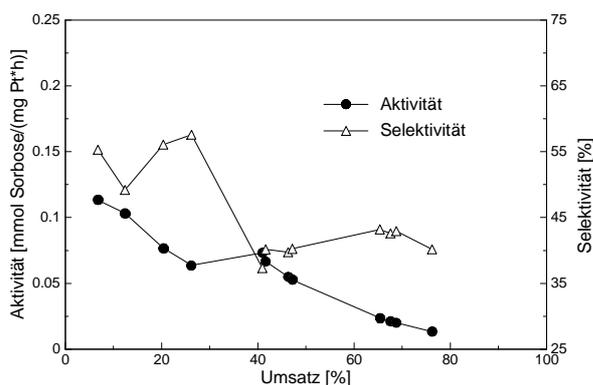


Abbildung 14.2.10: Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität vom Umsatz für Pt/PVP (50 mg Pt, Standardreaktionsbedingungen)

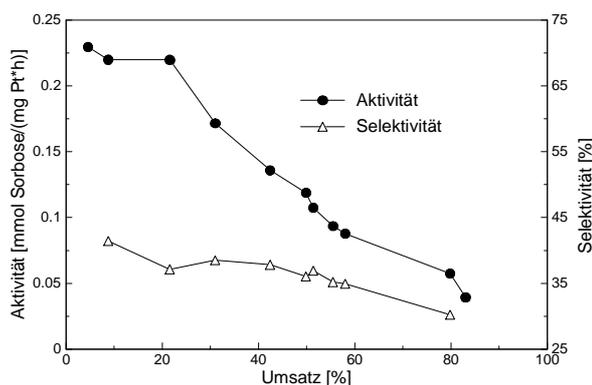


Abbildung 14.2.11: Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität vom Umsatz für Pt/Escat 24 (1 g Katalysator = 50 mg Pt, Standardreaktionsbedingungen)

Die Aktivitäts- und Selektivitätswerte stellen dabei Mittelwerte bis zum Erreichen des jeweiligen Umsatzes dar.

Dabei kommt es im Verlauf der Reaktion zu einem signifikanten Aktivitäts- und einem weniger starken Selektivitätsverlust, der auch an anderer Stelle beschrieben ist und der auf eine vermutliche Deaktivierung, Oxidation oder Selbstvergiftung bzw. Produktinhibierung des Katalystors hindeutet^{81, 83}. Grundsätzlich ist jedoch auch aufgrund der abnehmenden Produktkonzentration (Sorbose) bei einer (wahrscheinlich) positiven Reaktionsordnung mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen. Zur Klärung bzw. Differenzierung dieser Sachverhalte könnten entsprechende kinetische Untersuchungen mit variierten Anfangskonzentrationen sowie Versuche in Anwesenheit der Produkte durchgeführt werden.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist weiterhin, daß für den eingesetzten Pt/Escat 24-Katalysator an anderer Stelle bei gleichem Umsatz eine deutlich höhere Selektivität und eine geringere Aktivität angegeben ist^{82, 83} (Tabelle 14.2.2).

Die dabei verwendeten Versuchsbedingungen unterschieden sich von den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bedingungen vor allem durch eine nicht genau spezifizierte Limitierung des Oxidationsmittels, die zur Vermeidung einer zu starken Deaktivierung des Katalysators gewählt wurde. Dagegen wurde eine gute Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit der von den gleichen Autoren ermittelten Anfangsaktivität gefunden, die wie die eigenen Untersuchungen auch im kinetischen Regime, d. h. unter nicht-stofftransportlimitierten Bedingungen bezüglich des Sauerstoffeintrages ermittelt wurden.

Tabelle 14.2.2: Vergleich der in Abbildung 14.2.5 dargestellten Ergebnisse für Pt/Escat 24 mit Literaturwerten aus^{81, 82, 83}

Quelle, Reaktionsbedingungen	Aktivität [mmol Sorbose/(mg Pt*h)]	Selektivität [%]
diese Arbeit, Umsatz 30%, kinetisches Regime	0,2	33
aus ^{82, 83} , Umsatz 30%, (O ₂ -Limitierung)	0,053	71
aus ⁸¹ , Anfangsaktivität kinetisches Regime	0,216	nicht angegeben

Ob die hohen, in der Literatur angeführten Selektivitäten möglicherweise durch die entsprechenden längeren Reaktionszeiten verursacht wurden, läßt sich an dieser Stelle nicht abschließend beantworten.

Eine entsprechende O₂-Limitierung wirkte sich im Falle des diesbezüglich untersuchten Pt/PVP-Sols bis hin zu einer Konzentration von ca. 1 mg/l Gelöstsauerstoff jedoch nicht vorteilhaft auf die Aktivität und Selektivität der Reaktion aus (Abbildung 14.2.12). Die Reaktion wurde bei Sauerstoffsättigung, bei Luftsauerstoffsättigung sowie bei einer Luftsauerstoffsättigung zwischen 10 und 20% durchgeführt. In neuen Untersuchungen konnte in der Zwischenzeit jedoch bei noch stärkerer Limitierung und Gelöstsauerstoffkonzentrationen um 0,1-0,3 mg/l eine

Verringerung der Aktivität bei einem allerdings nur moderaten Anstieg der Selektivität sowohl für Pt/Escat 24 als auch für Pt/PVP gezeigt werden³³¹.

Für Pt/Escat 24 wird außerdem die Verwendung von Na_2CO_3 - anstelle von NaOH-Lösung zur Neutralisation der während der Reaktion gebildeten Hydroxid-Ionen vorgeschlagen. Dadurch soll die Bildung von störenden, polymeren Nebenprodukten vor allem bei hohen Umsätzen unterdrückt werden. Im Falle des Pt/PVP-Sols wirkte sich bis zu einem Umsatz von 30 % der Austausch der zur Neutralisation verwendeten Base jedoch nur marginal aus (Abbildung 14.2.13). Auch bei höheren Umsätzen unterschieden sich die unter Verwendung von NaOH- und Na_2CO_3 -Lösung ermittelten Aktivitäten und Selektivitäten nicht wesentlich.

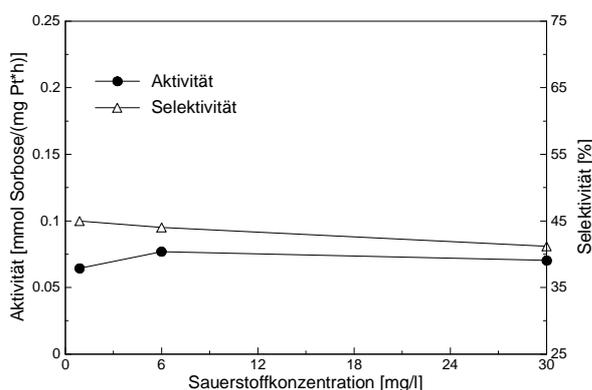


Abbildung 14.2.12: Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit von der Gelöstsauerstoffkonzentration (Pt/PVP, Umsatz 30%)

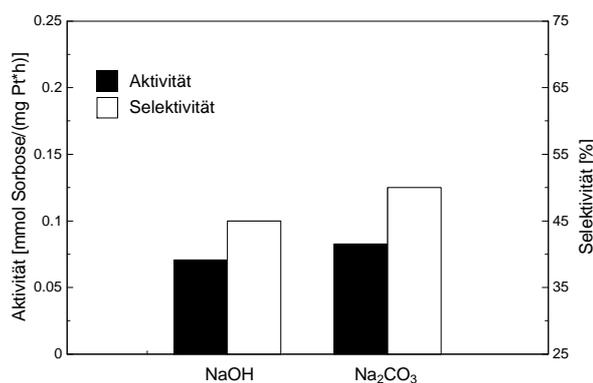


Abbildung 14.2.13: Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit vom eingesetzten Neutralisationsmittel (Pt/PVP, Umsatz 30%)

Der als stark selektivitätssteigernd und aktivitätsverringern beschriebene Effekt der Zugabe von HMTA konnte unter den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen mit Pt/PVP und Pt/C 4717 ebenfalls nur insofern nachvollzogen werden, als es nach der Zugabe zu dem beschriebenen Aktivitätsverlust kam, der erwünschte Anstieg der Selektivität blieb jedoch fast völlig aus³²³.

14.2.1 pH-Abhängigkeit der Sorboseoxidation

Wie in Abschnitt 13 beschrieben, wiesen insbesondere PVP-stabilisierte Pd-Sole bei der Nitritreduktion unter definierten Reaktionsbedingungen bei erhöhtem pH-Wert eine höhere Selektivität auf als ein diesbezüglich optimierter Pd/HL 1000-Trägerkatalysator.

Auch für die Sorboseoxidation ist eine starke pH-Abhängigkeit beschrieben, demnach nimmt mit steigendem pH-Wert die Sorboseaktivität zu, die Selektivität hingegen ab. Die Zunahme der Aktivität mit steigendem pH-Wert wird zum einen mit der Abnahme der Konzentration bestimmter freier, am Katalysator stark adsorbierender Carbonsäuren und zum anderen mit der basenkatalysierten Hydratation der Aldehyd-Gruppe der intermediär gebildeten Aldoketose Sorboson zum geminalen Diol begründet. Diese wird deutlich schneller oxidiert als die Aldehydverbindung⁸⁵.

Die mit steigendem pH-Wert abnehmende Selektivität ist vor allem auf die ebenfalls basenkatalysierte Zersetzung der 2-Keto-L-Gulonsäure zurückzuführen, die unter anderem zur Spaltung von C-C-Bindungen führt⁸⁵.

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität und Selektivität der Sorboseoxidation verschiedener polymerstabilisierter Sole sowie des Pt/Escat 24-Trägerkatalysators ist in Abbildung 14.2.14 bis Abbildung 14.2.17 dargestellt.

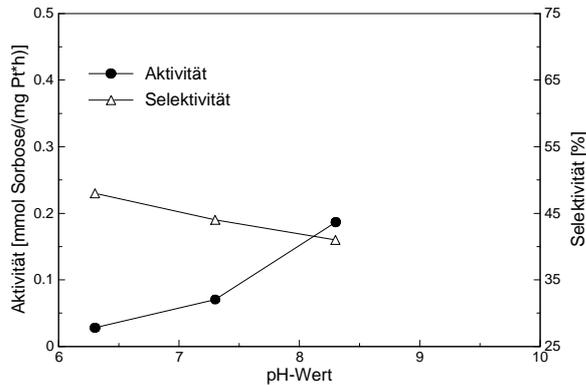


Abbildung 14.2.14: Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit vom pH-Wert für Pt/PVP (Umsatz: 30%)

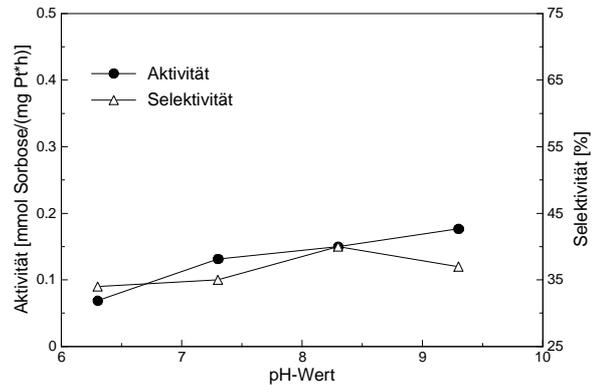


Abbildung 14.2.15: Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit vom pH-Wert für Pt/PEOZ (Umsatz: 30%)

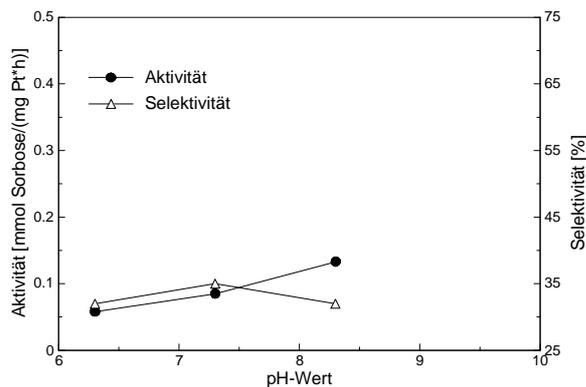


Abbildung 14.2.16: Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit vom pH-Wert für Pt/PAS (Umsatz: 30%)

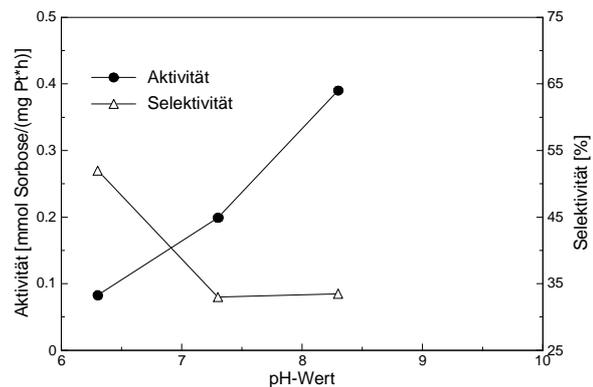


Abbildung 14.2.17: Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit vom pH-Wert für Pt/Escat 24 (Umsatz: 30%)

Für alle Sole sowie für den Katalysator konnte der erwartete Anstieg der Aktivität mit steigendem pH-Wert beobachtet werden, dies war für den Trägerkatalysator stärker ausgeprägt als für die Sole. Die Abhängigkeit der Selektivität war jedoch für die Sole und für den Trägerkatalysator deutlich weniger stark ausgeprägt als an anderer Stelle beschrieben⁸². Wie schon oben angeführt, konnten jedoch in diesen Untersuchungen mit dem Pt/Escat 24-Katalysator deutlich bessere Selektivitäten erzielt werden als im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Die nur geringe pH-Abhängigkeit der Selektivität z. B. des Pt/PVP-Sols ermöglicht grundsätzlich die Durchführung der Reaktion bei erhöhten pH-Werten, bei denen die Aktivität ebenfalls höher ist. Ob die Polymere bzw. die polymerstabilisierten Sole möglicherweise auch einen stabilisierenden Effekt auf die Reaktanden bzw. Produkte ausüben, ist nicht auszuschließen, aber auch nicht sehr wahrscheinlich.

14.2.2 Langzeitstabilität

Die Langzeitstabilität von zur Oxidation von Polyhydroxyverbindungen eingesetzten Edelmetallkatalysatoren in wässriger Lösung kann allgemein als problematisch bezeichnet werden (s. a. Abschnitt 4.4). Durch die Durchführung der Reaktion unter Limitierung des Oxidationsmittels wird an verschiedenen Stellen versucht, einer starken Oxidation der Katalysatoroberfläche entgegenzuwirken. Das teilweise Vorliegen des Metalls im oxidierten Zustand wird als notwendige Voraussetzung für die Ablösung des Metalls angesehen, die durch chelatisierend wirkende Reaktanden zudem beschleunigt wird.

Auch zur Sorboseoxidation eingesetzte Pt-Katalysatoren zeigten einen starken Metallverlust während der Reaktion und im Kontakt mit der Produktlösung^{82, 86}.

An einem Pt/Graphit-Modellkatalysatorsystem konnten zudem mittels AFM Veränderungen der Oberflächenmorphologie nachgewiesen werden⁸⁶.

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität von polymerstabilisierten Solen im Vergleich zu einem herkömmlichen Trägerkatalysator wurde ein Pt/PVP-Sol entsprechend **AV 10** auf SiO₂ XWP 500 (Fa. GRACE, Worms) geträgert und wiederholt zur Sorboseoxidation eingesetzt. Die Trägerung führte wie schon in Abschnitt 13.6 für Pd/PVP-Sole beschrieben zu einem Aktivitätsverlust, der durch weiterführende Optimierungen vermutlich minimiert werden kann (Abbildung 14.2.18).

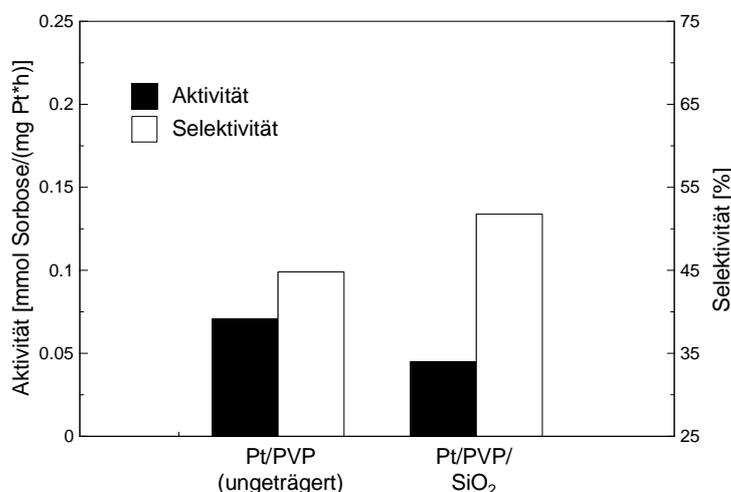


Abbildung 14.2.18: Einfluß der Trägerung von Pt/PVP auf SiO₂ (0,6%ige Beladung)

Zwischen den Versuchen wurde das geträgerte Sol aus der Reaktionslösung abgetrennt, mehrfach mit MeOH und warmem Wasser gewaschen, über Nacht bei ca. 70°C an der Luft getrocknet und erneut eingesetzt. Zum Vergleich wurde der Pt/Escaat 24-Trägerkatalysator unter den gleichen Versuchsbedingungen eingesetzt. Die Reaktionszeiten betragen zwischen 24 und 75 h, die dabei erzielten Umsätze lagen zwischen 50 und 90%.

Die Ergebnisse für einen Umsatz bis 30% sind für Pt/PVP/SiO₂ in Abbildung 14.2.19, für Pt/Escaat 24 in Abbildung 14.2.20 dargestellt.

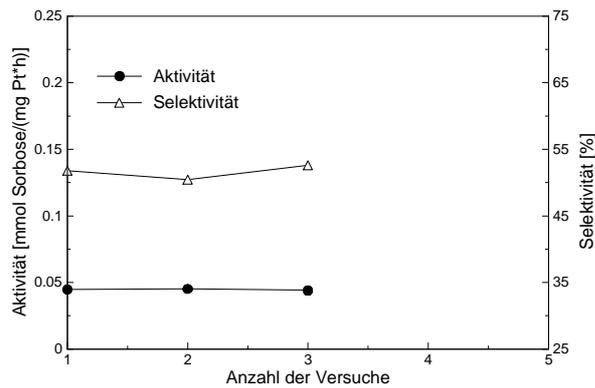


Abbildung 14.2.19: Aktivität und Selektivität von Pt/PVP/SiO₂ bei wiederholtem Einsatz (Umsatz: 30%)

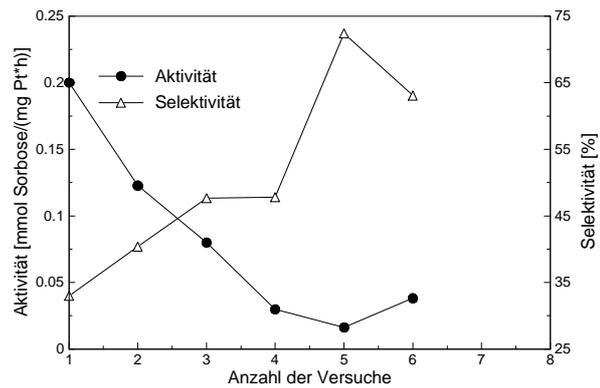


Abbildung 14.2.20: Aktivität und Selektivität von Pt/Escat 24 bei wiederholtem Einsatz (Umsatz: 30%)

Beim wiederholten Einsatz des Sols kam es nicht zu einem weiteren Verlust der Aktivität oder Selektivität, der Katalysator kann nach allerdings nur 3 Einsätzen als langzeitstabil bezeichnet werden. Dagegen ist für den Pt/Escat 24-Katalysator ein signifikanter und fortschreitender Aktivitätsverlust bei einem damit verbundenen Anstieg der Selektivität zu erkennen. Nach dem 4. Einsatz scheinen sich die Werte zu stabilisieren, die katalytischen Eigenschaften entsprechen zu diesem Zeitpunkt etwa den von BRÖNNIMANN angegebenen Werten⁸² (Abbildung 14.2.21). Diese Werte könnten somit eventuell auf die aufgrund der niedrigeren Aktivität bedingten längeren Reaktionszeiten zurückzuführen sein.

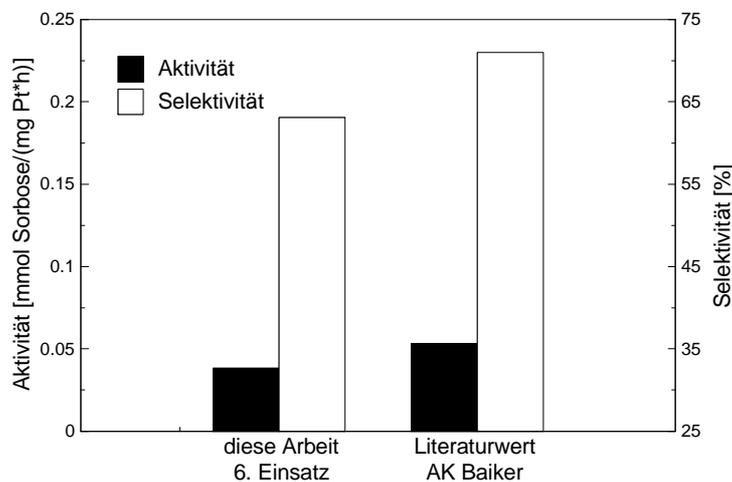


Abbildung 14.2.21: Aktivität und Selektivität von Pt/Escat 24 nach dem 6. Einsatz im Vergleich zu Literaturwerten^{82, 83} (30% Umsatz)

Die hohe Langzeitstabilität der polymerstabilisierten Sole ist vermutlich auf die starke Wechselwirkung des Metalls bzw. sich im Ablösungsprozeß befindlicher Metallionen zurückzuführen: Es ist anzunehmen, daß die Affinität zum Polymer größer ist als die zu in Lösung befindlichen, selbst chelatisierend wirkenden Reaktanden. Dagegen ist nicht zu erwarten, daß grundsätzliche Effekte, die bei der Oxidation von Alkoholen ablaufen (starke Chemisorption von Zwischenprodukten und Teiloxidation der

Metalle, s. a. Abschnitt 4.4) an den eingesetzten Solen nicht erfolgen (s. a. Abbildung 14.2.10 und Abbildung 14.2.11).

Im Sinne der in Abschnitt 4.4 angeführten Kausalkette setzt die vorteilhafte Verwendung der polymerstabilisierten Sole deshalb nicht bei einer Unterdrückung dieser im wesentlichen reversiblen Effekte, sondern bei einer Unterdrückung der irreversiblen Deaktivierung durch die Korrosion des Metalls an.

Weitere, im Anschluß an die vorliegende Arbeit durchgeführte Untersuchungen bestätigten die im Vergleich zum Trägerkatalysator Pt/Escat 24 verbesserte hohe Langzeitstabilität geträgerter Pt/PVP-Sole. Dabei stellte sich die Trägerung aus Aluminiumoxid HL 1000 anstelle von SiO₂ XWP 500 vermutlich deshalb als geeigneter heraus, weil es im Falle des SiO₂ zu einer teilweisen Auflösung des Trägermaterials kam³³¹. Dadurch kam es auch zu einer Ablösung der Sole. Dies ist jedoch ein gänzlich anderer Effekt als die korrosive Ablösung von Metallen, der durch eine entsprechende Optimierung der Trägerungsbedingungen bzw. des Trägermaterials sicherlich minimiert werden kann.

Im Falle eines auf HL 1000 geträgerten Pt/PVP-Sols konnte in der Zwischenzeit unter den in Abschnitt 9.2 angeführten Reaktionsbedingungen eine über 12 Einsätze fast unverändert gebliebene Aktivität von ca. 12 mM Sorbose/(mg Pt*h) ermittelt werden, die Selektivität betrug etwa 40%. Diese Werte beziehen sich auf einen Umsatz von 30%. Dagegen wurde für den Pt/Escat 24-Katalysator nach zwölfmaligem Einsatz eine Deaktivierung auf ca. 22% der ursprünglichen Aktivität festgestellt³³².

Die Durchführung der Reaktion ohne vorherige Aktivierung des geträgerten Pt/PVP-Sols mit Wasserstoff führte zu einem deutlichen Aktivitätsverlust, dies ist ein Hinweis darauf, daß eine entsprechende Oxidation des Edelmetalls wie für herkömmliche Katalysatoren beschrieben ebenfalls abläuft. Nach der Aktivierung konnte jedoch die ursprüngliche Aktivität wiederhergestellt werden.

Ab dem 13. Einsatz kam es jedoch auch im Falle des Pt/PVP-Sols zu einem Aktivitätsverlust. Dies war beim Pt/Escat 24-Trägerkatalysator mit einem Anstieg der Selektivität verbunden.

Die Bestimmung der Metallgehalte zeigte auch im Falle des Pt/PVPs einen Metallverlust, dieser war jedoch mit ca. 36% nach dem 14. Einsatz deutlich geringer als für Pt/Escat 24, bei dem sich bereits nach dem 7. Einsatz ca. 80% des Platins abgelöst hatten (aus³³³). Auch hier ist noch zu klären, ob es sich im Falle des geträgerten Pt/PVP-Sols tatsächlich um eine echte korrosive Ablösung von Metallkationen oder um ein Leaching der Sole handelt.

14.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur katalytischen Sorboseoxidation und Ausblick

Zur Untersuchung der katalytischen Sorboseoxidation wurden mono- und bimetallische Trägerkatalysatoren auf Platin-Basis präpariert und eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen orientierten sich weitgehend an in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen⁸². Dabei wiesen die mit verschiedenen Zweitmetallen promotierten Katalysatoren höhere Aktivitäten als ein entsprechend

hergestellter Pt-Katalysator auf. Die Selektivitäten unterschieden sich jedoch nur wenig. AAS-Untersuchungen zeigten jedoch eine zum Teil massive Ablösung der Promotoren. Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Pt-Trägerkatalysatoren war die Aktivität jedoch gering, auf eine weiterführende Optimierung der Herstellungsbedingungen wurde deshalb zunächst verzichtet.

Dagegen zeigten polymerstabilisierte Pt-Sole deutliche höhere Aktivitäten.

Im Vergleich zu zur Nitritreduktion eingesetzten Pd/Solen differierten die Pt-Sole in ihren chemisch-katalytischen Eigenschaften jedoch bei weitem nicht so stark, ein wie in Abschnitt 13 für die Nitritreduktion beschriebener Polymereffekt ist deshalb unwahrscheinlich.

Beim Vergleich mit von BRÖNNIMANN unter stofftransportlimitierten Bedingungen ermittelten Ergebnissen konnten trotz des Einsatzes des identischen Katalysators deutlich verschiedene Ergebnisse erzielt werden: Bei den eigenen Versuchen war die Aktivität durchweg höher, die Selektivität jedoch durchweg geringer. Der Grund hierfür konnte nicht abschließend ermittelt werden, die Stofftransportlimitierung erscheint als alleinige Ursache für die Diskrepanz jedoch unwahrscheinlich. Versuche zur Langzeitstabilität zeigten jedoch nach wiederholtem Einsatz des Katalysators, daß die beschriebenen hohen Selektivitäten im Bereich von ca. 70 % bei verminderter Aktivität durchaus auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit erreicht werden konnten.

Durch Trägerung eines Pt/PVP-Sols gelang es, einen Oxidationskatalysator herzustellen, der unter diesen Reaktionsbedingungen im Vergleich zu einem herkömmlichen Trägerkatalysator eine deutlich verbesserte Langzeitstabilität und beim wiederholten Einsatz eine nur geringe Veränderung der Aktivität und Selektivität aufwies. Als Grund dafür wird eine hohe Affinität der Polymermoleküle zu den Metallpartikeln angenommen, die eine korrosive Ablösung offenbar zu unterbinden vermag.

Daraus ergeben sich Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen. So steht neben einer Verbesserung der Selektivität durch die Optimierung der Herstellungsbedingungen für das Sol selbst auch eine Verbesserung der Trägerungsbedingungen im Vordergrund. Weitere Untersuchungen sollten der Aufklärung der Abweichung der eigenen Ergebnisse von Literaturwerten dienen.

Grundsätzlich ist es weiterhin sehr wahrscheinlich, daß sich das Konzept einer verbesserten Langzeitstabilität von polymerstabilisierten Solen auch auf andere Reaktionen wie in Abschnitt 4.4 angeführt übertragen läßt.

Für weitere Reaktionen ist ferner auch an den Einsatz von bimetallic Solen zu denken, die bei vergleichbarer Reduktibilität der Metalle recht einfach herzustellen sind. Die Modifikation von Edelmetallsolen mit Promotoren wie Bi und Pb im Zustand des freien, nicht-geträgerten Sols könnte sich jedoch als ähnlich anspruchsvoll wie schon die Herstellung von bimetallic Solen zur Nitratreduktion herausstellen.

15 Ausblick

Durch den Einsatz von in Hohlfaserdialysatormodulen immobilisierten Trägerkatalysatoren konnte die vorteilhafte Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel zur Nitratreduktion für einen modellhaften makroskopischen Katalysator demonstriert werden.

Nach der Abtrennung der Katalysatoren aus den Reaktoren konnten zudem Aktivitätsverluste nachgewiesen werden, die nicht auf einen signifikanten Metallverlust zurückzuführen waren. Zur weiteren Ursachenforschung sollten deshalb weitere Experimente durchgeführt werden, die Durchführung entsprechender Langzeituntersuchungen kann wiederum in dem sich im Rahmen dieser Arbeit bestens bewährten Hohlfaserdialysator-Schlaufenreaktor erfolgen.

In Zukunft sollten physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden wie TPR, TPD und Chemisorptionsmessungen eingesetzt werden, die in Verbindung mit den aus TEM-Untersuchungen ermittelten Partikelgrößen Informationen über mögliche morphologische Änderungen der Katalysatoroberfläche, ihrer Zusammensetzung oder über mögliche Vergiftungserscheinungen liefern können. Ein tieferes Verständnis des genauen Ablaufes der Reaktion und des Reaktionsmechanismus erscheint hinsichtlich einer weniger empirisch ausgerichteten weiteren Verbesserung der Herstellungsbedingungen ebenfalls wünschenswert. Auch die Empfindlichkeit der bisher eingesetzten Katalysatoren gegenüber anderen, in realen Wässern vorhandenen Inhaltsstoffen sollte dabei berücksichtigt werden.

Die Untersuchungen mit Wasserstoff als Reduktionsmittel zeigten, daß ein Einsatz makroskopischer Katalysatoren bei Einhaltung der Grenzwerte für Ammonium und Nitrit ohne eine weitere Verbesserung der Selektivität der Katalysatoren speziell bei höheren pH-Werten nur schwer möglich sein wird. Grundsätzlich besteht außerdem die Möglichkeit einer kontinuierlichen Prozeßführung im Slurry-Verfahren mit einer kontinuierlichen Abtrennung oder Rückhaltung des Pulverkatalysators z. B. durch cross-flow-Filtration. Erste Versuche zeigten dabei jedoch eine deutliche, vermutlich durch die mechanische Beanspruchung bedingte Metallablösung an den eingesetzten Katalysatoren.

Einen weiteren Ansatzpunkt stellt die sehr hohe Selektivität von zur Nitritreduktion eingesetzten Pd/PVP-Solen auch bei höheren pH-Werten dar. Diese Sole weisen bisher jedoch im Vergleich zu bereits vorhandenen Pd/Trägerkatalysatoren sowie zu anderen Solen eine vergleichsweise geringe Aktivität auf. Zudem gelang es noch nicht zufriedenstellend, entsprechende bimetallische Sole zur Nitratreduktion herzustellen. Weitere Untersuchungen sollten deshalb vor allem diese beiden Punkte berücksichtigen. Zur Untersuchung der Gesamtpartikelgrößen und der Polymerdichteverteilung können Untersuchungen mittels Querflußfraktionierung beitragen. Die Bestimmung der vom Polymer bedeckten Oberfläche sollte prinzipiell mit H_2/O_2 -Titration oder CO-Chemisorptionsmessungen in flüssiger Phase zu ermitteln sein.

Im Falle der Sorboseoxidation zeigte sich ein weiterer potentieller Vorteil der polymerstabilisierten Sole. Während es im Falle der Nitritreduktion an Pd-Solen zu einer die Aktivität und Selektivität beeinflussenden Wechselwirkung kam, wirkte sich diese im Fall der Sorboseoxidation vor allem vorteilhaft auf die Langzeitaktivität entsprechend geträgerter Sole aus.

Obwohl die absolut für diese Reaktion erreichten Ausbeuten vor allem aufgrund der geringen Selektivität (ca. 40-50%) noch zu gering sind, kann eine weitergehende Optimierung der Herstellungsbedingungen der Sole sowie der Reaktionsbedingungen gegebenenfalls zu einer Verbesserung dieses Umstandes beitragen. Zudem scheint dieses Konzept leicht auf andere Reaktionen übertragbar zu sein. Denkbar wäre deshalb auch der Einsatz dieser Sole für andere, in Abschnitt 4.4 angeführte Reaktionen. Ein anspruchsvoller Gegenstand weiterer Untersuchungen könnte dabei auch hier die Herstellung und der Einsatz von z. B. mit Bi promotierten Edelmetallsolen sein.

16 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

1-PrOH	1-Propanol
2,5-DKG	2,5-Diketo-D-Gluconsäure, 2,5-Diketo-D-Gluconat
2-KLG	2-Keto-L-Gulonsäure
2-PrOH	2-Propanol
5-KDG	5-Keto-D-Gluconsäure
AAS	Atomadsorptionsspektroskopie
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy (Atomkraftmikroskopie)
AG	Aktiengesellschaft
AK	Arbeitskreis
Aktiv.	Aktivität
AV	Arbeitsvorschrift
BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik
bpy	Bipyridin
BRD	Bundesrepublik Deutschland
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
C	Clearance-Rate
c	Konzentration
ca.	circa
c_{Be}	Blutkonzentration der zu entfernenden Substanzen am Dialysatorauslauf
c_{BO}	Blutkonzentration der zu entfernenden Substanzen am Dialysatoreinlauf
cm	Zentimeter (10^{-2} m)
CSR	Controlled Surface Reaction (kontrollierte Oberflächenreaktion)
d	Durchmesser
D_0	Diffusionskoeffizient [m^2/s]
DA-2-KLG	Diaceton-2-Keto-L-Gulonsäure, (-)-2,3:4,6-Di-O-isopropyliden-2-Keto-L-Gulonsäure
D_E	Effektiver Diffusionskoeffizient [m^2/s]
DEAE	O-2-Diethylaminoethyl-Gruppe
d_i	Durchmesser einer Partikelklasse
DM	Deutsche Mark
$d_{Oberfl.}$	oberflächengemittelter Partikeldurchmesser
$d_{Par.}$	mittlerer Partikeldurchmesser
DW	deionisiertes Wasser
E	elektrochemisches Potential

EDAX	Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EKNR	elektrokatalytische Nitrat/Nitrit-Reduktion
EKR	extrakapillarer Raum
EtOH	Ethanol
EU	Europäische Union
EXAFS	Extended x-ray Absorption Fine Structure Analysis (Röntgenadsorptions-Feinstrukturanalyse)
FIA	Fließ-Injektions-Analyse
g	Gramm (10^{-3} kg)
GC	Gas-Chromatography (Gas-Chromatographie)
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
h	hour (Stunde)
ha	Hektar (10000 m ²)
HFBR	Hollow Fiber Bioreactor
HMF	Hydroxymethylfurfural
HMTA	Hexamethyltetramin
HPLC	High-Performance-Liquid-Chromatography (Hochauflösende Flüssigkeitschromatographie)
Hrsg.	Herausgeber
HRTEM	High-Resolution TEM (hochauflösende TEM)
i. a.	im allgemeinen
IKR	intrakapillarer Raum
IWM	Incipient-Wetness-Methode (Methode der beginnenden Nässe)
kg	Kilogramm
KIK	kontinuierlich betriebener idealer Kessel
KNR	katalytische Nitrat/Nitrit-Reduktion
kV	Kilovolt (10^3 Volt)
l	Liter (10^{-3} m ³)
Lsg.	Lösung
LW	Leitungswasser (FAL-Brunnenwasser)
M	Molar, mol/l
m	Meter
max.	maximal, maximale
MeOH	Methanol
mg	Milligramm (10^{-6} kg)
min	Minute
ml	Milliliter (10^{-6} m ³)

mM	Millimol, millimolar (10^{-3} mol)
M_v	viskositätsmittleres Molekulargewicht, Viskositätsmittel
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht, Gewichtsmittel
NHE	Normalwasserstoffelektrode
n_i	Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser d_i
nm	Nanometer (10^{-9} m)
P	Porosität
p	Druck
P	chemisches Potential
P(AS-co-VP)	Poly(acrylsäure-co-vinylpyrrolidon)-Copolymer
P(VP-co-AS)	Poly(vinylpyrrolidon-co-acrylsäure)-Copolymer
P(VP-co-VAc)	Poly(vinylpyrrolidon-co-vinylacetat) -Copolymer
P(VP-co-VAL)	Poly(vinylpyrrolidon-co-vinylalkohol)-Copolymer
PAS	Poly(acrylsäure)
PC	Personal Computer
PDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
Pd_s	Palladium-Oberflächenatome
pK_B	Basendissoziationskonstante
pK_S	Säuredissoziationskonstante
ppm	parts per million
PVAL	Poly(vinylalkohol)
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)
Q_B	Flußrate Blutstrom
Q_D	Flußrate Dialysierflüssigkeit
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
s	Sekunden
s.	siehe
S.	Seite
s. a.	siehe auch
Selekt.	Selektivität
STM	Scanning Tunneling Microscopy/Microscope (Rastertunnelmikroskopie)
t	Zeit
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskop/Mikroskopie
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
u. a.	unter anderem
UPD	Underpotential Deposition (Unterpotentialabscheidung)
UV	Ultraviolett

vgl.	vergleiche
VIS	visible (sichtbar)
VT	Versuchstage
XPS	x-ray-Photoelectron-Spectroscopy (Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie)
XRD	x-ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
η	Katalysatorwirkungsgrad
σ	Dichte
Ω	Ohm
f	Thiele-Modul, 2. Damköhler-Zahl
μm	Mikrometer (10^{-6} m)
μS	Mikrosiemens (10^{-6} S, 1 Siemens = $1 \Omega^{-1}$)
t	Tortuositätsfaktor
®	eingetragenes Warenzeichen
$\bar{\omega}$	dynamische Viskosität

17 Chemikalien und Geräte

17.1 Verwendete Polymere und Chemikalien

verwendete Polymere

PVP K25 (M_w ca. 31000), K30 (M_w ca. 49000), K90 (M_w ca. 1250000)	Fa. Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Deisenhofen
PVAL (17-99), M_w ca. 77000	Fa. Beijing Chemical Industry Group, Peking, China
P(VP-co-VAc)-Copolymere, Handelsnamen Luviskol [®] 37E, 55E und 64P	Fa. PFV, Burgbernheim
PAS, M_w 25000, 60000, 170000 (Natriumsalze)	Fa. Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Deisenhofen
PDADMAC, M_w 113000 (40%ig in Wasser)	Fa. Stockhausen, Krefeld
PEOZ, M_w 50000	Fa. Aldrich, Sigma-Aldrich Chemie, Deisenhofen
P(VP-co-AS)-Copolymer, M_w 96000, 25% AS,	Fa. Aldrich, Sigma-Aldrich Chemie, Deisenhofen
PEI, 50% in H ₂ O, M_w 600000-1000000	Fa. Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Deisenhofen
PAAH (keine Molekulargewichtsangabe)	Fa. Sigma, Sigma-Aldrich Chemie, Deisenhofen
Formvar [®] 15/95E	Fa. Sigma, Sigma-Aldrich Chemie, Deisenhofen

weitere verwendete Chemikalien

PdCl ₂ , Pd(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ PtCl ₆ *nH ₂ O	Fa. Chempur, Karlsruhe
Methanol (HPLC-Grade), Ethanol (p.A.)	Fa. Roth, Karlsruhe
alle weiteren Chemikalien	Fa. Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Deisenhofen

verwendete Gase

H ₂ 5.0, N ₂ 5.0, He 5.0, O ₂ 5.0	Fa. Linde, Braunschweig
--	-------------------------

kommerzielle Katalysatoren

5%Pt/Al₂O₃, Escat 24 (Nr. 7004) sowie
5%Pt/Aktivkohle, Nr. 4717

Fa. Engelhardt Rome S.r.l, Rom, Italien

Trägermaterialien

Aluminiumoxid HL
Siliciumdioxid XWP 500 AMP, 35-
70 µm

Fa. Martinswerk, Berkheim/Erft

Fa. Grace, Worms

17.2 Verwendete Geräte

Katalysatorteststände

Glasreaktoren

Eigenbau

pH-stat-Anlagen (Titratoren)

Typ TitroLine alpha, Fa. Schott,
Hofheim/Taunus

Typ Titrino 719, Fa. Metrohm, Herisau,
Schweiz

Typ Titrino 718, Fa. Metrohm, Herisau,
Schweiz

Typ Dosimat 665 mit Impulsomat Typ
614 und pH-Meter Typ 691, Fa. Metrohm,
Herisau, Schweiz

pH-Elektroden

Typen U-402-S7 und U-455-S7, Fa.
Ingold, Steinbach

Typ Inlab 412, Fa. Mettler-Toledo,
Steinbach

Typ N 6480, Fa. Schott, Hofheim/Taunus

thermischer Massendurchflußregler

Typ F-201C-FA, Fa. Bronkhorst High
Tech, Ruurlo, Niederlande

Schwebekörperdurchflußregler

verschiedene Typen, Fa. Bailey-Fischer-
Porter, Göttingen

Kryostaten

Typen F25 und F34, Fa. Julabo,
Seelbach

Pumpen

Typ XX 8200230, Fa. Millipore, Eschborn
Typ 502 S, Fa. Watson-Marlow Ltd.,
Falmouth, Cornwall, England

Cellulosenitratfilter

Typ 11306-25-N, Porengröße 0,45 µm,
Fa. Sartorius, Göttingen

Sauerstoffmeßgerät für Teststand
Nitratreduktion

Typ Oxi 191 mit Sauerstoffelektrode Typ
190-1,5, Fa. WTW, Weilheim

Sauerstoffmeßgerät für Teststand
Sorbosoxidation

O₂-Meßdatenerfassungssystem Typ
InterLogOxi mit Sauerstoffelektrode Typ
TriOximatic 201, Fa. WTW, Weilheim

Magnetrührer

Typen Ikamag REO, RET basic und RCT
basic, Fa. IKA-Labortechnik, Staufen

Katalysatorpräparation

Glühofen

Typ M100, Fa. Heraeus Instruments,
Hanau

Trockenschrank

Typ UM 400, Fa. Memmert, Schwalbach

Mikroskope

Lichtmikroskop

Typ SV 8, Fa. Carl Zeiss, Oberkochen

Transmissionselektronenmikroskop

Typ EM 300, Fa. Philips, Hamburg

allgemeine Laborgeräte

Waagen

Typ BA 2100 S, Fa. Sartorius, Göttingen
Typen 510 und GS 3200, Fa. Kern,
Albstadt

Magnetrührer

Typen Ikamag REO, RET basic und RCT
basic, Fa. IKA-Labortechnik, Staufen

pH-Meter

Typ CG 714, Fa. Schott, Hofheim/Taunus

pH-Elektroden

Typen U-402-S7 und U-455-S7, Fa.
Ingold, Steinbach

Typ Inlab 412, Fa. Mettler-Toledo,
Steinbach

Typ N 6480, Fa. Schott, Hofheim/Taunus

Hohfaserdialysatormodule

FRESENIUS Typen F4, F5 HPS, F6
und F8

Fa. Fresenius Medical Care, Bad
Homburg

COBE Typen 100 HG, 200 HG, 400
HG und 500 HG

Fa. Hospal Medizintechnik, Nürnberg
Fa.Cobe Renal Care Inc., Heimstetten

18 Computerprogramm

18.1 Listing des Computerprogrammes

Zu der in Abschnitt 11.2.3 beschriebenen Modellierung der Konzentrationsprofile wurde das folgende, in der Programmiersprache C erstellte Computerprogramm verwendet.

```
/* Einbindung von Dateien und Bibliotheken*/

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <errno.h>
#include <string.h>
#include <stdlib.h>

/* Einbindung der Header Dateien */
#include "TC_01.h"

/* Globale Variablen */
int    formfaktor, anzaumschritte, maxsubs;
double maxlaenge, membranstaerke;
double wirkungsgrad;
double diffh2o[ARRAY_SIZE];
double beta[ARRAY_SIZE],bulk[ARRAY_SIZE],eingang[ARRAY_SIZE],stoech[ARRAY_SIZE];
double Eingangs_Konz[ARRAY_SIZE];
double Konstant_Konz[ARRAY_SIZE];
double Reaktorvolumen;
double Volumenstrom;
double reaktorkonz[ARRAY_SIZE];

/* Deklaration der Unterprogramme */
void    steuerdatei(void);
void    optimierung1 (void );
double vergleich (double k1[]);
double dgl (double aen, double diff, double y1, double radius);
double profil (double opti[]);
double reaktion (double konz[], double x);
double Einlauf(double Umsatz, double Eingangs_Konz);

/* Definition der Unterprogramme */
```

```
/* -----  
                Optimierung  
    Unterprogramm zur Optimierung (Minimierung) eines Funktionswertes  
    mit dem Simplex-Algorithmus  
    -----*/  
  
void optimierung1()  
{  
    FILE *anfangbedingungen_read;  
    FILE *fertig_write;  
    FILE *simplex_write;  
  
    char   hilf[20];  
    int    i,j,ih,ihi,ilo;  
    int    mp, np, ndim, mpts, iter, itmax;  
    int    write;  
    double alpha, betao, gamma, ftol, rtol, quadrat;  
    double ypr, ypr;  
    double matrix[ARRAY_SIZE+1][ARRAY_SIZE];  
    double yps[ARRAY_SIZE+1];  
    double pr[ARRAY_SIZE];  
    double pbar[ARRAY_SIZE];  
    double prr[ARRAY_SIZE];  
    double pbarz[ARRAY_SIZE], k[ARRAY_SIZE];  
  
    write = 1;  
  
    ndim = 3;  
    mpts = ndim + 1;  
    np = ndim;  
    mp = np+1;  
    iter = 0;  
    itmax = 100000;  
  
    alpha = 1;  
    betao = 0.8;  
    gamma = 0.8;  
  
    ftol = 8e-15;  
    quadrat = 0.0;  
  
    for (i = 0; i <= mp; i++)  
    {  
        for (j = 0; j <= np; j++)  
            matrix[i][j] = 0;  
    }  
  
    for (i = 0; i < ARRAY_SIZE+1; i++)  
    { yps[i] = 0; }  
  
    fertig_write = fopen(AUSGABE_01_WRITE,"wt");  
    if (fertig_write == NULL)  
    { printf("Datei: ausgabe_01.txt kann nicht geoeffnet werden \n"); }  
  
    simplex_write = fopen(SIMPLEX_01_WRITE,"wt");  
    if (simplex_write == NULL)  
    { printf("Datei: Simplex_01.txt kann nicht geoeffnet werden \n"); }
```

```
anfangbedingungen_read = fopen(ANFANGSBEDINGUNGEN_01_READ,"rt");
if (anfangbedingungen_read == NULL)
{ printf("Datei: Anfangsbedingungen_0n.txt kann nicht geoeffnet werden \n"); }

for (i = 1; i <= mp; i++)
{
for (j = 1; j<= np; j++)
{
fscanf (anfangbedingungen_read,"%s", hilf);
matrix[i][j] = atof (hilfe);
k[j]      = matrix[i][j];
}
}

quadrat = vergleich (k);
yps[i] = quadrat;
fprintf (simplex_write, "Quadrat: %f\n",quadrat);
}/* end: for */

fclose (anfangbedingungen_read);

Sprung1: ilo = 1;

if (yps[1] > yps[2])
{
ihi = 1;
inhi = 2;
}
else
{
ihi = 2;
inhi = 1;
}/* end: if (yps[1] > yps[2]) */

for (i= 2; i<= mpts; i++)
{
if (yps[i] < yps[ilo])
{ ilo = i; }

if (yps[i] > yps[ihi])
{ inhi = ihi;
ihi = i;
}
else
{
if (yps[i] > yps[inhi])
{
if (i != ihi)
{ inhi = i; }
}/* end: if (yps[i] > yps[inhi]) */

}/* end: if (yps[i] > yps[ihi]) */

}/* end: for */

rtol = fabs(yps[ihi] - yps[ilo]) / (fabs(yps[ihi]) + fabs(yps[ilo]));
fprintf (simplex_write, " Iteration: %d\t Quadrat: %e\n", iter, yps[ilo]);
fprintf (simplex_write, "Toleranz: %e\n", rtol);

if (rtol < ftol)
```

```
{ goto Sprung100; }

if (rtol < ftol)
{ goto Sprung100; }

if (iter == itmax)
{
  fprintf (simplex_write, "Zuviele Iterationen \n");
  goto Sprung100;
}

iter = iter + 1;

for (j = 1; j <= ndim; j++) pbar[j] = 0;

for (i = 1; i <= mpts; i++)
{
  if (i != ihi)
  {
    for (j = 1; j <= ndim; j++)
    { pbar[j] = pbar[j] + log(matrix[i][j]); }
  } /* end: if (i != ihi) */
} /* end: for */

for (j = 1; j <= ndim; j++)
{
  pbarz[j] = pbar[j] / ndim;
  pr[j]   = (1 + alpha) * pbarz[j] - alpha * log(matrix[ihi][j]);
  k[j]    = exp(pr[j]);
}

quadrat = vergleich (k);
ypr     = quadrat;

if (ypr <= yps[ilo])
{
  /* Vergroesserung */
  for (j = 1; j <= ndim; j++)
  {
    prr[j] = gamma * pr[j] + (1 - gamma) * pbarz[j];
    k[j] = exp(prr[j]);
  }

  fprintf (simplex_write, "Vergroessern \n");

  quadrat = vergleich (k);
  ypr     = quadrat;
}
```

```
if (ypr < yps[iho])
{
    fprintf (simplex_write, "Vergroesserung ist besser als das Minimum \n");

    for (j = 1; j <= ndim; j++)
    { matrix[iho][j] = exp(pr[j]); }

    yps[iho] = ypr;
}
else /* fuer: if (ypr < yps[iho]) */
{
    fprintf (simplex_write, "Vergroesserung ist schlechter als das Minimum \n");

    for (j = 1; j <= ndim; j++)
    { matrix[iho][j] = exp(pr[j]); }

    yps[iho] = ypr;

} /* end: if (ypr < yps[iho]) */
}
else /* fuer: if (ypr <= yps[iho]) */
{

if (ypr >= yps[ihi])
{
    if (ypr < yps[ihi])
    {
        fprintf (simplex_write, "Neuer Wert ist der zweitschlechteste \n");

        for (j = 1; j <= ndim; j++)
        { matrix[ihi][j] = exp(pr[j]); }

        yps[ihi] = ypr;
    } /* end: if (ypr < yps[ihi]) */

    for (j = 1; j <= ndim; j++)
    {
        prr[j] = betao * log(matrix[ihi][j]) + (1 - betao) * pbarz[j];
        k[j] = exp(prr[j]);
    }

    fprintf (simplex_write, "Verkleinern, da der neue Wert am schlechtesten ist \n");

    quadrat = vergleich (k);
    ypr = quadrat;

    if (ypr < yps[ihi])
    {
        fprintf (simplex_write, "Verkleinerung war von Vorteil \n");
    }
}
```

```

for (j = 1; j <= ndim; j++)
{ matrix[ihi][j] = exp(prr[j]); }

yps[ihi] = ypr;
}
else /* if (ypr < yps[ihi]) */
{
    fprintf (simplex_write, "Sonderweg \n");

    for (i = 1; i <= mpts; i++)
    {
        if (i != ilo)
        {
            for (j = 1; j <= ndim; j++)
            {
                pr[j] = (1.0-0.5) * log(matrix[ilo][j]);
                pr[j] = 0.5 * log(matrix[i][j]) + pr[j];
                matrix[i][j] = exp(pr[j]);
                k[j] = exp(pr[j]);
            }

            quadrat = vergleich (k);
            yps[i] = quadrat;

        } /*end: if (i != ilo) */
    } /* end: for*/

} /* end: if (ypr < yps[ihi]) */

}
else /* fuer: if (ypr >= yps[inhi]) */
{

    for (j = 1; j <= ndim; j++)
    { matrix[ihi][j] = exp(pr[j]); }

    yps[ihi] = ypr;
    fprintf (simplex_write, "Mittelfeld \n");

} /* end: if (ypr >= yps[inhi]) */

} /* end: if (ypr <= yps[ilo]) */

goto Sprung1;
Sprung100: fprintf (simplex_write, "Ende \n");

write = 1;

for (i = 1; i <= ndim; i++)
{
    k[i] = matrix[ilo][i];
    fprintf (fertig_write, "%2.5e\t", k[i]);
}

fprintf(fertig_write, "geringste Abweichung %2.4e\n", yps[ilo]);
fclose(fertig_write);

quadrat = vergleich (k);
fprintf (simplex_write, "Geringste Abweichung: %f\n Wert", yps[ilo]);

```

```
return;

} /* end: func:optimierung1() */

/*-----
          Vergleich
-----*/
double vergleich (double k1[])
{
double quaabweichung;
quaabweichung = profil(k1);
return (quaabweichung);
} /* end: func: vergleich() */

/* -----
          Profil
-----*/

double profil (double opti[])
{
FILE *ausgabe_02_write;
int i, schritte;
int write = 1;
double h, v1;

double r[ARRAY_SIZE], reff[ARRAY_SIZE];

double x;
double y[ARRAY_SIZE], y1[ARRAY_SIZE], y2[ARRAY_SIZE];
double yalt[ARRAY_SIZE], y1alt[ARRAY_SIZE];

double aen[ARRAY_SIZE];
double l[5][ARRAY_SIZE];

double abweichung;
double umsatz;
double diffusionskoe[ARRAY_SIZE];

write = 1;
```

```
if (write)
{
  ausgabe_02_write = fopen(AUSGABE_02_WRITE,"wt");
  if (ausgabe_02_write == NULL)
  { printf("Datei: Ausgabe_02.txt kann nicht geoeffnet werden \n"); }
}
```

```
schritte = anzaumschritte;
```

```
h = maxlaenge / schritte;
```

```
x = 0;
```

```
/* wirkungsgrad = 0.0; */
/* v1 = 0.0; */
```

```
for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
  reff[i] = 0;
  r[i] = 0;
  y[i] = opti[i];
  y1[i] = 0;
}
```

```
diffusionskoe[1] = diffh2o[1];
diffusionskoe[2] = diffh2o[2];
diffusionskoe[3] = diffh2o[3];
```

```
if (write)
{
  fprintf (ausgabe_02_write, "%ft", x);
```

```
for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{ fprintf (ausgabe_02_write,"%2.5e\t", y[i]);}
  fprintf (ausgabe_02_write, "\n");
}
```

```
while (x < maxlaenge - 1e-15)
{
  if ((x+h) > maxlaenge)
  { h=maxlaenge-x; }
```

```
umsatz = reaktion (y,x);
```

```
for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
  aen[i] = umsatz * stoech[i];
  reff[i] = h * x * 2 * 3.14 * aen[i] * 1.0;
}
```

```
/* 1. Stuetzstelle */
```

```
umsatz = reaktion (y,x);
```

```

for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
  aen[i] = umsatz * stoech[i];
  reff[i] = h * x * 2 * 3.14 * aen[i] * 1.0;
}

for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
  y2[i] = dgl( aen[i], diffusionskoe[i], y1[i], x );
  l[1][i] = h * y2[i];
  yalt[i] = y[i];
  y1alt[i] = y1[i];
  y[i] = yalt[i] + h / 2 * y1alt[i] + h * h / 8 * y2[i];
  y1[i] = y1alt[i] + l[1][i] / 2;
}

x = x + h / 2;

```

/* 2. Stuetzstelle */

```

umsatz = reaktion (y,x);

for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
  aen[i] = umsatz * stoech[i];
  reff[i] = h * x * 2 * 3.14 * aen[i] * 1.0;
}

for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
  y2[i] = dgl( aen[i], diffusionskoe[i], y1[i], x );
  l[2][i] = h * y2[i];
  y[i] = yalt[i] + h / 2 * y1alt[i] + h * h / 8 * y2[i];
  y1[i] = y1alt[i] + l[2][i] / 2;
}

```

/* 3. Stuetzstelle */

```

umsatz = reaktion (y,x);

for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
  aen[i] = umsatz * stoech[i];
  reff[i] = h * x * 2 * 3.14 * aen[i] * 1.0;
}

for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
  y2[i] = dgl( aen[i], diffusionskoe[i], y1[i], x );
  l[3][i] = h * y2[i];
  y[i] = yalt[i] + h * y1alt[i] + h / 2 * l[3][i];
  y1[i] = y1alt[i] + l[3][i];
}

```

x=x + h / 2;

/* 4. Stuetzstelle */

```

umsatz = reaktion (y,x);

```

```

for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
    aen[i] = umsatz * stoech[i];
    reff[i] = h * x * 2 * 3.14 * aen[i] * 1.0;
}

for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
    y2[i] = dgl(aen[i], diffusionskoe[i], y1[i], x);
    l[4][i] = h * y2[i];
}

/* Runge Kutta Verfahren fuer dgl. 2. Ordnung */

for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
{
    y[i] = yalt[i] + h * y1alt[i] + h / 6.0 * (l[1][i] + l[2][i] + l[3][i]);
    y1[i] = y1alt[i] + 1.0 / 6.0 * (1.0 * l[1][i] + 2.0 * l[2][i] + 2.0 * l[3][i] + 1.0 * l[4][i]);
    r[i] = r[i] - reff[i];
}

if (write)
{
    fprintf (ausgabe_02_write, "%ft", x);

    for (i = 1; i <= maxsubs; i++)
    { fprintf (ausgabe_02_write, "%2.5e\t", y[i]); }

    fprintf (ausgabe_02_write, "\n");
}

} // ende: while (x < maxlaenge - 1e-15)

/*Ende der Berechnung des inneren Profils */

abweichung = 0.0;

bulk[1] = Einlauf( r[1], Eingang_Konz[1] );

abweichung = abweichung+1e7*(bulk[1]-reaktorkonz[1])*(bulk[1]-reaktorkonz[1])/(bulk[1]*bulk[1]);
abweichung = abweichung+1e8*(bulk[1]-y[1])*(bulk[1]-y[1])/(bulk[1]*bulk[1]);

bulk[2] = Konstant_Konz[2];
abweichung = abweichung+8e3*(bulk[2]-y[2])*(bulk[2]-y[2])/(Konstant_Konz[2]*Konstant_Konz[2]);

bulk[3] = Konstant_Konz[3];
abweichung = abweichung+1e3*(bulk[3]-y[3])*(bulk[3]-y[3])/(Konstant_Konz[3]*Konstant_Konz[3]);

fclose(ausgabe_02_write);

return (abweichung);

} /* end: funk: profil () */

```

```
/* -----  
                Reaktion  
-----*/  
  
double reaktion (double konz[], double x)  
  
{  
  double aen;  
  double k, vmax;  
  double pH;  
  double a;  
  
  vmax = (3000 / (0.047 * 0.7)) / (100);  
  
  if (konz[3] > 0.0)  
  { pH = -log10(1e-14/(konz[3]/1000)); }  
  else  
  { pH = 1e-6; }  
  
  if (pH <= 8.0)  
  { k = exp((-0.0935 * pH-0.1811) * log(10.0)); }  
  
  if (pH > 8.0)  
  { k = exp((-1.0536 * pH+7.4144) * log(10.0)); }  
  
  a = (0.0133*pH*pH*pH) - (0.2074*pH*pH) + (0.8683*pH)-0.2279;  
  
  if(pH > 11.0)  
  { a = 1.1; }  
  
  if (konz[1] <= 0.0)  
  { konz[1] = 1e-12; }  
  
  aen = vmax * k * pow((konz[1] * 46.0),a) / (46.0 * 60.0);  
  
  if (x >= maxlaenge - membranstaerke)  
  { aen = 0.0; }  
  
  return (aen);  
  
} /* end: funk: reaktion () */
```

```
/* -----  
                        dgl  
-----*/
```

```
double dgl (double aen, double diff, double y1, double x)
```

```
{  
  double ableitung2;  
  
  if (x > 0)  
  { ableitung2 = (aen / diff - formfaktor / x * y1); }  
  
  else  
  { ableitung2 = 0.0;}  
  
  return (ableitung2);  
} /* end: func: dgl () */
```

```
/* -----  
                        Einlauf  
-----*/
```

```
double Einlauf (double Aktivitaet, double Ein_Konz)
```

```
{  
  double Reaktor_Konz;  
  
  Reaktor_Konz = (Ein_Konz * Volumenstrom + Aktivitaet * 1195.0) / Volumenstrom;  
  
  return (Reaktor_Konz);  
} /* end: func: Einlauf () */
```

```
/*-----  
                steuerdatei  
Einlesen der Parameter der Steuerdatei  
-----*/  
  
void steuerdatei()  
{  
    FILE *steuerdatei_read;  
    int    intvar, i;  
    double doublevar;  
    char   hilf[20];  
  
    /* Steuerdatei einlesen */  
  
    steuerdatei_read = fopen(STEUERDATEI_01_READ,"rt");  
    if (steuerdatei_read == NULL)  
    { printf("Steuerdatei kann nicht geoeffnet werden \n");}  
  
    fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
    intvar = atoi (hilf);  
    maxsubs = intvar;  
  
    fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
    intvar = atoi (hilf);  
    formfaktor = intvar;  
  
    fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
    doublevar = atof (hilf);  
    maxlaenge = doublevar;  
  
    fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
    intvar = atoi (hilf);  
    anzaumschritte = intvar;  
  
    fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
    doublevar = atof (hilf);  
    membranstaerke = doublevar;  
  
    fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
    doublevar = atof (hilf);  
    Reaktorvolumen = doublevar;  
  
    fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
    doublevar = atof (hilf);  
    Volumenstrom = doublevar;  
  
    for (i = 1; i <= maxsubs; i++)  
    {  
        fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
        doublevar = atof (hilf);  
        diffh2o[i] = doublevar;  
  
        fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
        doublevar = atof (hilf);  
        stoech[i] = doublevar;  
  
        fscanf (steuerdatei_read,"%s", hilf);  
        doublevar = atof (hilf);  
        Eingangs_Konz[i] = doublevar;  
    }  
}
```

```
fscanf (steuerdatei_read, "%s", hilf);
doublevar = atof (hilfe);
Konstant_Konz[i] = doublevar;

fscanf (steuerdatei_read, "%s", hilf);
doublevar = atof (hilfe);
reaktorkonz[i] = doublevar;

}

fclose (steuerdatei_read);

} /* end: funk steuerdatei() */

/* -----
           Hauptprogramm
-----*/

/* Hauptprogramm */

main()

{

steuerdatei ();
optimierung1();

return 0;

}
```

```
/* Header Datei: TC_01.h */
/* #include "TC_01.h" */

/* Definition der Array Parameter */

#define ARRAY_SIZE          5          /* size der benutzten Arrays */
#define K_ARRAY_SIZE        5          /* size des Array k[] in profil() */

/* Definition der Ein- / und Ausgabepfade */

#define STEUERDATEI_01_READ          "C:\\TC_01\\Input_Files\\Steuerdatei_01.txt"
#define ANFANGSBEDINGUNGEN_01_READ "C:\\TC_01\\Input_Files\\Anfangsbedingungen_01.txt"

#define AUSGABE_01_WRITE          "C:\\TC_01\\Output_Files\\ausgabe_01.txt"
#define AUSGABE_02_WRITE          "C:\\TC_01\\Output_Files\\ausgabe_02.txt"
#define SIMPLEX_01_WRITE          "C:\\TC_01\\Output_Files\\simplex_01.txt"
```

18.2 Steuer- und Anfangswertdateien

Tabelle 18.2.1: Beschreibung der Steuerdatei zum Einlesen der zur Modellierung benötigten Rohdaten (Beispieldaten für pH 5, s. a. Abbildung 11.2.9)

Nr.	Bezeichnung	Beschreibung	Einheit	Wert
1	maxsubs	Anzahl der zu berücksichtigten Substanzen	-	3
2	formfaktor	Formfaktor in Bilanzgleichung	-	1
3	maxlaenge	Radius	m	120e-6
4	anzraumschritte	Anzahl der Diskreditierungspunkte	-	120
5	membranstaerke	Dicke der Membran	m	20e-6
6	Reaktorvolumen	Volumen der Reaktionslösung	m ³	500e-6
7	Volumenstrom	Flußrate	m ³ /s	0.4e-6
8	diffh2o[1]	D_E für Nitrit	m ² /s	0.21e-9
9	stoech[1]	stöchiometrischer Faktor für Nitrit	-	1
10	Eingangs_Konz[1]	Nitritkonzentration im Einlauf	mol/m ³	2.1739
11	Konstant_Konz[1]	Nitritkonzentration im Ablauf	mol/m ³	1.177
12	reaktorkonz[1]	Nitritkonzentration im Ablauf	mol/m ³	1.177
13	diffh2o[2]	D_E für Wasserstoff	m ² /s	0.87e-9
14	stoech[2]	stöchiometrischer Faktor für Wasserstoff	-	1.5
15	Eingangs_Konz[2]	Wasserstoffkonzentration im Ablauf	mol/m ³	0.85
16	Konstant_Konz[2]	Wasserstoffkonzentration im Einlauf	mol/m ³	0.85
17	reaktorkonz[2]	Wasserstoffkonzentration im Ablauf	mol/m ³	0.85
18	diffh2o[3]	D_E für Hydroxid-Ionen	m ² /s	0.28e-9
19	stoech[3]	stöchiometrischer Faktor für Hydroxid	-	-1
20	Eingangs_Konz[3]	Hydroxid-Ionenkonzentration im Einlauf	mol/m ³	1.0e-6
21	Konstant_Konz[3]	Hydroxid-Ionenkonzentration im Ablauf	mol/m ³	1.0e-6
22	reaktorkonz[3]	Hydroxid-Ionenkonzentration im Ablauf	mol/m ³	1.0e-6

Tabelle 18.2.2: Steuerwertetabelle zu den Abschnitt 11.2.3 angeführten Modellierungen

Nr.	Bezeichnung	Einheit	pH 4	pH 4,5	pH 5	pH 6
1	maxsubs	-	3.0	3.0	3	3.0
2	formfaktor	-	1.0	1.0	1	1.0
3	maxlaenge	m	120e-6	120e-6	120e-6	120e-6
4	anzraumschritte	-	120	120	120	120
5	membranstaeerke	m	20e-6	20e-6	20e-6	20e-6
6	Reaktorvolumen	m ³	500e-6	500e-6	500e-6	500e-6
7	Volumenstrom	m ³ /s	0.4e-6	0.4e-6	0.4e-6	0.4e-6
8	diffh2o[1]	m ² /s	0.21e-9	0.21e-9	0.21e-9	0.21e-9
9	stoech[1]	-	1	1	1	1
10	Eingangs_Konz[1]	mol/m ³	2.1739	2.1739	2.1739	2.1739
11	Konstant_Konz[1]	mol/m ³	0.4891	1.035	1.177	1.28565
12	reaktorkonz[1]	mol/m³	0.4891	1.035	1.177	1.28565
13	diffh2o[2]	m ² /s	0.87e-9	0.87e-9	0.87e-9	0.87e-9
14	stoech[2]	-	1.5	1.5	1.5	1.5
15	Eingangs_Konz[2]	mol/m ³	0.85	0.85	0.85	0.85
16	Konstant_Konz[2]	mol/m ³	0.85	0.85	0.85	0.85
17	reaktorkonz[2]	mol/m ³	0.85	0.85	0.85	0.85
18	diffh2o[3]	m ² /s	0.28e-9	0.28e-9	0.28e-9	0.28e-9
19	stoech[3]	-	-1	-1	-1	-1
20	Eingangs_Konz[3]	mol/m ³	1.0e-7	1.0e-6.5	1.0e-6	1.0e-5
21	Konstant_Konz[3]	mol/m ³	1.0e-7	1.0e-6.5	1.0e-6	1.0e-5
22	reaktorkonz[3]	mol/m ³	1.0e-7	1.0e-6.5	1.0e-6	1.0e-5

Tabelle 18.2.3: Beschreibung einer Anfangswertdatei (Beispieldaten für pH 5, s. a. Abbildung 11.2.9)

Nr.	Bezeichnung	Beschreibung	Konzentration [mol/m ³]
1	y[1]	1. geschätzte Konzentration (Nitrit)	0.9
2	y[2]	1. geschätzte Konzentration (Wasserstoff)	0.76
3	y[3]	1. geschätzte Konzentration (Hydroxid)	1.5e-1
4	y[1]	2. geschätzte Konzentration (Nitrit)	0.1
5	y[2]	2. geschätzte Konzentration (Wasserstoff)	0.82
6	y[3]	2. geschätzte Konzentration (Hydroxid)	0.5e-2
7	y[1]	3. geschätzte Konzentration (Nitrit)	0.8
8	y[2]	3. geschätzte Konzentration (Wasserstoff)	0.88
9	y[3]	3. geschätzte Konzentration (Hydroxid)	0.4e-1
10	y[1]	4. geschätzte Konzentration (Nitrit)	0.82
11	y[2]	4. geschätzte Konzentration (Wasserstoff)	0.8
12	y[3]	4. geschätzte Konzentration (Hydroxid)	2e-2

19 Danksagung

Meinem Mentor Herrn Prof. Dr. K.-D. Vorlop danke ich für die Überlassung des Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen, seine stete Diskussionsbereitschaft und die vielfältigen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. K. Buchholz möchte ich für die Übernahme des Korreferates danken.

Frau Dipl.-Chem E. Capan, Frau cand. chem. A. Duderstadt, Herrn cand.-Ing. (FH) K. Niebuhr, Frau Dipl.-Ing. (FH) P. Reiner, Herrn Dipl.-Ing. (FH) M. Schnabel und Herrn Dipl.-Ing. (FH) M. Schröder möchte ich für ihre engagierte Mitarbeit danken, die viel zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen hat.

Ferner gilt mein Dank meinen Kollegen Herrn Dipl.-Chem. J. Daum und Herrn Dr. U. Prübe für die enge und effektive Zusammenarbeit sowie die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen.

Auch den anderen Mitarbeitern des Institutes für Technologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Im einzelnen möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. M. Kröger und Frau Dipl.-Chem. V. Morawsky bedanken.

Herrn Dipl.-Biotechnol. A. Bettin und Herrn Dipl.-Ing. K.-G. Hähnlein danke ich für die Hilfe bei der Erstellung des Computerprogramms.

Bei den Kooperationspartnern im BMBF-Verbundprojekt "Wasseraufbereitung mittels Metall-Trägerkatalysatoren" Herrn Dr. H. Berndt, Herrn Dipl.-Ing. F. Fergg, Herrn Prof. Dr. F. Keil, Herrn Prof. Dr. B. Lücke und Frau Dipl.-Chem. I. Mönlich möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die stete Diskussionsbereitschaft bedanken. Herrn Lücke und Herrn Berndt danke ich weiterhin für die Möglichkeit eines Gastaufenthaltes in ihren Laboratorien. Frau Mönlich danke ich für die Durchführung der CO-Chemisorptionsmessungen.

Herrn Prof. Dr. W.-M. Kulicke und Herrn Dr. S. Bartsch danke ich für die Zusammenarbeit bei der Durchführung von Messungen zur Querflußfraktionierung von Metallsolen.

Der Solvay Deutschland danke ich für die Durchführung der AAS-Messungen.

Meiner Freundin Frau Dipl.-Biol. K. Waurich danke für die Durchführung der TEM-Untersuchungen.

Bei Kathrin und bei meinen Eltern möchte ich mich außerdem für ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre weitreichende Unterstützung bedanken.

20 Lebenslauf

Personalien

Name	Marc Sascha Hähnlein
Geburtsdatum und –ort	09.04.1970 in Braunschweig
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schul Ausbildung

1976 - 1980	Grundschule Geitelplatz, Wolfenbüttel
1980 - 1982	Orientierungsstufe Cranachstraße, Wolfenbüttel
1982 - 1989	Gymnasium im Schloß, Wolfenbüttel Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

10/1989 - 03/1995	Studium der Chemie (Diplom) an der TU Braunschweig
03/1994	Abschluß der Diplomprüfungen
05/1994 - 03/1995	Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie, TU Braunschweig und am Institut für Technologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig, mit dem Titel „Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren zur katalytischen Nitratreduktion und Untersuchung der Nitritfreisetzung“
03/1995	Abschluß des Chemiestudiums

Dissertation

06/1995 - 12/1995	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für mechanische Verfahrenstechnik, TU Braunschweig
01/1996 - 08/1998	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Technische Chemie, TU Braunschweig

Berufliche Tätigkeit

02/1999 - 06/1999	Systemingenieur für Beratungs- und Schulungstätigkeiten, Fa. ExperTeach GmbH, Dietzenbach
-------------------	---

Braunschweig, im Oktober 1999

Liste von Veröffentlichungen allgemeiner Art:

Publikationen:

- Hähnlein, M., Prüße, U., Hörold, S., Vorlop, K.-D.; *Selektivitätsverbesserung des katalytischen Nitratbaus durch Verwendung von Katalysatormischungen aus nitratreduzierenden PdCu/Al₂O₃- und nitritreduzierenden Pd/Al₂O₃-Katalysatoren*, Chem.-Ing.-Tech. 69 Nr. 1+2 (1997), S. 90

Tagungsbeiträge:

- Prüße, U., Hähnlein, M., Kröger, M., Vorlop, K.-D.; *Ameisensäure als alternatives Reduktionsmittel für die katalytische Nitratentfernung aus Wässern*, Poster, Dechema-Jahrestagung '96, Wiesbaden (1996)
- Hähnlein, M., Prüße, U., Vorlop, K.-D.; *Increase in selectivity of catalytic nitrate reduction by using a mixed bed of nitrate and nitrite reducing catalysts*, (Poster), 11th International Congress on Catalysis, Baltimore, Maryland, USA (1996)
- Prüße, U., Hähnlein, M., Hörold, S., Vorlop, K.-D.; *Nitrate/nitrite removal from drinking water by reduction with bimetallic catalysts and hydrogen or formic acid*, (Poster), 11th International Congress on Catalysis, Baltimore, Maryland, USA (1996)
- Prüße, U., Hähnlein, M., Daum, J., Vorlop, K.-D.; *Katalytische Nitratentfernung aus Wässern*, Poster, Achema '97, Frankfurt/Main (1997)

21 Literaturverzeichnis

- ¹ UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.); Daten zur Umwelt 1992/93, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1994)
- ² KATALYSE e. V.; Institut für angewandte Umweltforschung (Hrsg.); Das Umweltlexikon, Verlag Kiepenhauer & Witsch, Köln (1993)
- ³ FELLEBERG, G.; Chemie der Umweltbelastung, Teubner Studienbücher Chemie, 2. Auflage, Stuttgart (1992)
- ⁴ HÖROLD, S.; Herstellung, Charakterisierung und Einsatz von Edelmetallkatalysatoren zur Nitrat- und Nitritentfernung in der Trinkwasseraufbereitung; Dissertation, TU Braunschweig (1994)
- ⁵ LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (Hrsg.); Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Nitrat (1995)
- ⁶ UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.); Stoffliche Belastung der Grundwässer durch die Landwirtschaft und Maßnahmen zu ihrer Verringerung, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1994)
- ⁷ ANONYM; Umweltbelastungen aus der Landwirtschaft, gwf-Wasser/Abwasser, 135 Nr. 8 (1994), S. 485
- ⁸ SOEDER, C.J.; Nitrat im Grundwasser, Skript zum Seminar "Nitratelimination in der Trinkwasseraufbereitung", Technische Akademie Wuppertal (1989)
- ⁹ ROHMANN, U., SONTHEIMER, H.; Nitrat im Grundwasser, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (1985)
- ¹⁰ AURAND, K., HESSELBARTH, U., LANGE-ASSCHENFELDT, H., STEUER, H. (Hrsg.); Die Trinkwasserverordnung, Erich Schmidt Verlag, 3. Auflage, Berlin (1991)
- ¹¹ RAT DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFT, Ratsrichtlinie 80/788 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (1980)
- ¹² VORLOP, K.-D.; Entwicklung von Verfahren zum bio- und edelmetallkatalytischen Abbau von Nitrat und Nitrit im Trinkwasser, Habilitationsschrift, TU Braunschweig (1993)
- ¹³ PRÜSSE, U., VORLOP, K.-D.; Entfernung von Nitrat aus Trinkwasser, ChemKon. 3 Nr. 2 (1996), S. 62
- ¹⁴ HEINRICH, D., HERGT, M.; dtv-Atlas zur Ökologie, Deutscher Taschenbuch Verlag, München (1990)
- ¹⁵ SMIL, V.; Weltbevölkerung und Stickstoffdünger, Spektrum der Wissenschaft 7 (1996), S. 38

- ¹⁶ MURPHY, A. P.; Chemical removal of nitrate from water, *Nature* 350 (1991), S. 223
- ¹⁷ ISBERNER, K.; Chemische Nitratreduktion mit UV-Licht und Wasserstoff in wäßrigen Lösungen, Dissertation, TU Dresden (1996)
- ¹⁸ COX, J. L., HALLEN, R. T., LILGA, M.A.; Thermochemical nitrate destruction, *Environ. Sci. Technol.* 28 Nr. 3 (1994), S. 423
- ¹⁹ MÖLLER, W. R.; Möglichkeiten und Verfahren der mikrobiellen Denitrifikation zur Aufbereitung von nitratbelastetem Rohwasser zu Trinkwasser; in: WAGNER, R. (Hrsg.); *Wasser-Kalender 1989*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1989
- ²⁰ LOMPE, D., WIESMANN, U.; Biologische Denitrifikation nitrathaltiger Abwässer und Grundwässer, *Chem.-Ing.-Tech.* 63 Nr. 7 (1991), S. 692
- ²¹ SCHMIDT, J.; Denitrifikation im Trinkwasser, *Brunnenbau - Bau von Wasserwerken - Rohrleitungsbau* 40 Nr. 3 (1997), S. 29
- ²² VAN HECKE, K., VAN CLEEMPUT, O., BAERT, L.; Chemo-denitrification of nitrate-polluted water, *Environ. Poll.* 63 (1990), S. 261
- ²³ HANS HUBER GmbH, (Erf.: GRADL, T.); Verfahren zur Entfernung von Nitraten aus Rohwasser zum Zwecke der Trinkwasseraufbereitung, *Deutsche Patentschrift* Nr. DE 3820332 A1 (1990)
- ²⁴ KREYSA, G., BREIDENBACH, G., MÜLLER, K.J.; Untersuchungen zum Mechanismus und zur Katalyse der elektrochemischen Salpetersäurereduktion, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983), S. 66
- ²⁵ PETRII, O.A., SAFONOV, T.Y.; Electroreduction of nitrate and nitrite anions on platinum metals: A model for elucidating the nature of the passivation by hydrogen adsorption, *J. Electroanal. Chem* 331 (1992), S. 897
- ²⁶ YE, S., HATTORI, H., KITA, H.; Reduction of nitrite and NO on Pt single crystal electrodes in alkaline solutions, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96 Nr. 12 (1992), S. 1884
- ²⁷ OTTER, K.; Elektrochemisch-katalytische Nitratreduktion in wäßrigen Lösungen, Dissertation, TU Dresden (1996)
- ²⁸ HAHNEWALD GmbH (Erf.: RAHNER, D., OTTER, K., ISBERNER, K., FENK, B., HAFTENDORN, M., HAHNEWALD, D., FISCHWASSER, K., SEIBT, F., REICHERT J.); Verfahren zur elektrokatalytischen Reduktion von Nitrat, *Deutsches Patent* Nr. DE 4344613 (1993)
- ²⁹ SCHÖNFUß, D., RÖMER, D., FISCHER, R., RAHNER, D.; Elektrochemisch-katalytische Nitratreduktion an Edelmetallkatalysatoren. Teil 1: Prozeßuntersuchungen in konzentrierten, nitrathaltigen Lösungen unter sauren Bedingungen, *Vom Wasser* 89 (1997), S. 191
- ³⁰ ELWATEC Elektrolyse- und Wassertechnik GmbH; Das ELWATEC-EKNR-Verfahren (Firmeninformation), ELWATEC GmbH, Grimma

- ³¹ FACHHOCHSCHULE GIEßEN-FRIEDBERG; Elektrokatalytische Nitratelimination (EKN-Verfahren), Institutsinformationen, FH Gießen-Friedberg, Fachbereich MNI, Gießen
- ³² VORLOP, K.-D., TACKE, T.; Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat- und Nitritentfernung, Chem.-Ing.-Tech. 10 (1985), S. 836
- ³³ GUTEC GmbH (Erf.: VORLOP, K.D., TACKE, T.; SELL, M., STRAUSS, G.; Verfahren zur Entfernung des Nitrit- und/oder Nitratgehaltes aus Trinkwasser, Deutsche Patentschrift DE 3830850 (1988)
- ³⁴ TACKE, T.; Entwicklung und Einsatz heterogener Edelmetallkatalysatoren zur katalytischen Nitrat- und Nitritentfernung in der Trinkwasseraufbereitung, Dissertation, TU Braunschweig (1991)
- ³⁵ TACKE, T., VORLOP, K.-D., SELL, M.; Die katalytische Nitratreduktion (KNR) als Methode zur Nitratentfernung in der Wasseraufbereitung, Dechema Monographie 122 (1991), S.15
- ³⁶ DAUM, J., VORLOP, K.-D.; Kinetic investigation of the catalytic nitrate reduction: Construction of the reactor system, Chem. Eng. Technol. 3 (1999), S. 199
- ³⁷ DAUM, J.; Dissertation, in Vorbereitung, TU Braunschweig
- ³⁸ HÖROLD, S., VORLOP, K.-D., TACKE, T., SELL, M.; Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water, Catal. Today 17 (1993), S. 21
- ³⁹ SELL, M., BISCHOFF, M., BONSE, D.; Katalytische Nitratreduktion in Trinkwasser: Ergebnisse und Erfahrungen aus technischen Pilotversuchen, Vom Wasser 79 (1992), S. 129
- ⁴⁰ SELL, M.; Katalytische Nitratreduktion, SOLVAY-KNR-Verfahren, Stutt. Ber. Siedlungswasserwirtsch., 121 (1993), S. 191
- ⁴¹ VORLOP, K.-D., HÖROLD, S., POHLANDT, K.; Optimierung von Trägerkatalysatoren zur selektiven Nitritentfernung aus Wasser; Chem.-Ing.-Tech. 64 Nr. 1 (1992), S. 82
- ⁴² PRÜSSE, U., HÖROLD, S., VORLOP, K.-D.; Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Eigenschaften von Bimetallkatalysatoren zur Nitratentfernung aus Wasser, Chem.-Ing.-Tech. 69 Nr. 1+2, (1997), S. 93
- ⁴³ HÄHNLEIN, M., PRÜSSE, U., HÖROLD, S., VORLOP, K.-D.; Selektivitätsverbesserung des katalytischen Nitratabbaus durch Verwendung von Katalysatorgemischen aus nitratreduzierenden PdCu/Al₂O₃- und nitritreduzierenden Pd/Al₂O₃-Katalysatoren; Chem.-Ing.-Tech. 69 Nr. 1+2, (1997), S. 90
- ⁴⁴ PRÜSSE, U., HÖROLD, S., VORLOP, K.-D.; Verkapselung mikroskopischer Katalysatoren in mikroskopischen Polymernetzwerken; Chem.-Ing.-Tech. 69 Nr. 1+2, (1997), S. 100

- ⁴⁵ PRÜSSE, U.; Entwicklung, Charakterisierung und Einsatz von Edelmetallkatalysatoren zur Nitratreduktion mit Wasserstoff und Ameisensäure sowie des Strahlschneider-Verfahrens zur Herstellung Polyvinylalkohol-verkapselter Katalysatoren, Dissertation, eingereicht, TU Braunschweig (1999)
- ⁴⁶ PRÜSSE, U., MORAWSKY, V., DIERICH, A. VACCARO, A., VORLOP, K.-D.; Encapsulation of microscopic catalysts in hydrogel beads, S. 137; in: DELMON, B., JACOBS, P.A., MAGGI, R., MARTENS, J.A. GRANGE, P, PONCELET, G. (Hrsg.); Preparation of catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal. 118, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1998)
- ⁴⁷ PRÜSSE, U., KRÖGER, M., VORLOP, K.-D; Katalytische Nitratreduktion aus Wässern mit Ameisensäure als Reduktionsmittel, Chem.-Ing.-Tech. 69 Nr. 1+2 (1997), S. 87
- ⁴⁸ MÖNNICH, I.; Dissertation, in Vorbereitung, Universität Oldenburg
- ⁴⁹ STRUKUL, G., PINNA, F., MARELLA, M., MEREGALLI, L., TOMASELLI, M.; Sol-gel palladium catalysts for nitrate and nitrite removal from drinking water, Catal. Today 27 (1996), S. 209
- ⁵⁰ MEIERER, M., HARMGART, S., FAHLKE, J.; Versuche zur katalytischen Reduktion von Nitrat in REA-Abwässern, VGB Kraftwerktechnik 75 Nr. 10 (1995), S. 902
- ⁵¹ WÄRNÅ, J., TURUNEN, I., SALMI, T., MAUNULA, T.; Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor, Chem. Eng. Sci. 49 Nr. 24b (1994), S. 5763
- ⁵² LÜDTKE, K., PEINEMANN, K.-V., BEHLING, R.-D.; Nitrate removal of drinking water by means of catalytically active membranes, J. Mem. Science 151 (1998), S. 3
- ⁵³ LÜDTKE, K.; Herstellung und Charakterisierung katalytischer Membranen für die Nitratreduktion, Dissertation, TU Hamburg-Harburg (1997)
- ⁵⁴ PINTAR, A., KAIJUCHI, T.; Catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions, Acta Chim. Slovenica 42 Nr. 4 (1995), S. 431
- ⁵⁵ PINTAR, A., BATISTA, J., LEVEC, J., KAIJUCHI, T.; Kinetics of the liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions, Appl. Catal. B.: Environmental 11 (1996) S. 81
- ⁵⁶ BATISTA, J., PINTAR, A., CEH, M.; Characterization of supported Pd-Cu bimetallic catalysts by SEM, EDXS, AES and catalytic selectivity measurements, Catal. Lett. 43 (1997), S. 79
- ⁵⁷ PINTAR, A., SETINC, M., LEVEC, J.; Hardness and salt effects on catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions, J. Catal. 174 (1998), S. 72
- ⁵⁸ PINTAR, A., BATISTA, J., ARCON, I., KODRE, A.; Characterization of γ -Al₂O₃-supported Pd-Cu bimetallic catalysts by EXAFS, AES and kinetic measurements, S. 127; in: DELMON, B., JACOBS, P.A., MAGGI, R., MARTENS, J.A. GRANGE, P, PONCELET, G. (Hrsg.); Preparation of catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal. 118, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1998)

- ⁵⁹ WINTERMEYER, U.; Vitamin C, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart (1981)
- ⁶⁰ KARRER, P., SALOMON, H., SCHÖPP, K., MORF, R.; Zur Kenntnis des anti-skorbutischen Vitamins (Vitamin C); Helv. Chem. Acta 16 (1933), S. 181
- ⁶¹ HIRST, E.L.; PERCIVAL, E.G.V., SMITH, F.; Constitution of ascorbic acid, Nature 131 (1933), S. 617
- ⁶² BÄSSLER, K.-H. GOLLY, I., LOEW, D., PIETRZIK, K.; Vitamin-Lexikon, 2. Auflage, Govi-Verlag Frankfurt/Main (1997)
- ⁶³ CRAWFORD, T.C, CRAWFORD, S.A.; Adv. Carb. Chem. 37 (1980), S. 79
- ⁶⁴ FALBE, J., REGITZ, M., (Hrsg.); RÖMPP CHEMIE-LEXIKON.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- ⁶⁵ REICHSTEIN, T., GRUESSNER, A.; Eine ergiebige Synthese der L-Ascorbinsäure (C-Vitamin), Helv. Chim. Acta. 17 (1934), S. 311
- ⁶⁶ SEILER, P., ROBERTSON, P.M.; Die anodische Oxidation von Diaceton-L-Sorbose. Ein neues Beispiel einer elektroorganischen Synthese im technischen Maßstab, Chimia 36 Nr. 7/8 (1982), S. 305
- ⁶⁷ ROBERTSON, P.M., BERG, P., REIMANN, H., SCHLEICH, K., SEILER, P., Application of the "swiss-roll" electrolysis cell in vitamin-C production, J. Electrochem. Soc. 130 Nr. 3 (1983), S. 591
- ⁶⁸ AIT LYAZIDI, H., BENABDALLAH, M.Z.; Electrooxidation of diacetone-L-sorbose (DAS) into diacetone-2-keto-L-gulonic acid at Nickel electrodes, Can. J. Chem. Eng. 74 (1996), S. 405
- ⁶⁹ KIM, V.I., ZAKHAROVA, E.V., KOZHEVNIKOV, I.V.; Oxidation of L-sorbose and 2,3;4,6-di-O-isopropylidene- α -L-sorbose over supported platinum and palladium catalysts, React. Kinet. Catal. Let. 45 Nr. 2 (1991), S. 271
- ⁷⁰ HRONEC, M., CVENGROSOVA, Z., TULEJA, J., ILAVSKY, J.; Liquid-phase oxidation of hydrocarbons and alcohols catalyzed by heterogenous palladium and platinum catalysts, S. 169; in: CENTI, C., TRIFIRO, F. (Hrsg); New developments in selective oxidation, Stud. Surf. Sci. Catal. 55, Elsevier Science B. V., Amsterdam, (1990)
- ⁷¹ HRONEC, M., CVENGROSOVA, Z., KIZLINK, J.; Competitive oxidation of alcohols in aqueous phase using Pd/C catalysts, J. Mol. Catal 83 (1993), S. 75
- ⁷² TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD. (Erf.: NOGAMI, I., YAMAGUCHI, T., OKA, M., SHIRAFUJI, H.), Method for producing 2-keto-L-gulonic acid, Europäisches Patent Nr. 0295 861 (1988)
- ⁷³ SHINJOH, M., HOSHINO, T.; Development of a stable shuttle vector and a conjugative transfer system for *Gluconobacter oxydans*, J. Ferment. Bioeng. 79 (2) (1995), S. 95 und dort angegebene Literaturstellen

- ⁷⁴ SONOYAMA, T., TANI, H., MATSUDA, K., KAGEYAMA, M., TANIMOTO, K., KOBAYASHI, S., YAGI, H., KYOTANI, H., MITSUSHIMA, K.; Production of 2-keto-L-gulonic acid from d-glucose by two-stage fermentation, *Appl. Environ. Microbiol.* 43 (1982) S. 1064
- ⁷⁵ ANDERSON, S., MARKS, C.B., LAZARUS, R., MILLER, J., STAFFORD, K., SEYMOUR, J., LIGHT, D., RASTETTER, W., ESTELL, D.; Production of 2-keto-L-gulonate, an intermediate in L-ascorbate synthesis, by a genetically modified *Erwinia herbicola*, *Science* 230 (1985), S. 144 und dort angegebene Literaturstellen
- ⁷⁶ YAGI, H., KAGEYAMA, M., SONOYAMA, T.; Stimulative effect of nitrate on the production of 2-keto-L-gulonate from 2,5-diketo-D-gluconate by a mutant strain derived from *Corynebacterium* sp., *Agric. Biol. Chem.* 54 Nr. 6 (1990), S. 1597
- ⁷⁷ GRINDLEY, J.F., PAYTON, M.A., VAN DEL POL, H., HARDY, K.G.; Conversion of glucose to 2-keto-L-gulonate, an intermediate in L-ascorbate synthesis, by a recombinant strain of *Erwinia citreus*, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 Nr. 7 (1988), S. 1770
- ⁷⁸ E. MERCK (Erf.: DALMER, O., HEYNS, K.); Verfahren zur Herstellung von 2-Keto-L-Gulonsäure, Deutsches Reich Patentschrift Nr. 692897
- ⁷⁹ HEYNS, K.; Katalytische Oxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-Gulonsäure, *Ann. Chem.* 558 (1947), S. 177
- ⁸⁰ LENGYEL-MESZAROS, A., LOSONCZI, B., PETRO, J., RUSNAK, I.; The catalytic oxidation of sorbose, *Acta Chim. Sci. Hung.* 97 (1978), S. 213
- ⁸¹ BRÖNNIMANN, C., BODNAR, Z., HUG, P., MALLAT, T., BAIKER, A.; Direct oxidation of L-sorbose to 2-keto-L-gulonic acid with molecular oxygen on Platinum- and Palladium-based catalysts, *J. Catal.* 150 (1994), S. 199
- ⁸² BRÖNNIMANN, C., MALLAT, T., BAIKER, A.; Localized basification of catalytic surfaces enhances the selective oxidation of L-sorbose over supported Pt catalysts modified with tertiary amines, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995), S. 1377
- ⁸³ BRÖNNIMANN, C., BODNAR, Z., AESCHIMANN, R., MALLAT, T., BAIKER, A.; Platinum catalysts modified by adsorbed amines: a new method of enhancing rate and selectivity of L-sorbose oxidation, *J. Catal.* 161 (1996) S. 720
- ⁸⁴ MALLAT, T., BRÖNNIMANN, C., BAIKER, A.; Modification of supported Pt catalysts by preadsorbed phosphines: enhanced selectivity in the oxidation of L-sorbose, *Appl. Catal. A: General* 149 (1997), S. 103
- ⁸⁵ MALLAT, T., BRÖNNIMANN, C., BAIKER, A.; Oxidation of L-sorbose with molecular oxygen on platinum modified by metals, amines and phosphines, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 117 (1997), S. 425
- ⁸⁶ BAKOS, I., MALLAT, T., BAIKER, A.; Product-induced corrosion of Pt/graphite during catalytic oxidation of sorbose studied by in-situ STM and cyclic voltammetry, *Catal. Lett* 43 (1997), S. 201

- ⁸⁷ PRÜSSE, U.; Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren zur Nitrat- und Nitritreduktion, Diplomarbeit, TU Braunschweig (1994)
- ⁸⁸ KRABAETZ, R., MROSS, D.; Heterogene Katalyse und Katalysatoren, S. 517; in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Verlag Chemie, Weinheim (1977)
- ⁸⁹ ANONYM; Produktionstechnik: schlagartig billiger - Software, neue Verfahren und Katalysatoren verbessern die Konkurrenzfähigkeit, WirtschaftsWoche Nr. 36 vom 02.09.1994, S.100
- ⁹⁰ KRYPLO, P., WENDLANDT, K.-P., VOGT, F.; Heterogene Katalyse in der chemischen Technik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart (1993)
- ⁹¹ HAGEN, J.; Technische Katalyse - Eine Einführung, VCH, Weinheim (1996)
- ⁹² SCHLÖGL, R.; Heterogene Katalyse - immer noch Kunst oder schon Wissenschaft?; Angew. Chem. 105 Nr. 3 (1994), S. 402
- ⁹³ BASF AG (Hrsg.); Topics in chemistry: Heterogene Katalysatoren - Moderne Werkzeuge für Stoffumwandlungen, Broschüre, BASF AG, Ludwigshafen (1994)
- ⁹⁴ VAN SANTEN, R.A.; Catalysis: closing the molecular and macroscopic sciences gap, Chem. Eng. Sci. 50 Nr. 24 (1995), S. 4027
- ⁹⁵ THOMAS, J.M., ZAMARAEV, K.I.; Rationally designed inorganic catalystry for environmentally compatible technologies, Angew. Chem. 106 Nr. 3 (1994), S. 309
- ⁹⁶ MOSS, R.L.; Preparation and characterization of supported metal catalysts, S. 43; in: ANDERSON, R.B., DAWSON, P.T. (Hrsg.); Experimental methods in catalytic research, Vol. II, Academic Press, New York (1976)
- ⁹⁷ GONZALEZ, R.D.; Preparation of SiO₂- and Al₂O₃- supported clusters of Pt-group-metals; Catal. Rev.-Sci. Eng. 36 Nr. 1 (1994), S. 145
- ⁹⁸ KOTTER, M.; Herstellung von Tränkkatalysatoren als verfahrenstechnische Aufgabe; Chem.-Ing.-Tech. 55 Nr. 39 (1983), S.179
- ⁹⁹ KOMIYAMA, N.; Design and preparation of impregnated catalysts; Catal. Rev. - Sci. Eng. 27 Nr. 2 (1985), S. 341
- ¹⁰⁰ VAN DILLEN, J.A., VAN GEUS, J.W., HERMANS, L.A., VAN DER MEIDEN, J.; Production of supported Cu and Ni catalysts by deposition-precipitation, S. 677; in: BOND, G.C., WELLS, P.B., TOMPKINS, F.C. (Hrsg.); Proceedings of the 6th Int. Congress of Catalysis, Vol. 1, The Chemical Society, London (1976)
- ¹⁰¹ STILES, A.; Catalyst manufacture, Marcel Dekker Inc., New York (1983)
- ¹⁰² CHANG, K.R., CHEN, H.W., WAN, C.C.; J. Chem. Tech. Biotechnol. 34 A (1984) S. 237
- ¹⁰³ VÖLTER, J.; Supported mono- and bimetallic catalysts in hydrocarbon conversions, S. 337; in: CERVENY, L. (Hrsg.); Catalytic hydrogenation, Stud. Surf. Sci. Catal. 27, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1986)

- ¹⁰⁴ DOGSON, I.L., WEBSTER, D.E. ; The effect of thermal ageing on metal crystallite growth and catalytic activity of supported platinum group metal catalysts, S. 279; in: DELMON, B., JACOBS, P.A., PONCELET, G. (Hrsg.); Preparation of catalysts I, Stud. Surf. Sci. Catal. 1, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1976)
- ¹⁰⁵ CHEN, J.J., RUCKENSTEIN, E.; Role of interface phenomena in the behaviour of alumina-supported Pd crystallites in oxygen; J. Phy. Chem. 85 (1981), S. 1606
- ¹⁰⁶ LIESKE, H., LIETZ, G., HANKE, W., VÖLTER, J.; Oberflächenchemie, Sintern und Redispersieren von Pd/Al₂O₃-Katalysatoren; Z. Anorg. Allg. Chem. 527 (1985), S. 135
- ¹⁰⁷ LIESKE, H., VÖLTER, J.; Pd redispersion by spreading of PdO in O₂ treated Pd/Al₂O₃, J. Phys. Chem. 89 Nr. 10 (1985), S. 1841
- ¹⁰⁸ ANDERSON, J.R.; Structure of metallic catalysts, Academic Press, New York (1975)
- ¹⁰⁹ DE JONGSTE, H.C., KUIJERS, F.J., PONEC, V.; Some remarks of the preparation of alloy catalysts for selective studies, S. 207; in: DELMON, B., JACOBS, P.A., PONCELET, G. (Hrsg.); Preparation of catalysts I, Stud. Surf. Sci. Catal. 1, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1976)
- ¹¹⁰ SRINIVASAN, R., DAVIS, B.; The structure of platinum-tin-reforming catalysts, Platinum Metals Review. 36 Nr. 3 (1992), S. 151
- ¹¹¹ MALLAT, T., SZABO, S., PETRO, J.; Phase structure of carbon supported Pd-Cu catalysts, Appl. Surf. Sci. 40 (1990), S. 309
- ¹¹² MARGITFALVI, J., SZABO, S., NAGY, F.; Supported bimetallic catalysts prepared by controlled surface reactions, S. 373; in: CEVERNY, L. (Hrsg.); Catalytic Hydrogenation, Stud. Surf. Sci. Catal. 27, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1986)
- ¹¹³ BAILEY, D.C., LANGER, S.H.; Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts; Chem. Rev. 81 (1981), S. 110
- ¹¹⁴ TRAVERS, C., BOURNONVILLE, J.P., MARTINO, G.; New route to Rh-Sn bimetallic catalysts selective for the hydrogenation of esters into alcohols; in: Proceedings of the 8th international congress of catalysis, Bd. 4, S. 891, VCH Weinheim (1984)
- ¹¹⁵ DIDILLON, B., CANDY, J.P., EL MANSOUR, A., HOUTMANN, C., BASSET, J.M.; The impact of surface organometallic chemistry in heterogenous catalysis: a new class of highly chemoselective hydrogenation catalysts; J. Mol. Catal. 74 (1992), S. 43
- ¹¹⁶ ADURIZ, H. R., BODNARIUK, P., COQ, B., FIGUERAS, F.; Alumina-supported bimetallic Pd alloys with Ge, Sn, Pb or Sb from organometallic precursors; J. Catal. 119 (1989), S. 97
- ¹¹⁷ SINFELDT, J.; Bimetallic catalysts - Discoveries, concepts and applications, John Wiley & Sons, New York (1983)

- ¹¹⁸ SINFELDT, J.; Bimetallkatalysatoren; Spektrum der Wissenschaften 11 (1985), S. 94
- ¹¹⁹ ENGELS, S., WILDE, M.; THANH, T.; Dispersität, Phasen- und Oberflächenzusammensetzung sowie Elektronenstruktur von Bimetallkatalysatoren; Z. Chem. 17 Nr. 1 (1977), S. 10
- ¹²⁰ SACHTLER, W.M.H.; Selectivity and rate of activity decline of bimetallic catalysts; J. Mol. Catal. 25 (1984), S. 1
- ¹²¹ BEECK, O.; Hydrogenation catalysts; Disc. Faraday Soc. 8 (1950), S. 118
- ¹²² AAS, N., LI, Y., BOWKER, M.; The adsorption and decomposition of formic acid on clean and oxygen-dosed Pd(110); J. Phys. Cond. Mater. 3 (1991), S. 281
- ¹²³ SOLYMOSI, F., KOVACS, I.; Adsorption and reaction of HCOOH on K-promoted Pd(110) surfaces; Surf. Sci. 259 (1991), S. 95
- ¹²⁴ NEWTON, M.A., FRANCIS, S.M., BOWKER, M.; The catalytic decomposition of formic acid by the Cu/Pd [85:15] (110) P (2 x 1) surface; Roy. Soc. Chem. 114 (1992) (catalysis and surface characterization), special publication, S. 165
- ¹²⁵ MILLAR, G.J., ROCHESTER, C.H.; Infrared studies of the adsorption of formic acid on silica supported copper and oxidized copper catalysts; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 Nr. 9 (1991), S. 1491
- ¹²⁶ SOLYMOSI, F., KOVACS, I.; Adsorption and reaction of HCOOH on K-promoted Pd(110) surfaces; Surf. Sci. 259 (1991), S. 95
- ¹²⁷ COLUMBIA, M.R., THIEL, P.A.; The interaction of formic acid with transition metal surfaces, studied in ultrahigh vacuum; J. Electroanal. Chem. 369 (1994), S. 1
- ¹²⁸ IGLESIA, E., BOUDART, M.; Structure-sensitivity and ensemble effects in reactions of strongly adsorbed intermediates. Catalytic dehydrogenation and dehydration of formic acid on Ni; J. Phys. Chem. 95 (1991), S. 7011
- ¹²⁹ NEWTON, M.A., FRANCIS, S.M., LI, Y., BOWKER, M.; Copper-palladium surfaces; Surf. Sci. 259 (1991), S. 45
- ¹³⁰ WIENER, H., SASSON, Y., BLUM, J., Pd-catalyzed decomposition of aqueous alkali metal formate solutions; J. Mol. Catal. 35 (1986), S. 277
- ¹³¹ RUTHVEN, D.M., UPAHYE, R.S.; The catalytic decomposition of aqueous formic acid over suspended palladium catalysts, J. Catal. 21 (1971), S. 39
- ¹³² EL-SHAFEI, A.A., SHABANAH, H.M., MOUSSA, M.N.H.; Electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt binary and ternary electrodes in H₃PO₄, J. Electroanal. Chem. 362 (1993), S. 159
- ¹³³ ANWER, M.K., SHERMAN, D., RONEY, J.G., SPATOLA, A.F.; Applications of ammonium formate catalytic transfer hydrogenation. 6. Analysis of catalyst, donor quantity and salt effects upon the efficiency of dechlorination, J. Org. Chem. 54 Nr. 6 (1989), S. 1284

- ¹³⁴ WIENER, H., BLUM, J., SASSON, Y.; Studies on the mechanism of transfer hydrogenation of nitroarenes by formate salts catalyzed by Pd/C, *J. Org. Chem.* 56 (1991), S. 4481
- ¹³⁵ KABALKA, G.W., PACE, R.D., WADGAONKAR, P.P.; The palladium assisted transfer reduction of α,β -unsaturated nitroalkenes to oximes using ammonium formate, *Syn. Commun.* 20 Nr. 16 (1990), S. 2453
- ¹³⁶ ZORAN, A., SASSON, Y., BLUM, J.; Catalytic hydrogenation of unsaturated compounds by solid sodium formate in the presence of palladium on carbon, *J. Mol. Catal.* 26 (1984), S. 321
- ¹³⁷ SMITH, H.D., WIEMERS, K.D., LANGOWSKI, M.H., POWELL, M.R., LARSON, D.E.; Reaction sequences in simulated neutralized current acid waste slurry during processing with formic acid, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 333 (1994), S. 495
- ¹³⁸ CECILLE, L., KELM, M.; Chemical reactions involved in the denitration process with HCOOH and HCHO, *Comm. Eur. Communities, Denitration radioact. liq. waste* (1986), S. 11
- ¹³⁹ BLICKFORD, D.F., COLEMAN, C.J., HSU, C. L., EIBLING, R.E.; Noble metal catalyzed formic acid decomposition and formic acid denitration, *Ceram. Trans.* 23 (1991), S. 283
- ¹⁴⁰ SCHULENBERG, T.; Safety aspects about denitrification, *Comm. Eur. Communities, Denitration radioact. liq. waste* (1986), S. 51
- ¹⁴¹ HOLZE, K., LI, Z., OSER, B., KELM, M., DECKWER, W.-D.; Auftreten von Oszillationen bei der Denitrierung von salpetersauren schwer- und edelmetallhaltigen Lösungen, *Chem.-Ing.-Tech.* 55 Nr. 8 (1983), S. 650
- ¹⁴² HOLZE, K.; Denitrierung von Abfallösungen aus der Kerntechnik, Dissertation, Universität Hannover (1981)
- ¹⁴³ MALLAT, T., BAIKER, A.; Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions; *Catal. Today* 19 (1994), S. 247
- ¹⁴⁴ SCHULZE-TILLING, A.; Bimetallische Edelmetallkolloide als Precusoren für Kohlenhydrat-Oxidationskatalysatoren, Dissertation, RWTH Aachen (1996)
- ¹⁴⁵ DIRKX, J.M.H., VAN DER BAAN, H.S.; The oxidation of glucose with platinum on carbon as catalyst, *J. Catal.* 67 (1981), S. 1
- ¹⁴⁶ KAWAKEN FINE CHEMICALS CO., LTD. (Erf.: SAITO, H., OHNAKA, S., FUKUDA, S.), Process for producing gluconic acid, *Europäisches Patent Nr. 0142 725* (1984)
- ¹⁴⁷ ROQUETTES FRÈRES (Erf.: FUERTES, P., FLECHE, G.); Procédé d'oxydation d'aldoses, catalyseur mis en oeuvre et produits ainsi obtenus, *Europäisches Patent Nr. 0 233 816* (1987)

- ¹⁴⁸ BESSON, M., LAHMER, F., GALLEZOT, P., FUERTES, P., FLÈCHE, G.; Catalytic oxidation of glucose on bismuth-promoted palladium catalyst; *J. Catal.* 152 (1996), S. 116
- ¹⁴⁹ WENKIN, M., TOULLAUX, R., RUIZ, P., DELMON, B., DEVILLERS, M.; Influence of metallic precursors on the properties of carbon-supported bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid, *Appl. Catal. A: General* 148 (1996), S. 181
- ¹⁵⁰ ABBADI, A., VAN BEKKUM, H.; Effect of pH in the Pt-catalysed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 97 (1995), S. 111
- ¹⁵¹ WENKIN, M., RENARD, C., RUIZ, P., DELMON, B., DEVILLERS, M.; On the role of bismuth-based alloys in carbon-supported bimetallic Bi-Pd catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid, S. 391; in: BLASER, H.U., BAIKER, A., PRINS, R. (Hrsg.); *Heterogenous catalysis and fine chemicals IV*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1997)
- ¹⁵² RÖPPER, H., Selective oxidation of D-glucose: Chiral intermediates for industrial utilization, S. 267, in: LICHTENTHALER, F.W. (Hrsg.), *Carbohydrates as organic raw materials*, VCH, Weinheim (1991)
- ¹⁵³ DESPEYROUX, B., DELLER, K., PELDSZUS, E.; The use of precious metal catalyst supported catalysts on activated carbon in oxidation reactions for the synthesis of fine chemicals, especially for the selective oxidation of glucose to gluconic acid; in: CENTI, G., TRIFIRO, F. (Hrsg.); *New developments in selective oxidation*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 55, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1990)
- ¹⁵⁴ DELLER, K., DESPEYROUX, B.; The use of Pd-Pt-Bi containing catalysts supported on activated carbon for the selective oxidation of glucose to gluconic acid, S. 261; in: PASCOE, W.E. (Hrsg.); *Catalysis of organic reactions*, Marcel Dekker Inc., New York (1992)
- ¹⁵⁵ NIKOV, I., PAEV, K.; Palladium on alumina catalyst for glucose oxidation: reaction kinetics and catalyst deactivation, *Catal. Today* 24 (1995), S. 41
- ¹⁵⁶ WENKIN, M., RENARD, C., RUIZ, P., DELMON, B., DEVILLERS, M.; Promoting effects of bismuth in carbon-supported bimetallic Pd-Bi catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid, S. 517; in: GRASELLI, R.K., OYAMA, S.T., GAFFNEY A.M., LYONS, J.E.; (Hrsg.); *3rd world congress on oxidation catalysts*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1997)
- ¹⁵⁷ SCHUURMAN, Y., KUSTER, B.F.M., VAN DER WIELE, K., MARIN, G.B., Selective oxidation of methyl- α -D-glucoside on carbon supported platinum, *Appl. Catal. A: Gen.* 89 (1992), S. 31
- ¹⁵⁸ SCHUURMAN, Y., KUSTER, B.F.M., VAN DER WIELE, K., MARIN, G.B., Selective oxidation of methyl- α -D-glucoside on carbon supported platinum, S. 43; in: RUIZ, P., DELMON, B. (Hrsg.); *New developments in selective oxidation by heterogenous catalysts*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1992)

- ¹⁵⁹ VLEEMING, J.H., DE BRUIJN, F.A., KUSTER, B.F.M, MARIN, G.B., Deactivation of carbon supported platinum catalysts during oxidations in aqueous media, S. 467 in: DELMON. B., FROMENT, G.F. (Hrsg.); Catalysts Deactivation 1994, Stud. Surf. Sci. Catal. 88, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1994)
- ¹⁶⁰ VINKE, P., DE WIT, D., DE GOEDE, A.T.J.W., VAN DAM, H.E., VAN BEKKUM, H., Noble metal catalyzed oxidation of carbohydrates and carbohydrate derivatives, S. 1; in: RUIZ, P., DELMON, B. (Hrsg.); New developments in selective oxidation by heterogenous catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal. 72, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1992)
- ¹⁶¹ VAN DAM, H.E., KIEBOOM, A.P.G, VAN BEKKUM, H.; Pt/C oxidation catalysts. Part 1. Effect of carrier structure on catalyst deactivation during the oxidation of glucose 1-phosphate into glucuronic acid 1-phosphate, Appl. Catal 33 (1987), S. 361
- ¹⁶² VAN DAM, H.E., DUIJVERMAN, P., KIEBOOM, A.P.G, VAN BEKKUM, H.; Pt/C oxidation catalysts. Part 2. Oxidation of glucose 1-phosphate into glucuronic acid 1-phosphate using diffusion stabilized catalysts, Appl. Catal. 33 (1987), S. 373
- ¹⁶³ VINKE, P., VAN DAM, H.E., VAN BEKKUM, H., Platinum catalysed oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural, S. 147; in: CENTI, G., TRIFIRO, F. (Hrsg.); New developments in selective oxidation, Stud. Surf. Sci. Catal. 55, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1990)
- ¹⁶⁴ VINKE, P., VAN DER POEL, W., VAN BEKKUM, H.; On the oxygen tolerance of noble metal catalysts in liquid phase alcohol oxidations, S. 385; in: GUISET, M., (Hrsg.); Heterogenous catalysis and fine chemicals II, Stud. Surf. Sci. Catal. 59, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1991)
- ¹⁶⁵ HOECHST AG (Erf.: LEUPOLD, E.I., WIESNER, M., SCHLINGMANN, M., RAPP, K.); Verfahren zur Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural, Deutsche Offenlegungsschrift DE 3826073 A1 (1990)
- ¹⁶⁶ GALLEZOT, R., DE MESANSTOURNE, Y., CHRISTIDES, G., MATTIODA, G. SCHOUTEETEN, A.; Catalytic oxidation of glyoxal to glyoxylic acid on platinum metals, J. Catal. 133 (1992), S. 479
- ¹⁶⁷ HEINEN, A.W., PETERS, J.A., VAN BEKKUM, H.; The oxidation of fructose on Pt/C catalysts. The formation of D-Threo-hexo-2,5-diulose and the effect of additives, Carbohydr. Research 304 (1997), S. 155
- ¹⁶⁸ DIRKX, J.M.H., VAN DER BAAN, H.S.; The oxidation of gluconic acid with platinum on carbon as catalyst, J. Catal. 67 (1981), S. 14
- ¹⁶⁹ DIJKGRAAF, P.J.M., RIJK, M.J.M., MEULDIJK, J., VAN DER WILLE, K.; Deactivation of platinum catalysts by oxygen, J. Catal. 112 (1988), S. 329 (Teil 1) und S. 337 (Teil 2)
- ¹⁷⁰ SMITS, P.C.C., KUSTER, B.F.M., VAN DER WIELE, K., VAN DER BAAN, H.; Lead modified platinum on carbon catalysts for the selective oxidation of 2-hydroxycarbonic acids, and especially polyhydroxycarbonic acids to their 2-keto-derivates, Appl. Catal. 33 (1987), S. 83

- ¹⁷¹ ABBADI, A., VAN BEKKUM, H.; Highly selective oxidation of aldonic acids to 2-keto-aldonic acids over Pt-Bi and Pt-Pb catalysts, *Appl. Catal. A: General* 124 (1995), S. 409
- ¹⁷² FORDHAM, P., BESSON, M., GALLEZOT, P.; Selective oxidation with air of glyceric acid to hydroxypyruvic acid and tartronic to mesoxalic acid on PtBi/C, S. 429; in: BLASER, H.U., BAIKER, A., PRINS, R. (Hrsg.); *Heterogenous catalysis and fine chemicals IV*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1997)
- ¹⁷³ HENDRIKS, H.E.J., KUSTER, B.F.M, MARIN, G.B., The effect of bismuth on the selective oxidation of lactose on supported palladium catalysts, *Carbohydr. Research* 204 (1990), S. 121
- ¹⁷⁴ ABBADI, A., VAN BEKKUM, H.; Selective chemo-catalytic oxidation of lactose and of lactobionic towards 1-carboxylactulose (2-keto-lactobionic acid), *Appl. Catal. A: General* 156 (1997), S. 105
- ¹⁷⁵ HOECHST AG; (Erf.: FRITSCHÉ-LANG, W., LEUPOLD, E.I., SCHLINGMANN, M.); Saccharose-Tricarbonsäure, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung, Deutsche Offenlegungsschrift Nr. DE 3535720 A1 (1987)
- ¹⁷⁶ Verein der Zuckerindustrie e.V. (Erf.: KUNZ, M., PUKE, H., RECKER, C., SCHEIWE, L., KOWALCZYK, J.); Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von monooxydierten Produkten aus Kohlenhydraten, Kohlenhydratderivaten oder primären Alkoholen, Internationale Veröffentlichungsnummer WO 94/20448 (1994)
- ¹⁷⁷ KUNZ, M., PUKE, H., RECKER, C.; Katalytische Oxidation von Isomaltulose, *Chem.-Ing.-Tech.* 67 Nr. 7 (1995), S. 836
- ¹⁷⁸ PUKE, H.; Herstellung difunktionaler Synthesebausteine aus Disacchariden durch katalytische Oxidation und reduktive Aminierung sowie Untersuchungen zur Kinetik der katalytischen Oxidation, Dissertation, TU Braunschweig (1992)
- ¹⁷⁹ MALLAT, T., BODNAR, Z., BAIKER, A., GREIS, O. STRÜBIG, H., RELLER, R.; Preparation of promoted platinum catalysts of designed geometry and the role of promoters in the liquid phase oxidation of 1-methoxy-2-propanol, *J. Catal.* 142 (1993), S. 237
- ¹⁸⁰ MALLAT, T., ALLMENDINGER, T. BAIKER, A.; Oxidation state of lead promoter on a palladium/carbon catalyst before and during the oxidation of alcohols; *Appl. Surf. Sci.* 52 (1991), S. 189
- ¹⁸¹ NICOLETTI, J.W., WHITESIDES, G.M.; Liquid-phase-oxidation of 2-propanol to acetone by dioxygen using supported platinum catalysts, *J. Phys. Chem* 93 (1989), S. 759
- ¹⁸² VAN DEN TILLART, J.A.A., KUSTER, B.F.M, MARIN, G.B.; Oxidative dehydrogenation of aqueous ethanol on a carbon supported platinum catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* 120 (1994), S. 127
- ¹⁸³ KIMURA, H.; Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor; *Appl. Catal. A: General* 105 (1993), S. 147

- ¹⁸⁴ KIMURA, H., TSUTO, K., WAKISAKA, T., KAZUMI, Y., INAYA, Y.; Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst, *Appl. Catal. A: General* 96 (1993), S. 217
- ¹⁸⁵ GARCIA, R., BESSON, M., GALLEZOT, P.; Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals, *Appl. Catal. A: General* 127 (1995), S. 165
- ¹⁸⁶ KIMURA, H., KIMURA, A., KOKUBO, T., WAKISAKA, T., MITSUDA, Y.; Palladium-based multi-component catalytic systems for the alcohol to carboxylate oxidation reaction, *Appl. Catal. A: General* 95 (1993), S. 143
- ¹⁸⁷ KAO CORPORATION (Erf.: KIMURA, H., TSUTO, K.); Verfahren zur Herstellung einer eine Carbonyl- und/oder Carboxylgruppe aufweisenden Verbindung, Deutsche Offenlegungsschrift Nr. DE 4228487 A1 (1993)
- ¹⁸⁸ VAN DAM, H.E., WISSE, L.J., VAN BEKKUM, H.; Platinum/carbon oxidation catalysts VIII. Selecting a metal for liquid-phase alcohol oxidation, *Appl. Catal.* 61 (1990), S. 187
- ¹⁸⁹ VAN BEKKUM, H., Studies on selective carbohydrate oxidation, S. 299, in: LICHTENTHALER, F.W. (Hrsg.), *Carbohydrates as organic raw materials*, VCH, Weinheim (1991)
- ¹⁹⁰ HEYNS, K., PAULSEN, H.; Selektive katalytische Oxidation mit Edelmetallkatalysatoren, *Ang. Chem.* 69 (1957), S. 600
- ¹⁹¹ HEYNS, K., PAULSEN, H., RÜDIGER, G., WEYER, G.; Konfigurations- und Konformationsselektivität bei der katalytischen Oxidation mit Sauerstoff am Platin-Kontakt, *Chem. Forschung* 11 (1968), S. 285
- ¹⁹² HEYNS, K., PAULSEN, H.; Selective catalytic oxidation of carbohydrates, employing platinum catalysts, *Adv. Carbohydr. Chem.* 17 (1962), S. 169
- ¹⁹³ HEYNS, K., BLAZEJEWICZ, L.; Katalytische Oxydation von primären und sekundären Hydroxylverbindungen mit Sauerstoff am Platinkontakt in flüssiger Phase, *Tetrahedron* 9 (1960), S. 67
- ¹⁹⁴ DÖRFLER, H.-D.; *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim (1994)
- ¹⁹⁵ NAPPER, D.H.; *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*; Academic Press, London (1983)
- ¹⁹⁶ THIELE, H., VON LEVERN, H.S.; Synthetic protective colloids, *J. Coll. Science* 20 (1965), S. 679
- ¹⁹⁷ SATO, T., RUCH, R.; *Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption*, Marcel Dekker Inc., New York (1980)
- ¹⁹⁸ TADROS, T.T.; Adsorption from solution - part 2: macromolecular adsorbates, S. 104; in: BUSCALL, B., CORNER, T., STAGEMAN, J.F. (Hrsg.); *Polymer colloids*, Elsevier Applied Science, Barking (1985)
- ¹⁹⁹ FITCH, R.M.; *Polymer colloids: A comprehensive introduction*; Academic Press, London (1997)

- ²⁰⁰ BRADLEY, J.S.; The chemistry of transition metal colloids, S. 459; in: SCHMIDT, G. (Hrsg.); Clusters and Colloids - from theory to application, VCH, Weinheim (1994)
- ²⁰¹ SCHMID, G.; Large transition metal clusters - bridges between homogenous and heterogenous catalysts?, S. 1; in: UGO, R. (Hrsg.); Aspects of homogenous catalysis, Vol. 7, Kluwer Academic Publisher, Netherlands (1990)
- ²⁰² SCHMID, G., EMDE, S., MAIHACK, V., MEYER-ZAIKA, W., PESCHEL, S.; Synthesis and catalytic properties of large ligand stabilized palladium clusters, J. Mol. Catal A: Chem. 107 (1996), S. 95
- ²⁰³ BÖNNEMANN, H., Nanometals and colloids as catalysts precursors, S. 137; in: PONCELET, G. (Hrsg.); Preparation of catalysts VI, Stud. Surf. Sci. Catal. 91 Elsevier Science B. V., Amsterdam (1995)
- ²⁰⁴ BÖNNEMANN, H., BRINKMANN, R., NEITELER, P.; Preparation and catalytic properties of NR_4^+ -stabilized palladium colloids; Appl. Organomet. Chem. 8 (1994), S. 361
- ²⁰⁵ BÖNNEMANN, H., BRIJOUX, W., SCHULZE-TILLING, A., SIEPEN, K.; Application of heterogenous colloid catalysts for the preparation of fine chemicals, Topics in Catalysis 4 (1997), S. 217
- ²⁰⁶ BÖNNEMANN, H., BRINKMANN, R., KÖPPLER, P., NEITELER, P.; A general approach to NR_4^+ -stabilized metal colloids in organic phases, Adv. Materials 4 Nr. 12 (1992), S. 804
- ²⁰⁷ BÖNNEMANN, H., BRIJOUX, W., BRINKMANN, R., DINJUS, E., JOUEN, T., KORALL, B.; Erzeugung von kolloidalen Übergangsmetallen in organischer Phase und ihre Anwendung in der Katalyse, Angew. Chem. 103 Nr. 10 (1991), S. 1344
- ²⁰⁸ SIEPEN, K.; Tensidstabilisierte Metallkolloid-Heterogenkatalysatoren: Charakterisierung und Anwendung in der Pd-katalysierten Semihydrierung von 3-Hexin-1-ol, Dissertation, RWTH Aachen (1996)
- ²⁰⁹ SCHMID, G., WEST, H., MALM, J.O., BOVIN, O., GRENTHE, C.; Catalytic properties of layered Gold-Palladium colloids, Chem. Eur. J. 2 Nr. 9 (1996), S. 1099
- ²¹⁰ BOUTONNET, M., KIZLING, J., STENIUS, P.; The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions, Colloids and Surfaces 5 (1982), S. 209
- ²¹¹ TOUROUDE, R., GIRAD, M., MAIRE, G., KIZLING, J., BOUTONNET-KIZLING, M., STENIUS, P.; Preparation of colloidal platinum-palladium alloy particles from non-ionic microemulsions: Characterization and catalytic behaviour, Colloids and Surfaces 67 (1992), S. 9
- ²¹² BOUTONNET, M., KIZLING, J., TOUROUDE, R., MAIRE, G., STENIUS, P.; Monodispersed colloidal metal particles from non-aqueous solutions: Catalytic behaviour for the hydrogenation of but-1-ene of platinum particles in solution, Appl. Catal. 20 (1986), S. 163

- ²¹³ BOUTONNET, M., KIZLING, J., MINZA-EYA, V., MAIRE, G. STENIUS, P.; Monodispersed colloidal metal particles from non-aqueous solutions: Catalytic behaviour in hydrogenation of but-1-ene of platinum, palladium, and rhodium particles supported on pumice, *J. Catal.* 103 (1987), S. 95
- ²¹⁴ NAKAMURA, Y., HIRAI, H.; Homogenous hydrogenation of alkenes by the complex of polyacrylic acid with Rhodium(III), *Chem. Letters* (1974), S. 645
- ²¹⁵ HIRAI, H., NAKAO, Y., TOSHIMA, N.; Colloidal Rhodium in polyvinylalcohol as hydrogenation catalysts of olefins, *Chem. Letters* (1976), S. 905
- ²¹⁶ HIRAI, H., NAKAO, Y., TOSHIMA, N.; Colloidal Rhodium in poly(vinylpyrrolidone) as hydrogenation catalysts for internal olefins, *Chem. Letters* (1978), S. 545
- ²¹⁷ HIRAI, H.; Formation and catalytic functionality of synthetic polymer-noble metal colloid, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A13(5) (1979), S. 633
- ²¹⁸ HIRAI, H., CHAWANYA, H., TOSHIMA, N.; Selective hydrogenation of cyclo-octadienes catalyzed by colloidal Palladium in poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2 (1981), S. 99
- ²¹⁹ HIRAI, H., CHAWANYA, H., TOSHIMA, N.; Selective hydrogenation of cyclo-octadienes with using colloidal palladium in poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985), S. 682
- ²²⁰ NAKAMURA, Y., HIRAI, H.; A polyion complex supported palladium catalyst for selective hydrogenation of conjugated diolefins to monoolefins, *Chem. Letters* (1976), S. 1179
- ²²¹ TOSHIMA, N., KUSHIHASHI, K., YONEZAWA, T., HIRAI, H.; Colloidal dispersions of palladium-platinum bimetallic clusters protected by polymers. Preparation and application to catalysis, *Chem. Letters* (1989), S. 1769
- ²²² TOSHIMA, N., YONEZAWA, T., HARADA, M., ASAKURA, K., IWASAWA, Y.; The polymer-protected Pd-Pt bimetallic cluster having catalytic activity for selective hydrogenation of diene. Preparation and EXAFS investigations on the structure, *Chem. Letters* (1990), S. 815
- ²²³ TOSHIMA, N., HARADA, M., YONEZAWA, T., KUSHIHASHI, K., ASAKURA, K.; Structural analysis of polymer-protected Pd/Pt bimetallic clusters as dispersed catalysts by using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy, *J. Phys. Chem* 95 (1995), S. 7448
- ²²⁴ HIRAI, H., CHAWANYA, H., TOSHIMA, N.; Colloidal palladium protected with Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) for selective hydrogenation of cyclopentadien, *Reactive Polymers* 3 (1985), S. 127
- ²²⁵ HIRAI, H.; Polymer effect on fine metal particles and reactive metal complexes, *Macromol. Chem. Suppl.* 14 (1985), S. 55
- ²²⁶ BIN, Z., TOSHIMA, N.; Preparation of polymer-protected palladium-rhodium bimetallic clusters and their application to catalysis, *Chem. Express* 5 Nr. 10 (1990), S. 721

- ²²⁷ HIRAI, H., WAKABAYASHI, H., KOMIYAMA, M.; Catalytic hydration of unsaturated nitriles to unsaturated amides using colloidal copper dispersions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986), S. 545
- ²²⁸ HIRAI, H., WAKABAYASHI, H., KOMIYAMA, M.; Polymer-protected copper colloids as catalysts for selective hydration of acrylonitril, *Chem. Letters* (1983); S. 1047
- ²²⁹ HIRAI, H., WAKABAYASHI, H., KOMIYAMA, M.; Interaction of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) with colloidal copper particles, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 5 (1984), S. 381
- ²³⁰ HIRAI, H., WAKABAYASHI, H., KOMIYAMA, M.; Preparation of polymer-protected colloidal dispersions of copper, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986), S. 367
- ²³¹ NAKAMURA, Y., HIRAI, H.; A novel polymer-Rhodium complex as hydrogenation catalyst of alkenes, *Chem. Letters* (1975), S. 823
- ²³² NAKAMURA, Y., HIRAI, H. Selective hydrogenation of conjugated diolefins to monoolefines catalyzed by a polymer-palladium complex, *Chem. Letters* (1976), S. 165
- ²³³ HIRAI, H., KOMATSUZAKI, S., TOSHIMA, N.; Selective hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene using colloidal Palladium supported on chelate resin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984), S. 488
- ²³⁴ HIRAI, H., KOMATSUZAKI, S., TOSHIMA, N.; Colloidal Palladium supported on chelate resins containing iminodiacetic acid groups as hydrogenation catalyst, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A23 (1986), S. 933
- ²³⁵ TOSHIMA, N., OHTAKI, M., TERANISHI, T.; Substrate selectivity by the polymer support in hydrogenation over crosslinked polymer-immobilized metal catalysts, *Reactive Polymers* 15 (1991), S. 135
- ²³⁶ OHTAKI, M., TOSHIMA, N., KOMIYAMA, M., HIRAI, H.; Covalent immobilization of ultrafine platinum particles onto crosslinked polymer support and their application to catalysis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990), S. 1433
- ²³⁷ OHTAKI, M., KOMIYAMA, M., HIRAI, H., TOSHIMA, N.; Effects of polymer-support on the substrate selectivity of covalently immobilized ultrafine Rhodium particles as a catalyst for olefin hydrogenation, *Macromolecules* 24 (1991), S. 5567
- ²³⁸ HIRAI, H., OHTAKI, M., KOMIYAMA, M.; Immobilization of colloidal platinum particles onto polyacrylamide gel having amino groups and their catalysis in hydrogenation of olefins, *Chem. Lett.* (1986), S. 269
- ²³⁹ WANG, Q., LIU, H., WANG, H.; Immobilization of polymer stabilized noble metal colloids and their catalytic properties for hydrogenation of olefins, *J. Coll. Interface. Sci.* 190 (1997), S. 380

- ²⁴⁰ WANG, Q., LIU, H., JIANG, Y.; A new method for immobilization of polymer protected colloidal platinum metals via co-ordination capture with anchored ligands. Synthesis of the first example of a mercapto-containing supported metallic catalyst for hydrogenation of alkenes with high activity, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989), S. 1878
- ²⁴¹ WANG, Q., LIU, H.; Preparation and immobilization of polymer-protected bimetallic colloids, *Polymer Bulletin* 25 (1991), S. 139
- ²⁴² MAYER, A.B.R., MARK, J.E.; Polymer-protected palladium and platinum catalysts in the nanometer range, *Poly. Mater. Sci. Eng.* 73 (1995), S. 220
- ²⁴³ MAYER, A.B.R., MARK, J.E.; Transition metal nanoparticles protected by amphiphilic block copolymers, *Polym. Prepr.* 37 (1996), S. 459
- ²⁴⁴ MAYER, A.B.R., MARK, J.E.; Polymer-protected, colloidal platinum nanocatalysts; *Polymer Bulletin* 37 (1996), S. 683
- ²⁴⁵ MAYER, A.B.R., MARK, J.E.; Polymer-protected platinum catalysts in the nanometer range, in: CHOW, G.M., GONSALVES, K.E. (Hrsg.); ACS Series "Nanotechnology: Molecularly designed materials, ACS Symposium Series 622, (1996), S. 137
- ²⁴⁶ MAYER, A.B.R., MARK, J.E.; Polymer-protected palladium nanoparticles and their use in catalysis, *Macromolecular Reports A33* (1996), S. 451
- ²⁴⁷ MAYER, A.B.R., MARK, J.E.; Comparison between cationic polyelectrolytes and nonionic polymers for the protection of palladium and platinum nanocatalysts, *J. Poly. Sci. Part A: Polymer Chem.* 35 (1997), S. 3151
- ²⁴⁸ MAYER, A.B.R., MARK, J.E.; Palladium and Platinum nanocatalysts protected by amphiphilic block copolymers, *Polymer Journal* 30 Nr. 3 (1998), S. 197
- ²⁴⁹ MAYER, A.B.R., MARK, J.E.; Platinum nanocatalysts immobilized on latex supports, *J. Poly. Sci. Part B: Polym. Sci.* 35 (1997), S. 1207
- ²⁵⁰ BUSSER, G.W., VAN OMMEN, J.G., LERCHER, J.A.; Catalytic hydrogenation by polymer stabilized rhodium, S. 321; in: BLASER, H.U., BAIKER, A., PRINS, R. (Hrsg.); Heterogenous catalysis and fine chemicals; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1997)
- ²⁵¹ BUSSER, G.W., VAN OMMEN, J.G., LERCHER, J.A.; Preparation and characterization of polymer-stabilized Rhodium particles, S. 213; in: MOSER, W.P. (Hrsg.); Advanced techniques in catalysts preparation, Academic Press, London (1996)
- ²⁵² MEGURO, K., NAKAMURA, Y., HAYASHI, Y., TORIZUKA, M., ESUMI, K.; The preparation of colloidal precious polymers of vinyl alcohol-N-vinylpyrrolidone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988), S. 347
- ²⁵³ TERANISHI, T., HOSOE, M., MIYAKE, M.; Formation of monodispersed ultrafine platinum particles and their electrophoretic deposition on electrodes, *Adv. Mater.* 9 Nr. 1 (1997), S. 65

- ²⁵⁴ BRADLEY, J.S., HILL, E.W., BEHAL, S., KLEIN, C.; Preparation and characterization of organosols of monodispersed nanoscale palladium. Particle size effects in the binding geometry of adsorbed carbon monoxid; Chem. Mater. 4 (1992), S. 1234
- ²⁵⁵ BRADLEY, J.S., MILLAR, J.M., HILL, E.W., KLEIN, C., CHAUDRET, B., DUTEUIL, A.; Highly dispersed metal colloids: spectroscopy and surface chemistry in solution, S. 969; in: GUCZI, L., SOLYMOSI, F., TETENYI, P. (Hrsg.); New frontiers in catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal. 75, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1993)
- ²⁵⁶ BRADLEY, J.S., HILL, E.W., KLEIN, C., CHAUDRET, B., DUTEUIL, A.; Synthesis of monodispersed bimetallic Palladium-Copper nanoscale colloids, Chem. Mater. 5 (1993), S. 254
- ²⁵⁷ TOSHIMA, N., WANG, Y.; Novel preparation, characterization and catalytic properties of polymer-protected Cu/Pd colloid, Chem. Lett. (1993), S. 1611
- ²⁵⁸ TOSHIMA, N., WANG, Y.; Polymer-protected Cu/Pd clusters, Adv. Mater. 6, 3(1994), S. 245
- ²⁵⁹ TOSHIMA, N., WANG, Y.; Preparation and catalysis of novel colloidal dispersions of copper/noble metal bimetallic clusters, Langmuir 10 (1994), S. 4574
- ²⁶⁰ LIU, H., MAO, G., MENG, S.; Preparation and characterization of the polymer-protected Palladium-Gold colloidal bimetallic catalysts, J. Mol. Catal. 74 (1992), S. 275
- ²⁶¹ HARADA, M., ASAKURA, K., TOSHIMA, N.; Catalytic activity and structural analysis of polymer protected Au/Pd bimetallic clusters prepared by the successive reduction of HAuCl_4 and PdCl_2 , J. Phys. Chem. 97 (1993), S. 5103
- ²⁶² FENG, H., LIU, H.; The metal complex effect on metal clusters in liquid medium, J. Mol. Catal. A: Chem. 126 (1997), S. L5
- ²⁶³ YU, W.-Y., LIU, H.; Modification of metal cations to metal clusters in liquid media, Chem. Commun. (1996), S. 1772
- ²⁶⁴ YANG, X., LIU, H.; Influence of metal ions on hydrogenation of o-chloronitrobenzene over platinum colloid clusters, Appl. Catal. A: Gen. 164 (1996), S. 197
- ²⁶⁵ YU, W., LIU, H., AN, X.; Novel catalytic properties of supported metal nanoclusters, J. Mol. Catal. A: Chem. 129 (1998), S. L9
- ²⁶⁶ YU, W., WANG, Y., LIU, H., ZHENG, W.; Preparation and characterization of polymer-protected Pt/Co bimetallic colloids and their catalytic properties in the selective hydrogenation of cinnamaldehyd , J. Mol. Catal. A: Chem. 112 (1996), S. 105
- ²⁶⁷ LIU, M., YU, W.-Y., LIU, H.; Selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene over polymer-stabilized ruthenium colloidal catalysts, J. Mol. Catal. A: Chem. 138 (1999), S. 295

- ²⁶⁸ TERANISHI, T., NAKATA, K., MIYAKE, M., TOSHIMA, N.; Promotion effect of polymer-immobilized neodymium ions on catalytic activity of ultrafine Palladium particles, *Chem. Lett.* (1996), S. 277
- ²⁶⁹ HU, T.R., JAMES, B.R., LEE, C.-L.; Towards inhibition of yellowing of mechanical pulps. Part II: Water-soluble catalysts for the hydrogenation of lignin model compounds; *J. Pulp Paper Science* 35 Nr. 5 (1997), S. 200
- ²⁷⁰ DUNWORTH, W.P., NORD, F.F.; Investigations on the mechanism of catalytic hydrogenations. XV. Studies with colloidal iridium, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950), S. 4197
- ²⁷¹ RAMPINO, L., NORD, F.F.; Preparation of Palladium and Platinum synthetic high polymer catalysts and the relationship between particle size and rate of hydrogenation; *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941), S. 2745
- ²⁷² RICHOUX, M.C., HALL, D.O.; Photoproduction of hydrogen activated by a colloidal platinum polyvinylalcohol catalyst, *Photobiochemistry and photobiophysics* 1 (1980), S. 375
- ²⁷³ KIWI, J., GRÄTZEL, M.; Protection, size factors and reaction dynamics of colloidal redox catalysts mediating light induced hydrogen evolution from water, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979), S. 7214
- ²⁷⁴ NADASDI, L., HORVATH, I., VIGH, L., BENKO, S., JOO, F.; Colloidal metal dispersions as catalysts for the selective surface hydrogenation of biomembranes, 1. Preparation and characterization of palladium catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* 59, 2 (1996), S. 227
- ²⁷⁵ ANTONIETTI, M., FÖRSTER, S., HARTMANN, J., OESTREICH, S., WENZ, E.; Edelmetall- und Halbleiterkolloide im Polymerverbund, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 44 Nr. 6 (1996), S. 579
- ²⁷⁶ SEREGINA, M.V., BRONSTEIN, L.M., PLATONOVA, E., CHERNYSHOV, D.M., VALETSKY, P.M., HARTMANN, J., WENZ, E., ANTONIETTI, M.; Preparation of noble metal colloids in block copolymer micelles and their catalytic properties in hydrogenation, *Chem. Mater.* 9 (1997), S. 923
- ²⁷⁷ ANTONIETTI, M., WENZ, E., BRONSTEIN, L., SEREGINA, M.; Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles, *Advanced Mater.* 7 Nr. 12 (1995), S. 1000
- ²⁷⁸ STAUDE, E.; *Membranen und Membranprozesse*, VCH, Weinheim (1992)
- ²⁷⁹ NEDERLOF, B., MATHIEU, B., SEYFFART, G.; Entwicklung von Membranen für die Dialyse, *Biomedizinische Technik* 29 Nr. 6 (1984), S. 131
- ²⁸⁰ KLINKMANN, H., VIENKEN, J.; Membranes for Dialysis, *Casopis Lekarů Ceskych*, 133 (1994), S. 11
- ²⁸¹ FUJI, Y., KIGOSHI, S.; Characterization of hollow-fiber membranes, *J. Chem. Eng. Jpn.* 27 (1994) Nr. 3, S. 321

- ²⁸² KLEIN, E., HOLLAND, F., LEBEOUF, A., DONNAUD, A., SMITH, J.K.; Transport and mechanical properties of hemodialysis hollow fibres, *J. Mem. Sci.* 1 (1976), S. 371
- ²⁸³ SAKAI, K., TAKESAWA, S., MIMURA, R., OHASHI, H.; Structural analysis of hollow fiber dialysis membranes for clinical use, *J. Chem. Eng. Jpn.* 20 Nr. 4 (1987), S. 351
- ²⁸⁴ FUKUDA, M., HOSAYA, N., KANAMORI, T., SAKAI, K., NISHIKIDO, J., WATANABE, T., FUSHIMI, F.; Determination of optimal fiber density of conventional and high performance dialyzers, *Artf. Org. Today* 2 Nr. 3 (1992), S. 205
- ²⁸⁵ SAKAI, K., TAKESAWA, S., MIMURA, R., OHASHI, H.; Determination of pore radius of hollow-fiber dialysis membranes using tritium-labelled water, *J. Chem. Eng. Jpn.* 21 Nr. 2 (1988), S. 207
- ²⁸⁶ SAKAI, K.; Determination of pore size and pore size distribution. 2. Dialysis membranes, *J. Mem. Sci.* 96 (1994), S. 91
- ²⁸⁷ PATKAR, A.Y., KOSKA, J.; Protein transport in ultrafiltration hollow-fiber bioreactors, *AIChE Journal* 41 Nr. 2 (1995), S. 415
- ²⁸⁸ ALTSHULER, G.L., DZIEWULSKI, D.M., SOWEK, J.A., BELFORT, G.; Continuous hybridoma growth and monoclonal antibody production in hollow-fiber reactors-separators, *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986), S. 646
- ²⁸⁹ HANDA-CORRIGAN, A., NIKOLAY, S., JEFFEREY, D., HEFFERNAN, B., YOUNG, A.; Controlling and predicting monoclonal antibody production in hollow-fiber bioreactors, *Enzyme Microb. Technol.* 14 (1992), S. 58
- ²⁹⁰ HANDA-CORRIGAN, A., NIKOLAY, S., FLETCHER, D., MISTRY, S., YOUNG, A., FERGUSON, C.; Monoclonal antibody production in hollow-fiber bioreactors: Process control and validation strategies for manufacturing industry; *Enzyme Microb. Technol.* 17 (1995), S. 225
- ²⁹¹ JACKSON, L.R., TRUDEL, L.J., FOX, J.G., LIPMAN, N.S.; Evaluation of hollow fiber bioreactors as an alternative to murine ascites for small monoclonal antibody production, *J. Immuno. Meth.* 189 (1996), S. 217
- ²⁹² CZERMAK, P., KÖNIG, A., TRETZEL, J., REIMERDES, E.H., BAUER, W.; Enzymkatalysierte Prozesse in Dialyse-Membranreaktoren, *Forum Mikrobiologie* 9 (1988), S. 368
- ²⁹³ KOJIMA, H., OGAWA, M., TAMAI, S., YAMADA, M., HASUNUMA, M.; Oxidation of glucose by glucose oxidase entrapped in hollow fiber membrane, *J. Chem. Eng. Jpn.* 28 Nr. 5 (1995), S. 624
- ²⁹⁴ LEUCHTENBERGER, W., PLÖCKER, U.; L-Aminosäure-Produktion in Enzym-Membran-Reaktoren, S. 179; in: *GBF-Monographie*, Bd. 9: Technische Membranen in der Biotechnologie, VCH, Weinheim (1986)
- ²⁹⁵ CIOCI, F., LAVECCHIA, R.; An innovative extracorporeal membrane system for enzyme-mediated blood purification, *Chem. Eng. Sci.* 51 Nr. 11 (1996), S. 2823

- ²⁹⁶ GAO, H., XU, Y., LIAO, S., LIU, R., LIU, J., LI, D., YU, D., ZHAO, Y., FAN, Y.; Catalytic polymeric hollow-fiber reactors for the selective hydrogenation of conjugated dienes, *J. Mem. Sci.* 106 (1995), S. 213
- ²⁹⁷ GAO, H., LIAO, S., XU, Y., LIU, R., LIU, J., LI, D.; Selective hydrogenation of cyclopentadiene in a catalytic cellulose-acetate hollow-fiber reactor, *Catal. Lett.* 27 (1994), S. 297
- ²⁹⁸ LIU, C., XU, Y., LIAO, S., YU, D., ZHAO, Y., FAN, Y.; Selective hydrogenation of propadiene and propyne with a catalytic polymeric hollow-fiber reactor, *J. Mem. Sci.* 137 (1997), S. 139
- ²⁹⁹ YANG, M.C., CUSSLER, E.L.; Designing hollow-fiber contactors, *AIChE Journal*, 32 Nr. 11 (1986), S. 1910
- ³⁰⁰ LI, K., TAI, M.S.L., TEO, W.K.; Design of a CO₂ scrubber for self-contained breathing systems using a microporous membrane, *J. Mem. Sci.* 86 (1994), S. 119
- ³⁰¹ COBE Renal Care. Inc.; Produktinformationen und Datenblätter zum COBE Centrysystem (1995), COBE Laboratories GmbH, Heimstetten
- ³⁰² AKZO NOBEL Faser AG; Produktinformationen und Datenblätter, AKZO NOBEL Faser AG, Membrana, Wuppertal
- ³⁰³ FRESSENIUS AG Dialysetechnik; Produktinformationen, Datenblätter und Gebrauchsanweisungen zu Hemoflow-Dialysatoren (1995); FRESSENIUS AG, Bad Homburg
- ³⁰⁴ BAERNS, M., HOFMANN, H., RENKEN, A.; Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der technischen Chemie, Bd. 1, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992)
- ³⁰⁵ GOYAL, S.S., RAINS, D.W., HUFFAKER, R.C.; Determination of ammonium ion by fluorometry or spectrophotometry after on-line derivatization with o-phthalaldehyde, *Anal. Chem.* 60 Nr. 2 (1988), S. 175
- ³⁰⁶ HÜTHER, L., WILLKE, T., VORLOP, K.-D.; Gaschromatographische Spurengasanalytik in der Landwirtschaft, *GIT Labor-Fachzeitung* 42 Nr. 1 (1998), S. 1
- ³⁰⁷ HÜTHER, L.; Entwicklung analytischer Methoden und Untersuchung von Einflußfaktoren auf Ammoniak-, Methan- und Distickstoffmonoxidemissionen aus Flüssig- und Festmist, Dissertation, im Druck, TU Braunschweig (1999)
- ³⁰⁸ WRIGLEY, N.G.; The lattice spacing of crystalline catalase as an internal standard of length in electron microscopy, *J. Ultrastructure Research* 24 (1968), S. 454
- ³⁰⁹ GALLEZOT, R., LECLERQ, C.; Characterization of catalysts by conventional and analytical electron microscopy, S. 507; in: IMELIK, B., VEDRINE, J. C. (Hrsg.); *Catalysts characterization*, Plenum Press, New York (1994)
- ³¹⁰ SCHOLTEN, J.S.F., PIJPERS, A.P., HUSTINGS, A.M.L.; Surface characterization of supported and nonsupported hydrogenation catalysts, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 27 Nr. 1 (1986), S. 151

- ³¹¹ HOLLEMANN, A.F.; Hollemann-Wiberg - Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91-100. Auflage, Walter de Gruyter & co. Berlin (1985)
- ³¹² ZURMÜHL, R.; Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1966)
- ³¹³ BETTIN, A.; unveröffentlichte Ergebnisse
- ³¹⁴ HÄHNLEIN, M.; Herstellung von Katalysatoren zur katalytischen Nitratreduktion und Untersuchung der Nitritfreisetzung, Diplomarbeit, TU Braunschweig (1995)
- ³¹⁵ LIDE, D.E. (Hrsg.); CRC Handbook of Chemistry and Physics, S. 5-90; CRC Press, Boca Raton, USA (1995)
- ³¹⁶ LIDE, D.E. (Hrsg.); CRC Handbook of Chemistry and Physics, S. F19; CRC Press, Boca Raton, USA (1995)
- ³¹⁷ FERGG, F.; Dissertation, in Vorbereitung, TU Hamburg-Harburg
- ³¹⁸ FERGG, F., KEIL, F.; Molecular dynamics calculations and Monte Carlo simulation of diffusivities in aqueous systems. Application to nitrate reduction on bimetal catalyst immobilized in poly(vinylalcohol)-hydrogel; Computers Chem. Engng. 22 (1998) Suppl., S. 611
- ³¹⁹ DIALER, K., LÖWE, A.; Grundzüge der chemischen Reaktionstechnik, S. 242; in: DIALER, K., ONKEN, U., LESCHONSKI, K.; Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik; Carl Hanser Verlag München (1986)
- ³²⁰ MORAWSKY, V., VORLOP, K.-D.; unveröffentliche Ergebnisse
- ³²¹ WTI GmbH, Wolfenbüttel; Wasseranalyse des FAL-Brunnenwassers vom 23.07.1997, Meßstellenbezeichnung: Wasserwerk
- ³²² HIRAI, H., TOSHIMA, N.; Polymer-attached catalysts, S. 87; in: IWASAWA, Y. (Hrsg.); Tailored metal catalysts, D. Reichel Publ. Comp., Dordrecht (1986)
- ³²³ CAPAN, E.; Herstellung und Charakterisierung von Edelmetallkolloiden zur Nitritreduktion und Sorboseoxidation, Diplomarbeit, TU Braunschweig (1998)
- ³²⁴ BARTSCH, S.; Charakterisierung kolloidaler Systeme mittels Größenausschluß-chromatographie, Querflußfraktionierung und Lichtstreuung, Dissertation, Universität Hamburg (1999)
- ³²⁵ HÄHNLEIN, M., PRÜSSE, U., DAUM, J., MORAWSKY, V., KRÖGER, M., SCHNABEL, M., VORLOP, K.-D.; Preparation of microscopic catalysts and colloids for catalytic nitrite reduction and their use in a hollow fibre dialyser loop reactor, S. 99; in: DELMON, B., JACOBS, P.A., MAGGI, R., MARTENS, J.A., GRANGE, P., PONCELET, G. (Hrsg.); Preparation of catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal. 118, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1998)
- ³²⁶ BASF AG Unternehmensbereich Feinchemikalien; Datenblatt ME 267 d, Spezifikation der Luviskol[®] VA Marken, BASF AG, Ludwigshafen (1994)

- ³²⁷ TOSHIMA, N., KURIYAMA, M., YAMADA, Y., HIRAI, H.; Colloidal Platinum catalyst for light-induced Hydrogen evolution from water. A particle size effect; Chem. Letters (1981); S. 793
- ³²⁸ BÜHLER, V., Kollidon-Polyvinylpyrrolidon für die pharmazeutische Industrie, BASF AG Feinchemikalien, Ludwigshafen (1992)
- ³²⁹ BOCK, C., DAUM, J., PRÜSSE, U., VORLOP, K.-D.; unveröffentlichte Ergebnisse
- ³³⁰ BRIOT, P., AUROUX, A.; Effect of particle size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina; Appl. Catal 59 (1990), S. 141
- ³³¹ CAPAN, E., VORLOP, K.-D.; bislang unveröffentlichte Ergebnisse
- ³³² CAPAN, E., HÄHNLEIN, M., VORLOP, K.-D.; Pt-Katalysatoren und polymer-stabilisierte Pt-Kolloide zur Sorboseoxidation, Tagungsbeitrag zum XXXII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, 17.-19.3.1999, Friedrichroda (1999)
- ³³³ CAPAN, E.; Dissertation, in Vorbereitung, TU Braunschweig