

**Untersuchungen zur Dehalogenierung  
von Chloraromaten an eisenhaltigen  
Katalysatoren in der Gasphase**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Alexander Risser

geboren am 24. Juli 1968

in Hannover

Referent: Prof. Dr. rer. nat. G. Rotzoll

Koreferent: Prof. Dr. rer. nat D. Hesse

Tag der Promotion: 19. Mai.2000

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1996 bis April 2000 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Rotzoll am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover. Meinem Doktorvater gilt mein besonderer Dank für die vielseitige Unterstützung, den fachlichen Rat und das Interesse am Fortgang meiner Arbeit, die mir eine große Hilfe waren.

Herrn Prof. Dr. D. Hesse danke ich für die Übernahme des Koreferats und seine Bereitschaft, diese Arbeit jederzeit durch wertvolle Hinweise zu fördern.

Meinem Arbeitskreis - Frau Dr. Nicole Jänisch, Frau Dr. Yvonne Ritzka und Herrn Dipl.-Chem. Andreas Berger - bin ich besonders dankbar. Für die schöne Zeit, die wir hatten, für die gute Zusammenarbeit und für jede Menge Tips und Ratschläge.

Aus der Arbeitsgruppe von Prof. Hesse gilt mein Dank Herrn Dipl.-Chem. Jens Lerke, Herrn Dipl.-Chem. Stefan Reimann und Herrn Dipl.-Chem. Matthias Scheller für die Messung der BET-Oberflächen sowie für die guten Tips und Ratschläge.

Herr Dr. T. M. Gesing vom Institut für Mineralogie hat freundlicherweise die röntgen-diffraktometrischen Pulveraufnahmen für diese Arbeit durchgeführt.

Der DR. E. WEBLING GRUPPE danke ich für die Durchführung der RFA-Analysen, der Firmen BASF AG , DEGUSSA AG und GRACE DAVISON für die Bereitstellung von Zeolithen.

Herrn Dipl.-Ing. Vassilios Lasos danke ich für die ingenieurwissenschaftliche und philosophische Unterstützung, die er mir zuteil werden lassen.

Schließlich möchte ich mich herzlich bei meiner Familie bedanken; insbesondere bei meiner Frau Michaela, die mich all die Jahre mit viel Liebe, aufmunternden Worten und seelischer Unterstützung begleitet hat und durch sanften Druck dafür gesorgt hat, daß diese Arbeit ihr Ende findet.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die heterogen katalysierte Dehalogenierung von chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase an verschiedenen eisenhaltigen Katalysatorsystemen untersucht.

Im ersten Teil der Versuchsreihe wurde ein System aus Eisenpulver, Calciumoxid, Wasser und Bimsstein als Katalysator verwendet. Bei diesem System ließ sich die Dehalogenierung von Monochlorbenzol zu Benzol beobachten. Die Katalysatorleistung war allerdings zeitlich begrenzt. Grund dafür war das Vorhandensein von Sauerstoff und ein Mangel an Wasser an der aktiven Oberfläche. Durch Herausnahme von Sauerstoff und die gezielte Anreicherung von Wasser konnte die Reaktion über Tage beobachtet werden.

Zur Optimierung des Katalysatorsystems wurde Eisen(II)-oxalat-Dihydrat durch chemische Reaktion auf der Oberfläche eines Zeolithen zu einem Gemisch von  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$  disproportioniert. Nach anfänglichem Umsatz von 100 % ließ sich die Dehalogenierungsreaktion zum ersten Mal, wenn auch nur mit einem durchschnittlichen Umsatz von 25 %, über einen Zeitraum von 35 Tagen verfolgen. Die Katalysatorlaufzeit wurde durch das direkt auf die Oberfläche des Zeolithen aufgebrachte System von  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$  positiv beeinflusst.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein kristallines Eisensilikat mit Zeolithstruktur (Fe-ZSM 5) eingesetzt. Die Dehalogenierungsreaktion lief in Gegenwart des Fe-ZSM 5 über einen Zeitraum von 200 Stunden zu 100 % ab. Ein Langzeitversuch mit Fe-ZSM 5 zeigte, daß dieser Katalysator in der Lage ist, über einen Zeitraum von 120 Tagen 80 % des Monochlorbenzols umzusetzen. Im System Fe-ZSM 5 hat die Anwesenheit von Sauerstoff keinen Einfluß auf den Umsatz der Dehalogenierungsreaktion, es fand jedoch eine Verschiebung der Produktzusammensetzung statt. In Gegenwart von Sauerstoff reagierte Benzol zu Phenol und dies wiederum sofort zu Dibenzofuran weiter.

**Stichworte:** Dehalogenierung, heterogene Katalyse, kristalline Eisensilikate

## Abstract

This paper is concerned with the heterogeneously catalysed dehalogenation of chlorinated aromatic hydrocarbons in the gaseous phase, whereby measurements were made on several catalytic systems containing iron.

A catalytic system consisting of iron powder, calcium oxide, water and pumice stone was investigated in the first test series. The dehalogenation of monochlorobenzene to benzene was observed, but the catalytic conversion efficiency decreased to zero after a period of time. This was due to the presence of oxygen and a lack of water on the active surface. The removal of oxygen and the controlled addition of water allowed the catalytic reaction to be maintained for several days.

To improve the catalytic system, a chemical reaction was used to decompose iron (II) oxalate dihydrate on the surface of a zeolite to a mixture of Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Following an initial catalytic conversion efficiency of 100%, the dehalogenation reaction was observed for the first time over a period of 35 days, although the average catalytic conversion efficiency was only 35%. The lifetime of the catalyst was positively influenced by the Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> system which was deposited directly on the surface of the zeolite.

A crystalline iron silicate with zeolite structure (Fe-ZSM 5) was used in the second part of the investigation. In the presence of the Fe-ZSM 5, the dehalogenation reaction proceeded over a period of 200 hours at a conversion efficiency of 100%. A long term test with Fe-ZSM 5 showed that this catalyst is able to convert 80% of the monochlorobenzene over a period of 120 days. With the Fe-ZSM 5 system, the conversion efficiency of the dehalogenation reaction was not affected by the presence of oxygen, although this caused a change in the product composition. In the presence of oxygen, the benzene was converted to phenol which in turn was immediately converted to dibenzofurane.

**Keywords:** Dehalogenation, heterogeneous catalysts, crystalline iron silicates

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	1
1.1 Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und polychlorierte Dibenzofurane	2
1.1.1 Industrielle Quellen von PCDD/PCDF	4
1.1.2 Thermische Quellen	5
1.1.3 Vermeidung und Verminderung von PCDD/PCDF in technischen Prozessen	7
1.2 Zeolithe	11
1.2.1 Formselektive Katalyse mit Zeolithen	12
1.2.2 Verwendung von Zeolithen in der Katalyse	13
1.2.3 Zeolithe vom Typ ZSM 5	14
1.3 Stofftransport bei heterogenen Reaktionen	16
<b>2 Fragestellung</b>	17
<b>3 Beschreibung der Versuchsanlage</b>	18
3.1 Gasversorgung	19
3.2 Reaktoreinheit	21
3.3 Festbett	22
3.4 Gasanalytik und Datenaufnahme	24
3.5 Darstellung von kristallinen Eisensilikaten mit Zeolithstruktur	25
3.6 Feststoffuntersuchungen	26
3.6.1 Organische Komponenten	26
3.6.2 Anorganische Komponenten	26
3.7 Charakterisierung des Katalysatormaterials	27
3.7.1 Eisenpulver und Calciumoxid mit Bimsstein als Trägermaterial	27
3.7.2 Kristalline Eisensilikate mit Zeolithstruktur	27

---

<b>4 Experimentelle Durchführung</b>	31
4.1 Experimentelle Grundlagen	31
4.2 Darstellung der Katalysatormaterialien	33
4.2.1 Darstellung des Eisen-Calciumoxid-Bimsstein-Gemisches	33
4.2.2 Darstellung des Eisenoxalat-Zeolith-Gemisches	34
4.2.3 Darstellung von kristallinen Eisensilikaten mit Zeolithstruktur – Fe-ZSM 5	34
4.3 Dehalogenierungsversuche mit verschiedenen Katalysatorsystemen	35
4.3.1 System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein	35
4.3.2 Variationen des Systems Eisen-Calciumoxid-Bimsstein	37
4.3.3 System Fe-ZSM 5	37
4.3.4 Langzeitversuch mit Fe-ZSM 5	37
4.4 Variation der Betriebsbedingungen	38
4.4.1 Versuche zum Sauerstoffverhalten	38
4.4.2 Temperaturverhalten der Dehalogenierungsreaktion mit Fe-ZSM 5	38
4.4.3 Versuche zur Variation der Verweilzeit	39
4.5 Charakterisierung des Reaktormaterials Fe-ZSM 5 nach der Reaktion	39
4.6 Versuche zur Klärung des Mechanismus	40
<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b>	41
5.1 Überblick Grundlagen	41
5.2 Dehalogenierungsversuche mit verschiedenen Katalysatorsystemen	45
5.2.1 Katalysator aus dem System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein	45
5.2.2 Einfluß von Wasser auf die Dehalogenierung mit dem System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein	49
5.2.3 Variationen des Systems Eisen-Calciumoxid-Bimsstein	54
5.2.4 Katalysator aus dem System Eisenoxalat-Zeolith	63
5.2.5 Katalysator aus dem System Fe-ZSM 5	66
5.2.6 Langzeitversuch mit Fe-ZSM 5	70

---

5.3 Variation der Betriebsbedingungen	73
5.3.1 Sauerstoffverhalten der Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Fe-ZSM 5	73
5.3.2 Temperaturverhalten der Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Fe-ZSM 5	76
5.3.3 Verweilzeitverhalten der Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Fe-ZSM 5	80
5.4 Charakterisierung des Reaktormaterials Fe-ZSM 5 nach der Reaktion	82
5.4.1 Röntgendiffraktometrische Pulveraufnahme	83
5.4.2 Elementaranalyse	85
5.4.3 Bestimmung der BET-Oberfläche	89
5.4.4 Untersuchung des Fe-ZSM 5 auf schwerflüchtige organische Verbindungen	92
5.5 Klärung des Mechanismus der Dehalogenierungsreaktion	95
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
<b>7 Literatur</b>	<b>105</b>
<b>8 Symbolverzeichnis</b>	<b>114</b>
<b>Anhang A: 5-Punktkalibrierung von Monochlorbenzol</b>	<b>115</b>
<b>Anhang B: Massenspektrensammlung</b>	<b>116</b>
<b>Anhang C: GC-MSD Programmmethoden</b>	<b>119</b>

# 1 Einleitung

Stoffe, die in fester, flüssiger oder gasförmiger Form die Zusammensetzung der Luft verändern, werden im allgemeinen als Luftverunreinigungen bezeichnet. Rufen diese Verunreinigungen im Lebensraum von Menschen, Tieren oder Pflanzen negative Veränderungen hervor, so spricht man von Schadstoffen. Es handelt sich dabei um Stoffe wie Rauch, Ruß, Staub, Aerosole, Dämpfe, Gase und Geruchsstoffe. Die rechtliche Grundlage für die Emissions- und Immissionsgrenzen dieser Schadstoffe bilden das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) von 1974 [28], die Großfeuerungsanlagen-Verordnung (GFAVO) von 1983 [19], die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) von 1986 [22] und die 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes von 1990 [1].

Die oben genannten Regelwerke legen dabei für verschiedene Schadstoffe Grenzwerte fest. Man unterscheidet:

- allgemeingültige stoffbezogene Emissionsgrenzwerte für krebserzeugende Stoffe, gasförmige anorganische Stoffe oder organische Stoffe;
- anlagenspezifische Emissionsgrenzwerte (allgemein anerkannte Regeln nach dem Stand der Technik) für Feuerungs- und Prozeßanlagen einzelner Branchen wie Wärmeerzeugung, chemische Industrie oder Verwertung und Beseitigung von Reststoffen;
- maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) [54], bei denen man davon ausgeht, daß bei einer achtstündiger Anwesenheit am Arbeitsplatz mit einer Gefährdung der Gesundheit nicht zu rechnen ist;
- maximale Immissionskonzentrationen (MIK-Werte) [54], die für Dauereinwirkung und für Kurzeiteinwirkung am Arbeitsplatz zulässig sind.

## 1.1 Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und polychlorierte Dibenzofurane

Neben den klassischen Verunreinigungen der Luft wie:

- Gesamtsumme Schwefeloxide (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),
- Gesamtsumme Stickoxide (NO und NO<sub>2</sub>),
- Kohlenmonoxid (CO),
- flüchtige organische Verbindungen (VOC),
- Staub, Aerosole (z. B. Rußpartikel)

gibt es eine Gruppe von Schadstoffen, die man als polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) bezeichnet. Diese 210 verschiedenen Verbindungen (Tabelle 1.1.1) bestehen aus sauerstoffverbrückten Phenylringen (Abbildung 1.1).

Chloratome im Molekül	Homologe	Kurzbezeichnung	Anzahl der isomeren	
			Dioxine	Furane
1	Monochlor...	-	2	4
2	Dichlor...	-	10	16
3	Trichlor...	-	14	28
4	Tetrachlor...	TCDD/TCDF	22	38
5	Pentachlor...	PCDD/PCDF	14	28
6	Hexachlor...	HxCDD/HxCDF	10	16
7	Heptachlor...	HpCDD/HpCDF	2	4
8	Octachlor...	OCDD/OCDF	1	1
Summe Kongenere			75	135

Tabelle 1.1.1: Zusammenstellung der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und polychlorierten Dibenzofurane

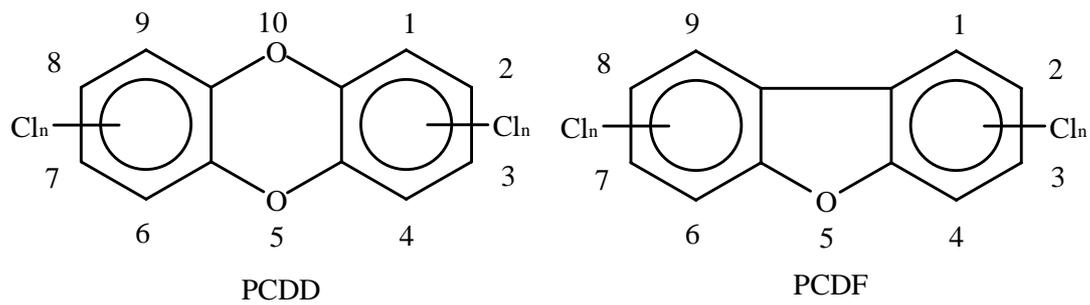


Abbildung 1.1: Allgemeine Strukturformel polychlorierter Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und polychlorierter Dibenzofurane (PCDF)

Die toxischste Verbindung dieser Kongeneren ist 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD, „Seveso-Dioxin“). Nach seiner Wirkung wurden die anderen PCDD/PCDF mit relativierenden Faktoren, den Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEQ) belegt, um bei der Vielzahl der auftretenden Kongeneren die einzelnen Wirkungsintensitäten und eine Wirkungssumme abschätzen zu können (Tabelle 1.1.2). Durchgesetzt hat sich das internationale TEQ (I-TEQ), vereinzelt wird noch das BGA-TEQ verwendet. Insgesamt gelten fünf Kongenere der PCDD und sieben Kongenere der PCDF als sehr toxisch.

Kongenere	International Nato-CCMS (1988)	Bundesgesundheitsamt (BGA) (1985)
2,3,7,8-TetraCDD	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	0,1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	0,01
OctaCDD	0,001	0,001
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05	0,1
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5	0,1
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01	0,01
OctaCDF	0,001	0,001
nicht 2,3,7,8-substituierte PCDD/PCDF	0	0,01–0,001

Tabelle 1.1.2: Zusammenstellung der Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach Nato-CCMS und BGA

PCDD/PCDF wurden außer zu analytischen Zwecken im Labormaßstab nie kommerziell hergestellt. Nach Hutzinger und Fiedler [35], Fiedler et al. [25] und Fiedler [23] können die Quellen von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen wie folgt zusammengefaßt werden:

- PCDD/PCDF treten oft als unerwünschte Verunreinigung in chemischen und thermischen Prozessen auf.
- Bei allen Verbrennungsprozessen (z. B. Abfallverbrennung, Hausbrand, Autoverkehr) werden PCDD/PCDF in Gegenwart von Chlor gebildet.
- Einmal in die Umwelt gelangte PCDD/PCDF können aufgrund ihrer chemischen, physikalischen und biologischen Stabilität nicht mehr ohne weiteres abgebaut werden und verbleiben lange in der Umwelt. Ablagerungen wie z. B. Klärschlamm, Kompost, Altlasten und Sedimente stellen dann selbst eine Quelle dar.
- In-vitro-Versuche belegen die Möglichkeit einer enzymatischen Bildung von PCDD/PCDF.

Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und polychlorierte Dibenzofurane sind aufgrund ihrer Stabilität, ihrer Entstehung und Verwendung ubiquitär. Sie werden durch den Menschen vor allem über die Nahrungsmittel (ca. 90 %) und inhalativ über die Luft (ca. 10 %) aufgenommen und vorwiegend im Körperfett, aber auch im Blut, akkumuliert ( $30 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ I-TEQ}$ ) [20, 82, 84].

### 1.1.1 Industrielle Quellen von PCDD/PCDF

Die Entstehung von PCDD/PCDF in chemischen und industriellen Prozessen wird gefördert, wenn entweder erhöhte Temperaturen, alkalische Medien, UV-Strahlung oder Radikale/Radikalstarter vorhanden sind. Diese Bedingungen sind besonders bei der Herstellung von Chlorphenolen, Chlorbenzolen, polychlorierten Biphenylen (PCB), aliphatischen Chlorverbindungen, Farbstoffen und Pigmenten sowie Chlor gegeben. Besonders hohe Konzentrationen von PCDD/PCDF wurden in Holzschutzmitteln wie Pentachlorphenol (PCP) ( $2.320.000 \text{ ng I-TEQ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) und technischen PCB-Mischungen (Clophen) ( $2.179.460 \text{ ng I-TEQ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) festgestellt [57].

Aber auch bei der Regeneration von Katalysatoren aus der Rohölraffinerie, bei der Trinkwasserchlorierung, der Kunststoffherstellung, in der Papierindustrie, bei der Herstellung von Textilien und Leder sowie der chemischen Reinigung können nennenswerten Mengen an PCDD/PCDF auftreten.

Durch die PCB-Verbotsverordnung von 1989 [78] und die Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV) von 1993 [77] wurden die Produktion, die Anwendung und der Verkauf von Verbindungen wie PCP und PCB verboten. Damit wurde auch der Eintrag von PCDD/PCDF in die Umwelt durch industrielle Quellen drastisch gesenkt.

### 1.1.2 Thermische Quellen

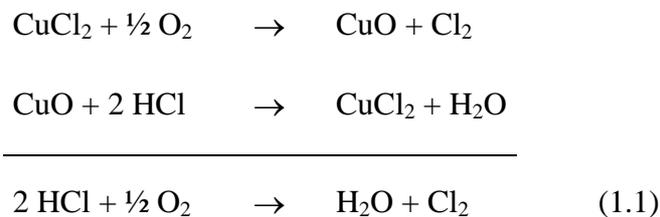
Eine der thermischen Hauptquellen für die Bildung von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen stellen Müllverbrennungsanlagen dar. Ein genauer Mechanismus für die Entstehung von PCDD/PCDF läßt sich bis zum heutigen Zeitpunkt nicht klären [57]. Generell läßt sich sagen, daß bei der thermischen Behandlung von Reststoffen, die sowohl organischen Kohlenstoff als auch Chlor enthalten, Dioxine und Furane entstehen. Nach Hutzinger und Fiedler [36] und Fiedler [24], die Untersuchungen an Müllverbrennungsanlagen durchgeführt haben, lassen sich die folgenden Bildungsmechanismen für PCDD/PCDF herleiten:

- PCDD/PCDF entstehen aus geeigneten Vorläufersubstanzen wie polychlorierten Phenolen (Entstehung von PCDD) und polychlorierten Biphenylen (Entstehung von PCDF).
- PCDD/PCDF werden aus organischem Kohlenstoff und Chlor in einer *de novo* Synthese gebildet.
- PCDD/PCDF gelangen mit Müll oder Klärschlamm direkt in die Müllverbrennungsanlagen, werden unter den dortigen Bedingungen nicht zerstört und gelangen wieder in die Umwelt.

Man geht heute davon aus, daß sich ein großer Teil der PCDD/PCDF erst in der Abkühlphase der Verbrennungsgase in den Müllverbrennungsanlagen bildet. Viele Parameter wie Sauerstoffgehalt, Wasserdampf, Temperatur, Spezies der chlororganischen Verbindungen, Anteil der festen Rauchgasphase und Zusammensetzung des Rauchgases beeinflussen die

Bildung. Daher findet man PCDD/PCDF sowohl im Rauch-/Abgas bzw. in der Rauchgasreinigungsanlage (falls vorhanden) als auch im Flugstaub, in der Kesselasche und der Schlacke.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Bildung von PCDD/PCDF in Müllverbrennungsanlagen ist, im Hinblick auf die *de novo* Synthese, die Form des Chlors. Bei Abwesenheit von Flugasche chloriert freies  $\text{Cl}_2$  um vier Größenordnungen besser als HCl. Problematischerweise wird HCl im Rauchgas oft über den Deacon-Prozeß [57] in molekulares Chlor umgewandelt. Dieser Prozeß (Gleichung 1.1) verläuft metallkatalysiert. Kupfer ist dabei unter den Metallen mit Abstand der aktivste Reaktionspartner.



In Müllverbrennungsanlagen kann die Entstehung von PCDD/PCDF durch Zugabe von Schwefel in Form von fossilem Brennstoff vermindert werden. Das molekulare  $\text{Cl}_2$  wird nach einer von Griffin [29] aufgestellten Theorie (Gleichung 1.2) abgefangen und steht nicht mehr für die Bildung chlorierter Verbindungen zur Verfügung.



Eine weitere Möglichkeit, die Bildung von PCDD/PCDF direkt bei der Entstehung zu vermeiden, ist die Zugabe von Inhibitoren wie Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) oder Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), die die Oberflächen der im Flugstaub befindlichen Metalle desaktivieren [57]. Ähnliche Ergebnisse werden mit Aminen und Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [57] erzielt, die direkt in den Rohgasstrom injiziert werden.

In der 17. BImSchV wurde erstmals ein Grenzwert von  $0,1 \text{ ng I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$  für PCDD/PCDF-Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen festgeschrieben.

### 1.1.3 Vermeidung und Verminderung von PCDD/PCDF in technischen Prozessen

Bei der Zielsetzung, die Entstehung von PCDD/PCDF zu verhindern und die Emissionen zu senken, unterscheidet man zwischen primären und sekundären Maßnahmen.

Unter Primärmaßnahmen versteht man die Versuche, die Bildung von PCDD/PCDF zu vermeiden bzw. zu vermindern. Man unterscheidet in produktbezogene (was führt man der Müllverbrennung zu) und in prozeßbezogene (verfahrens- und anlagentechnische Modifikationen) Primärmaßnahmen. Dazu gehören:

- Optimierung der Verbrennung,
- Optimierung der Verweilzeit des Reststoffes in der Verbrennungsanlage,
- kontrollierter Eintrag von Reststoffen,
- Inhibierung der katalytischen Wirkung von Stoffen, die die Bildung von PCDD/PCDF fördern,
- Verbot von Stoffen wie PCP und PCB, die PCDD/PCDF enthalten oder aus denen PCDD/PCDF leicht entstehen können (ChemVerbotsV).

Die Primärmaßnahmen kommen in erster Linie bei der Planung und Konstruktion einer Anlage zum Tragen. Sie reichen im allgemeinen jedoch alleine nicht aus, die Emission unter dem Grenzwert von  $0,1 \text{ ng I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$  der 17. BImSchV zu halten. Wie im Abschnitt 1.1.2 beschrieben, kommt es oft nach dem eigentlichen Verbrennungsprozeß zur *de novo* Synthese von PCDD/PCDF an der Oberfläche von Flugstäuben und -aschen.

Daher müssen am Ende des technischen Verbrennungsprozesses Sekundärmaßnahmen durchgeführt werden, um die neu entstandenen PCDD/PCDF nachträglich zu zerstören oder abzuscheiden. Dabei unterscheidet man in Verminderung der PCDD/PCDF-Konzentration in Feststoffrückständen und in Verminderung der PCDD/PCDF-Konzentration in Gasen und Aerosolen.

Die Verminderung der PCDD/PCDF-Konzentration in Feststoffrückständen erfolgt in erster Linie durch die thermische Nachbehandlung von Verbrennungsrückständen und Flugasche unter Ausschluß von Sauerstoff.

Ein Verfahren zur Zerstörung von PCDD/PCDF ist das katalytische Niedertemperaturverfahren in der sogenannten 'Hagenmeier-Trommel' [72] bei 400 bis 450 °C. Dieses Verfahren eignet sich ebenfalls zur Dekontamination von mit PCDD/PCDF beladener Aktivkohle aus der Rauchgasreinigung (siehe Seite 9).

Darüber hinaus können Rückstände aus Müllverbrennungsanlagen bei hohen Temperaturen mit dem Plasmaschmelzverfahren (bei > 2.000 °C) und dem Glasschmelzverfahren (bei 1.300 °C) mit Sicherheit zerstört bzw. inertisiert werden. Diese Verfahren sind, im Gegensatz zum Niedertemperaturverfahren, jedoch sehr aufwendig und teuer.

Zur Verminderung der PCDD/PCDF-Konzentration in Gasen und Aerosolen können drei verschiedene Verfahren angewandt werden.

Die erste Möglichkeit bietet das Entstaubungsverfahren. Es wird bei Aerosolen (feinste Verteilung von Feststoffpartikeln) eingesetzt. Das Trennprinzip des Entstaubungsverfahrens beruht auf der Einwirkung äußerer Kräfte, die eine Relativbewegung der dispergierten Partikel gegenüber dem Gas erzeugen. Dabei lassen sich die folgenden Abscheidertypen unterscheiden:

- Massenkraftabscheider (Schwerkraftabscheider)
- naßarbeitende Abscheider (Wäscher)
- elektrostatische Abscheider (Elektrofilter)
- filternde Abscheider einschließlich Sorptionsverfahren (Faserschichtfilter, Schütt-schichtfilter)

Die zweite Möglichkeit ist das Adsorptionsverfahren, das mit anschließender katalytischer Verbrennung (Oxidation) in großtechnischem Maßstab zur Verminderung von PCDD/PCDF in Gasen angewandt wird. Es findet zur Zeit die größte Verbreitung.

Das Trennprinzip des Adsorptionsverfahrens beruht auf der Anreicherung von Gasen auf Oberflächen von Feststoffen (Adsorption). Dabei kommt in erster Linie Aktivkohle als Feststoff zum Einsatz. Bei der Verwendung des Adsorptionsverfahrens mit Aktivkohle unterscheidet man drei Verfahrenstechniken:

- Festbett-, Wanderbett- oder Schüttschichttechnik
- Flugstrom- oder Filterschichttechnik
- zirkulierende Wirbelschicht (ZWS-Verfahren)

Ein Problem des Adsorptionsverfahrens ist es, daß die in Deutschland mit Schadstoffen belastete Adsorbentien, wie z. B. Aktivkohle, als Sondermüll betrachtet werden. Daher müssen gebrauchte Aktivkohlefilter aus der Rauchgasreinigung in Sondermüllverbrennungsanlagen entsorgt oder aufwendig regeneriert werden (z. B. im Hagenmeier-Trommel-Verfahren).

Die dritte Möglichkeit zur Verminderung von PCDD/PCDF in Gasen ist die katalytische Zerstörung der Schadstoffe. Hier werden sogenannte SCR-Katalysatoren eingesetzt, die sich bereits zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden zu molekularem Stickstoff unter Einsatz von Ammoniak bewährt haben [70]. Grundlage des SCR-Katalysators bildet ein wabenförmiges Grundgerüst aus überwiegend Titandioxid. Diesem System werden als katalytisches Material Wolframtrioxid und Vanadiumpentaoxid zugesetzt. Durch eine veränderte Oberflächenstruktur und den Einsatz von Promotoren gegenüber dem herkömmlichen SCR-Katalysator wird die Umsetzung von chlorierten Kohlenwasserstoffen und PCDD/PCDF zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  möglich. Durch den PCDD/PCDF-Katalysator anfallende saure Bestandteile, wie der oben erwähnte Chlorwasserstoff, müssen zur Vermeidung von *de novo* Synthesen und im Falle der Grenzwertüberschreitung im Abgas nachfolgend entfernt werden (Neutralisator).

Grundsätzlich sind bei der Müllverbrennung aber auch Tertiärmaßnahmen wie Verbesserung der Ableitbedingungen, zeitweise Einschränkung des Betriebes oder sogar die Verlagerung des Betriebsstandortes möglich. Diese Maßnahmen sollten aber weitestgehend außer Acht gelassen werden, da sie das Problem PCDD/PCDF nur verlagern und nicht vermeiden.

Eine Alternative zu den heutzutage verwendeten Sekundärmaßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von PCDD/PCDF in technischen Prozessen bietet die von Bölsing et al. [11], Habekost und Berger [7, 8] entwickelte Methode zur Entfernung von PCDD/PCDF aus Müllverbrennungsanlagen mit Hilfe der DCR-Technologie. DCR bedeutet Dispergierung durch Chemische Reaktion. Das Prinzip der DCR-Technologie beruht auf der Dispergierung (Immobilisierung) von Substanzen mit gesundheitsschädlichen Eigenschaften unter Bildung einer feindispersen Feststoffzubereitung, die aus reinem Calciumhydroxid oder aus Gemischen aus Calciumhydroxid und anderen Stoffen besteht [11]. Unter Einsatz von Trägermaterialien und Beimischung von Eisenpulver ist es so möglich, chlorierte aromatische Systeme in der Gasphase zu dehalogenieren [9]. Dabei dient ein Gemisch aus Eisenpulver und Calciumoxid als Ausgangssubstanz. Durch Zugabe von Wasser reagiert das Calciumoxid zu Calciumhydroxid. Dadurch tritt eine enorme Volumenvergrößerung ein. Das feindisperse Eisenpulver ist somit auf einer großen Oberfläche verteilt und kann effektiver chlorierte Verbindungen dehalogenieren.

Zur Herstellung eines Festbettes wurde von Berger [9] Bimsstein als Trägermaterial eingesetzt. Die Dehalogenierungsreaktion selbst ist nur von Eisen und dem Wasserstoff aus dem Calciumhydroxid abhängig. Da das gesamte System aus Calciumhydroxid, Eisenpulver und Bimsstein sehr inhomogen ist, wäre es zur Optimierung von Vorteil, das Calciumhydroxid und den Bimsstein durch ein kombiniertes System zu ersetzen.

In diesem Fall bieten sich Alumosilikate mit einer definierten regelmäßigen Gerüststruktur, die sogenannten Zeolithe oder Molsiebe, an. Infolge der hohen elektrischen Kräfte im inneren Porensystem der Zeolithe werden bevorzugt polare Verbindungen wie Wasser in den Hohlräumen gespeichert. Weiterhin lassen sich Zeolithe durch Einsatz von Bindern zu Stäbchen und Kugeln mit beliebigen Durchmessern granulieren. Damit werden im Zeolith die wasserliefernde Eigenschaft des Calciumhydroxids und die Funktion des Bimssteins als Trägermaterial in einem System vereint.

## 1.2 Zeolithe

Unter Zeolithen versteht man Alumosilikate mit einer definierten regelmäßigen Gerüststruktur aus tetraedrischen Grundbausteinen.

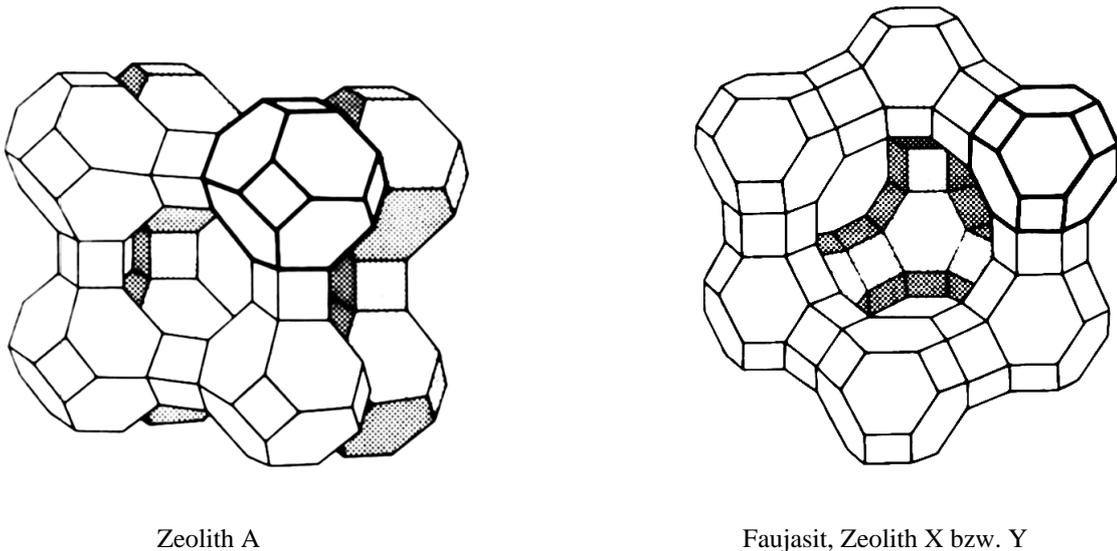
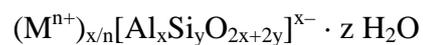


Abbildung 1.2: Typische Zeolith-Strukturen

Durch diese Bauweise entsteht eine große Anzahl einheitlicher kleinerer Hohlräume und Kanäle. Die Größe dieser Hohlräume und Kanäle liegt in molekularen Dimensionen. Zeolithe lassen sich mit der folgenden allgemeinen Formel beschreiben:



Die austauschbaren Kationen  $M^{n+}$  neutralisieren die negativen Überschussladungen des aus eckenverknüpften  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraedern gebildeten Aluminiumsilikatgerüsts. Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Zeolithforschung haben ergeben, daß die Elemente Si und Al gegen andere Atome wie Be, B, Ga, Fe, Cr, Ge, Ti, P, V, Zn u. a. ausgetauscht werden können. So kann eine Vielzahl von verschiedenen Zeolith-Strukturen synthetisiert werden. Damit erweitert sich der herkömmliche Anwendungsbereich der klassischen Vertreter der Zeolithe wie Zeolith A (Wasserenthärter in Detergentien) und Zeolith Y (Crackkatalysatoren in der Petrochemie). Auf diesem Wege wurde auch 1972 von Argauer und Landolt [50] eine neue Zeolith-Struktur der Pentasilfamilie namens ZSM 5 entwickelt.

Hier wurden zum ersten Mal poröse Alumosilikate mit definierten Kanalsystemen im Katalysatorgerüst synthetisiert. Diese Zeolithe werden u. a. bei der Hydrierung von Methanol zu Benzin eingesetzt.

Heutzutage werden mehr als 50 verschiedene Zeolithstrukturen verwendet. Eine Zuordnung der Zeolithe erfolgt über die Größe der Porenöffnungen und damit indirekt über die Formselektivität. Man unterscheidet in klein-, mittel- und großporige Zeolithe, je nachdem ob die größten Porendurchmesser von 8-, 10- oder 12-gliedrigen Sauerstoffringssystemen gebildet werden. Die Hauptklassen sind mit Beispielen in der folgenden Aufzählung genannt:

- Achtringsysteme ( $\approx 4 \text{ \AA}$ ): Linde A, Zeolith  $\alpha$ , Erionit, Zeolith T
- Zehnringsysteme ( $\approx 5,5 \text{ \AA}$ ): ZSM 5, ZSM 11, ZSM 22, ZSM 48
- Zwölfringsystem ( $\approx 6\text{--}7 \text{ \AA}$ ): Faujasit, Mordenit, Linde L, ZSM 12

### 1.2.1 Formselektive Katalyse mit Zeolithen

Bei der Verwendung von Zeolithen als Katalysatoren spielen Größe und Form eine wichtige Rolle. Beim katalytischen Prozeß soll immer nur ein Edukt umgesetzt bzw. ein Produkt gebildet werden. Da sich ca. 95 % der aktiven Zentren im Innern des Zeolithen befinden und die inneren Zentren nur durch Porenöffnungen zu erreichen sind, kann man durch geeignete Wahl des Katalysators eine formselektive Umsetzung erzielen. Nach Weisz und Csicsery [50] gibt es drei Gruppen der formselektiven Umsetzung:

- Eduktformselektivität: Von den Edukten wird nur dasjenige umgesetzt, das aufgrund seiner Form in der Lage ist, die aktiven Zentren zu erreichen.
- Produktformselektivität: Von den Produkten wird nur dasjenige aus dem Porensystem herausgelassen, das aufgrund seiner Form in der Lage ist, die aktiven Zentren zu verlassen.
- Reaktionsformselektivität: Von den möglichen Reaktionen findet nur diejenige statt, die genug Platz an den aktiven Zentren hat.

### 1.2.2 Verwendung von Zeolithen in der Katalyse

Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, Zeolithe als Katalysator einzusetzen. Je nach Eigenschaft der jeweiligen Zeolithstruktur kann man die gewünschte Reaktion beeinflussen. In der folgenden Auflistung sind die typischen Eigenschaften von Zeolithen dargestellt:

- genau definierte Porengrößenverteilung
- große innere Oberfläche (ca.  $400\text{--}600\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
- hohe, einstellbare Brönsted-Acidität
- gute thermische Stabilität (je nach Gruppe bis zu  $1.300\text{ °C}$  temperaturbeständig)
- Variation des Si-Gehaltes der Gerüststruktur über einen weiten Bereich
- Einbettung unterschiedlicher Kationen durch Ionenaustausch
- einfache Synthese unter hydrothermalen Bedingungen

Während der letzten 20 Jahre wurden Zeolithe als Katalysatoren bei einer großen Zahl chemischer Reaktionen eingesetzt. Dabei wurde die formselektive Katalyse nicht nur bei Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen angewendet, sondern auch bei einer Vielzahl anderer chemischer Reaktionen mit praktischer Bedeutung.

Nach Chen [50] lassen sie sich in drei Gruppen einteilen:

- Umsetzung von Kohlenwasserstoffen
  - Olefine: Isomerisierung, Disproportionierung, Cyclisierung, H-Transfer, Oligomerisierung,
  - Paraffine: Isomerisierung, Cracken, M-Forming, Aromatisierung
  - Aromaten: Isomerisierung, Transalkylierung, Disproportionierung, Alkylierung, Dealkylierung, para-selektive Reaktionen

- Umsetzung anderer Verbindungen

Alkohole, Ether, Säuren, Aldehyde und Ester zu Kohlenwasserstoffen

Kohlenhydrate zu Kohlenwasserstoffen

Olefine zu Alkoholen und Estern

Synthese organischer N-Verbindungen: Amine, Aniline, Nitrile, Pyridine

- Umsetzung zu organischen Zwischenprodukten

Synthese von Alkylphenolen und Alkylthiophenolen

Aldolkondensation zu ungesättigten Aldehyden

Dehydrierung von Aldehyden zu Dienen

Skelettisomerisierung von Aldehyden zu Ketonen

Halogenierung / Dehalogenierung

Industrielle Anwendung finden Zeolithe allerdings zur Zeit nur in der Petrochemie und zum Teil in der Abgasreinigung von Industrie- und Reststoffverwertungsanlagen.

### 1.2.3 Zeolithe vom Typ ZSM 5

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Zeolith ist ein Repräsentant der Pentasilgruppe und wird als ZSM 5 (Zeolite Socony Mobil) oder MFI (Mobil Five) bezeichnet. Er gehört zu den mittelporigen Zeolithen und seine idealisierte Einheitszellenzusammensetzung lautet:



Er besteht aus einer Fünfring-Sekundär-Baueinheit (SBU = Secondary Building Units) und erzeugt dadurch ein zweidimensionales Porensystem von linearen, zickzackförmigen miteinander verbundenen Kanälen mit 10-Ring-Öffnungen. Die geraden Kanäle entlang der einen Achse haben einen elliptischen Querschnitt von  $5,1 \times 5,6 \text{ \AA}$  und sind mit den kreisrunden Kanälen von  $5,5 \text{ \AA}$  der anderen Achse verbunden.

Chemischen Verbindungen können sich in diesem kreuzenden Kanalsystem in drei Dimensionen bewegen und dabei an der Oberfläche reagieren. Die folgende Abbildung 1.3 zeigt die schematische Darstellung des Kanalsystems.

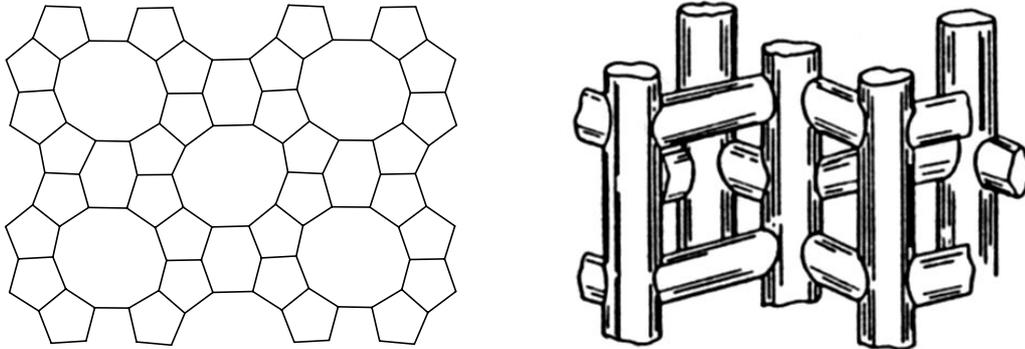


Abbildung 1.3: Kanalsystem des Zeolithen ZSM 5

Der ZSM 5 gehört zu der Gruppe von Zeolithen, die ein sehr hohes Si/Al-Verhältnis (Mol-Verhältnis von 30 bis unendlich) haben. Das bedeutet, daß das Austauschvermögen der Kationen  $M^{n+}$  sehr schwach ausgeprägt ist [63]. Diese Kationen können aber trotzdem, wie in Abschnitt 3.5 näher beschrieben, durch andere Atome und damit auch durch Eisen ausgetauscht werden. Auf diese Art können kristalline Eisensilikate mit Zeolithstruktur (Fe-ZSM 5) dargestellt werden.

Alle Zeolithe bilden aufgrund ihrer Gerüststruktur und unter Einsatz von Bindern (Herstellung von granulierten Stäbchen und Kugeln) ein gut durchströmbares System. Damit stellen Zeolithe in granulierter Form ein gut an die gewünschte chemische Reaktion anpassungsfähiges Festbettmaterial dar. Das so erzeugte poröse System kann in modifizierten Formen (abhängig von der Art des Zeolithen) in heterogen katalysierten Reaktionen (Gas-/Feststoff-Reaktionen) optimal als Katalysator eingesetzt werden.

### 1.3 Stofftransport bei heterogenen Reaktionen

Die Umsetzung eines Fluids an einem festen Katalysator stellt im Gegensatz zur homogenen Reaktion einen komplizierten Vorgang dar. Diese heterogene Reaktion an festen Oberflächen läßt sich in der Regel in die folgenden Einzelschritte unterteilen [58]:

1. Transport der Edukte an die äußere Oberfläche des Katalysators
2. Diffusion der Edukte in die Poren des Katalysators
3. Adsorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche
4. chemische Reaktion
5. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
6. Diffusion der Produkte aus den Poren des Katalysators
7. Transport der Produkte in die äußere Gasphase

Unter stationären Bedingungen sind die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilschritte von Hin- und Rücklauf der heterogenen Reaktion für jedes Stadium gleich. Der Teilschritt mit der geringsten Geschwindigkeit ist unter den gegebenen Bedingungen für den gesamten Prozeß geschwindigkeitsbestimmend. Für die kinetischen Gesetzmäßigkeiten heterogener Reaktionen ohne Diffusionshemmung sind die Schritte Adsorption, Reaktion und Desorption maßgebend. Der tatsächlich geschwindigkeitsbestimmende der drei Einzelschritte läßt sich mit den herkömmlichen kinetischen Untersuchungsmethoden nicht feststellen. Aufgrund dieser Tatsache resultieren oft komplizierte kinetische Gesetzmäßigkeiten, die für die heterogene Katalyse charakteristisch sind.

## 2 Fragestellung

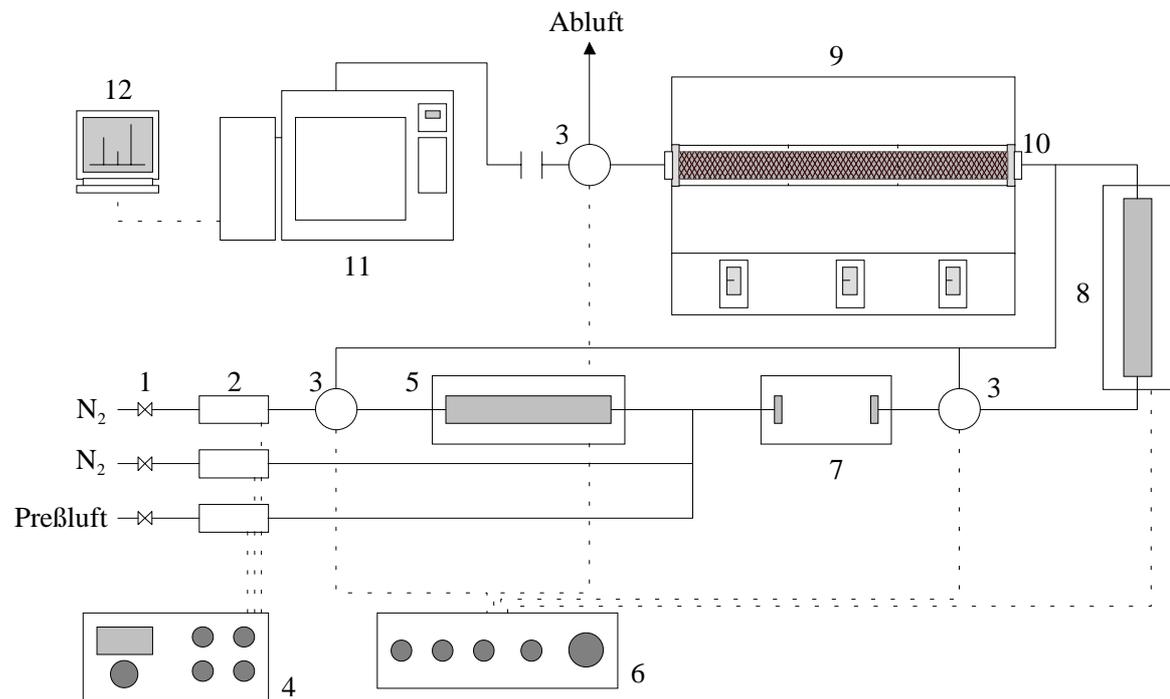
Der Einsatz von eisenhaltigen Katalysatoren bei der Dehalogenierung von aromatischen Systemen wie polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und polychlorierten Biphenylen aus großtechnischen Anlagen stellt eine kostengünstige und verfahrenstechnisch attraktive Alternative zu den zur Zeit angewendeten Methoden wie Entstaubung, Adsorption an Aktivkohle oder SCR-Verfahren dar. Um den Katalyseprozeß der Dehalogenierung optimieren zu können, ist es zuerst notwendig, den Mechanismus, die Zusammensetzung und die Beschaffenheit des eisenhaltigen Katalysatormaterials zu untersuchen und zu charakterisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Reaktionsbedingungen und der Mechanismus für die Dehalogenierung aromatischer Systeme mit eisenhaltigem Katalysatormaterial anhand der Modellsubstanz Monochlorbenzol offengelegt und beschrieben werden.

Grundlage für diese Arbeit bilden die unveröffentlichten Untersuchungsergebnisse von Dipl.-Chem. A. Berger [9], der sich im Vorfeld dieser Arbeit mit diesem Thema beschäftigt hat.

### 3 Beschreibung der Versuchsanlage

In der folgenden Abbildung 3.1 ist der Aufbau der Versuchsanlage mit den Bereichen Gasversorgung, Festbettreaktor und Gaschromatograph mit Massendetektor schematisch dargestellt.



- |   |   |    |                                     |
|---|---|----|-------------------------------------|
| 1 | Druckminderventil   | 7  | Gasmischzelle                       |
| 2 | Massendurchflußregler                                     | 8  | Wassersättiger                      |
| 3 | Magnetdreiweghahn   | 9  | Dreizonenofen                       |
| 4 | Vierkanal-Regeleinheit                                    | 10 | Festbettreaktor                     |
| 5 | Gasanreicherungszone                                      | 11 | Gaschromatograph mit Massendetektor |
| 6 | Elektronische Steuerung von<br>Temperatur und Dreiweghahn | 12 | GC-MSD-Computer                     |

Abbildung 3.1: Schematischer Versuchsaufbau

### 3.1 Gasversorgung

Als Trägergas dient technischer Stickstoff (Reinheit 4.6 der Firma LINDE AG) oder ein Gemisch aus Stickstoff und Preßluft aus der Gasversorgung des Instituts der Technischen Chemie Hannover. Die Vordrücke der Massendurchflußregler (Modelle F-201 EA  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und F-200D FA  $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  der Firma BRONCKHORST HIGH-TECH BV) werden über die jeweiligen Druckminderventile auf  $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  eingeregelt. Die Steuerung der Durchflußmesser erfolgt mit einer Vierkanal-Regeleinheit (Model E-1040 der Firma BRONCKHORST HIGH-TECH BV).

Der Wassereintrag in das Reaktorsystem erfolgt über einen mit destilliertem Wasser befüllten Sättiger ( $h = 100 \text{ mm}$ ) mit Glasfritte direkt in den Volumenstrom vor dem Festbettreaktor. Der Wassersättiger ist mittels eines Heizbandes (Modell HBST-250°C der Firma HORST) und einer Regeleinheit (Modell Type B 2 der Firma NORIS) temperierbar. Der Wassergehalt des Trägerstroms ergibt sich nach dem idealen Gasgesetz und dem maximalen Feuchtigkeitsgehalt von Stickstoff [64] aus dem eingestellten Volumenstrom und der Wassertemperatur des Sättigers. Über einen magnetisch gesteuerten Dreiweghahn kann der Wassersättiger dem Reaktorvolumenstrom zu- oder weggeschaltet werden.

Die Zugabe der halogenierten aromatischen Systeme (hier Monochlorbenzol und Dichlorbenzol) sowie der nichthalogenierten aromatischen Systeme (hier Benzol und Phenol) in den Gesamtvolumenstrom erfolgt über eine Gasanreicherungszone (Verfahren wie bei dem Wassersättiger) im vorderen Bereich der Meßapparatur.

Über ein Bypass-System (Massendurchflußregler 1) wird ein definierter Anteil des Volumenstroms ( $\text{N}_2$ ) über die Gasanreicherungszone geführt (Abb. 3.2). Über die Einstellungen am Massendurchflußregler 1 (MDR für Gasanreicherungszone), Massendurchflußregler 2 (MDR für Bypass-Strom mit  $\text{N}_2$ ) bzw. Massendurchflußregler 3 (MDR für Bypass-Strom mit Preßluft) sowie der Verwendung einer 5-Punktkalibrierung (hier Monochlorbenzol, siehe Anhang A) läßt sich der Anteil an Chlorbenzol im Reaktorvolumenstrom (Abb. 3.3) definiert einstellen.

Alle Schlauchverbindungen bestehen aus Gründen des inerten Verhaltens gegenüber den Reaktionspartnern aus Teflon.

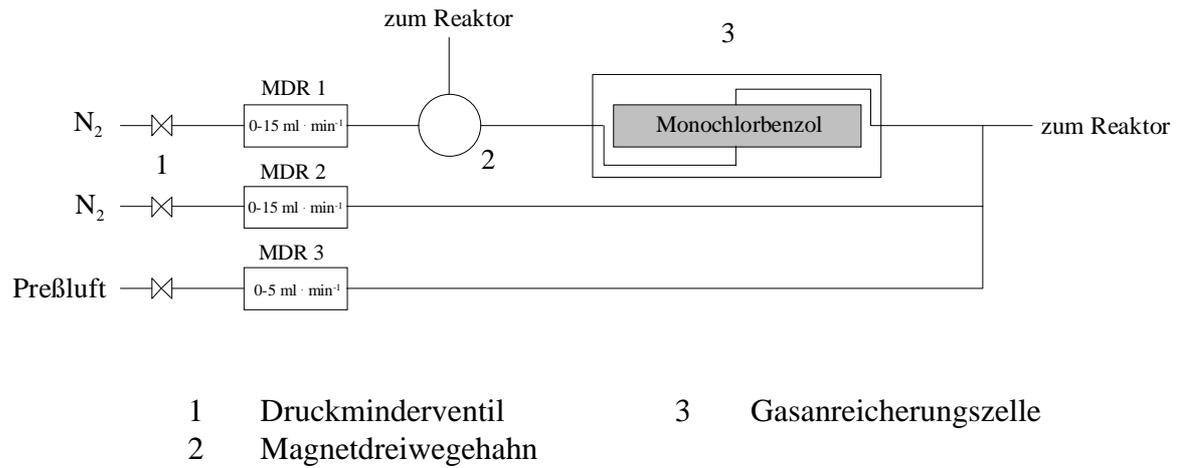


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Gasversorgung

In folgender Abbildung sind die bei verschiedenen Einstellungen der Massendurchflußregler MDR 1 und MDR 2 erzeugten Monochlorbenzolkonzentrationen im Gesamtvolumenstrom in ppm dargestellt:

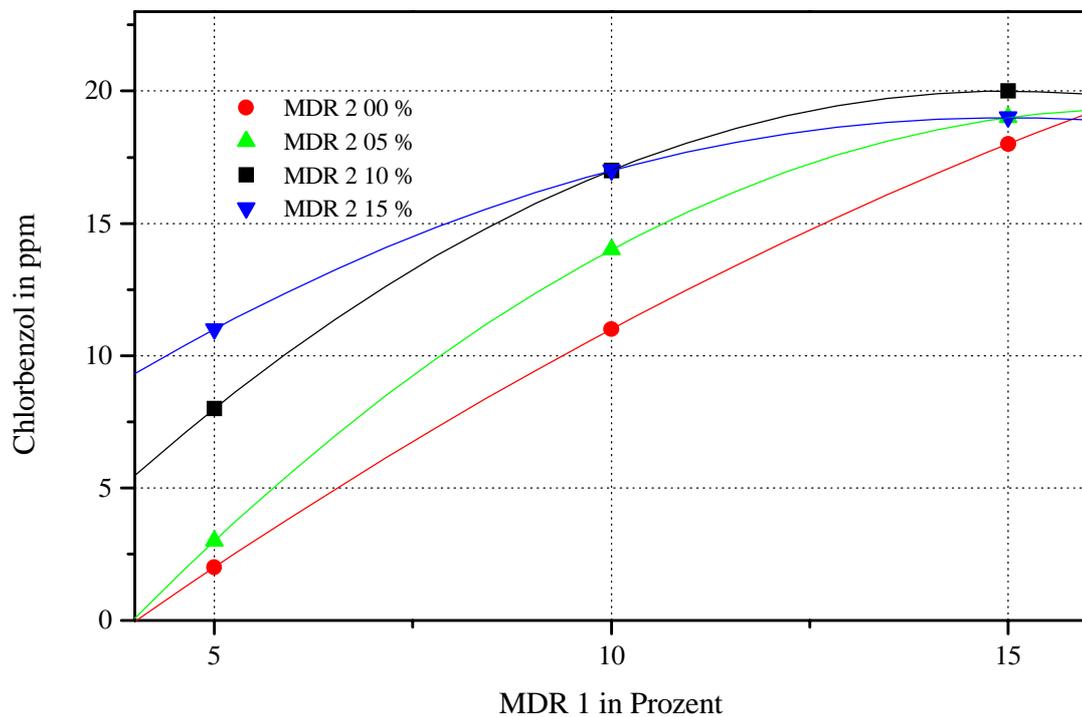
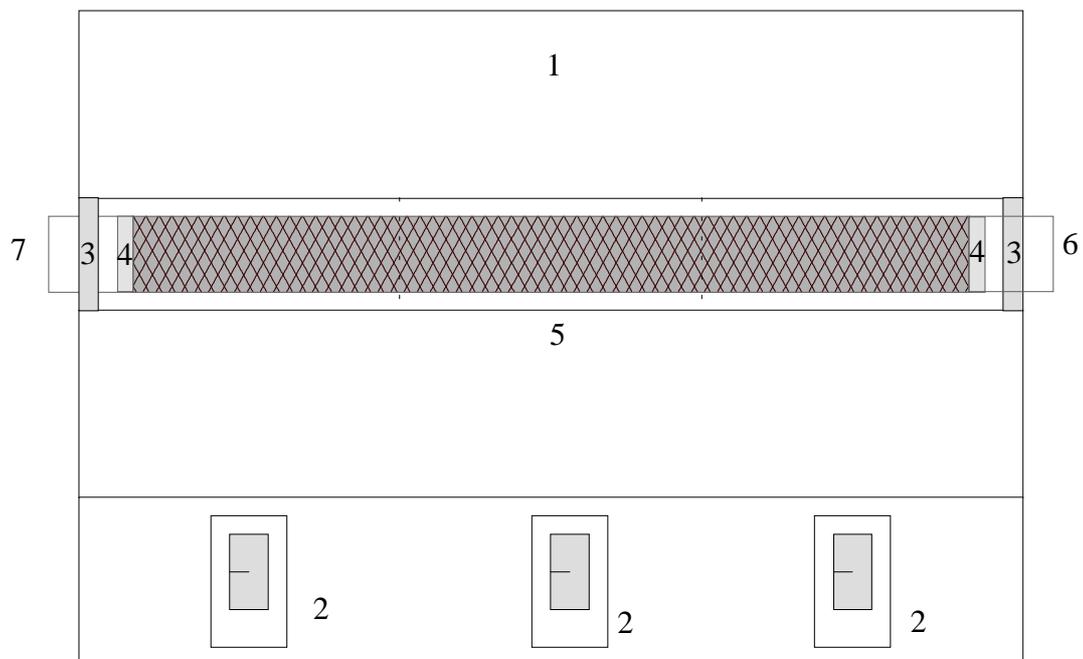


Abbildung 3.3: Regelung der Massendurchflußregler MDR 1 und MDR 2 zur Einstellung definierter Monochlorbenzolkonzentrationen

### 3.2 Reaktoreinheit

Die Abbildung 3.4 zeigt die verwendete Festbettreaktoreinheit. Sie besteht aus einem Dreizonenofen (Modell TZF 12/65 der Firma CARBOLITE) und einem Quarzrohr mit einer Gesamtlänge von 750 mm. Das Quarzrohr hat einen Innendurchmesser von 10 mm und wird zentriert über eine Länge von 500 mm (entspricht einem Volumen von 40 cm<sup>3</sup>) mit Reaktormaterial gefüllt. Die beiden Öffnungen des Quarzrohres werden mit Glaswolle verfüllt, so daß das Reaktormaterial nicht verrutschen kann, aber eine Durchströmung des Festbettes gewährleistet ist.



- |   |                    |   |           |
|---|--------------------|---|-----------|
| 1 | Dreizonenofen      | 5 | Festbett  |
| 2 | Temperaturregler   | 6 | Gaseinlaß |
| 3 | Quarzrohrhalterung | 7 | Gasauslaß |
| 4 | Glaswolle          |   |           |

Abbildung 3.4: Reaktoreinheit

Das Quarzrohr besitzt an beiden Seiten (Nr. 6 und 7) Normschliffhülsen. In diese Anschlüsse sind Schliffoliven eingesetzt, die das System mit der Gaseinheit und über ein Probenahmesystem mit dem Gaschromatographen verbindet. Es liegt waagrecht gelagert auf zwei Halterungen aus Keramik an den Seiten des Heizraumzylinders. Der Heizraumzylinder des Ofens hat einen Durchmesser von 70 mm und eine Länge von 600 mm. Die maximale Arbeitstemperatur beträgt 1.200 °C. Die Heizzone kann dreigeteilt werden. Die Steuerung der Heizzonen (Nr. 2) erfolgt über intern eingebaute Regler und Thermoelemente (Modell Eurothem der Firma STRÖHLEIN INSTRUMENTS).

Das vor der Reaktoreinheit hergestellte Gasgemisch tritt bei Nr. 6 in den Reaktor ein und wird bei einem Volumenstrom von  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  an der heißen Reaktormaterialoberfläche zur Reaktion gebracht. Nach einer Verweilzeit von circa 180 Sekunden verläßt das Gasgemisch die Reaktoreinheit an Nr. 7. Die den Reaktor verlassende Abluft wird entweder zur Bestimmung der Zusammensetzung über ein Septum mittels einer gasdichten Spritze (Modell *Gastight® 1710* 100 µl der Firma HAMILTON) entnommen und dem Gaschromatographen zugeführt oder in das Abluftsystem des Instituts geleitet.

### 3.3 Festbett

Der Festbettreaktor ist der Prototyp für heterogene Reaktionen zwischen Feststoffen und strömenden fluiden Phasen.

Im ersten Versuchsabschnitt wird ein Gemisch aus feinem Eisenpulver und Calciumoxid mit definiertem Wassergehalt als Katalysatormaterial verwendet. Bei heterogen katalysierten Reaktionen im Festbett ist es sinnvoll, zur Vermeidung eines zu hohen Druckverlustes Teilchengrößen von einigen Millimetern bis zu einigen Zentimetern zu verwenden. Daher wird dem Katalysatormaterial Bimsstein mit einer Korngröße von 2 bis 3 mm als Trägermaterial zugesetzt.

Eine Bestimmung der im Reaktor vorliegenden Schüttdichte  $\rho_{\text{Sch}}$  und des relativen Kornzwischenraumvolumens  $\varepsilon$  ist aufgrund der sehr starken Inhomogenität nicht sinnvoll, da im Normalfall die feinen Komponenten Eisenpulver und Calciumoxid im Reaktor nach unten sinken und die Komponente Bimsstein oben bleibt. Bei diesem Festbett ist davon auszugehen, daß sich eine Kanalströmung im Bereich des Bimssteins bildet und die reaktiven Zentren der anderen Komponenten nicht erreicht werden. Eine effektive Ausnutzung der aktiven Oberfläche ist hierbei nicht gegeben. Läßt man die Komponente Bimsstein jedoch weg, so ist der Druckverlust wie oben beschrieben zu hoch.

Im zweiten Versuchsabschnitt wird das inhomogene System Eisenpulver-Calciumoxid-Bimsstein durch ein gut zu definierendes pelletiertes kristallines Eisensilikat mit Zeolithstruktur vom Typ ZSM 5 (hier Fe-ZSM 5 der Firma BASF AG) ersetzt. Neben den verbesserten chemischen und katalytischen Eigenschaften entsteht so ein definiertes Festbett mit geringen Druckverlusten und hoher aktiver Oberfläche. Die Schüttdichte  $\rho_{\text{Sch}}$  dieses Festbettes beträgt  $458,6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Zu ihrer Bestimmung wird der pelletierte Fe-ZSM 5 in einen Meßzylinder gegeben, gerüttelt bis das Material nicht mehr nachgibt, und anschließend ausgewogen.

Da für den Fe-ZSM 5 keine wahre Dichte  $\rho_{\text{w}}$  definiert ist, wird das relative Zwischenkornvolumen  $\varepsilon$  nicht mit

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{Sch}}}{\rho_{\text{w}}} \quad (3.1),$$

sondern mit

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{F}}}{V_{\text{F}} + V_{\text{S}}} \quad (3.2)$$

( $V_{\text{F}}$  = Volumen der fluiden Phase,  $V_{\text{S}}$  = Volumen der festen Phase im Reaktionsraum) berechnet. Für dieses Festbett ergibt sich das Kornzwischenraumvolumen  $\varepsilon = 0,432$ .

### 3.4 Gasanalytik und Datenaufnahme

Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgt durch eine zeitaufgelöste Messung mittels eines Gaschromatographen (Modell Series II 5890) mit Massendetektor (Modell Series 5972) der Firma HEWLETT PACKARD (GC-MSD).

Im Rahmen dieser Arbeit werden speziell die folgenden Verbindungen anhand ihres Massenspektrums identifiziert und quantifiziert (Spektrensammlung [83], siehe Anhang B):

Monochlorbenzol, Dichlorbenzol, Benzol, Phenol, Dibenzofuran, Chlorwasserstoff

Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wird mit einer gasdichten Spritze (100  $\mu\text{l}$ ) in regelmäßigen zeitlichen Abständen an einer Probenahmestelle, die direkt hinter der Reaktoreinheit liegt, entnommen und dem Gaschromatographen zugeführt. Das Gemisch wird in den Injektor (Splittbetrieb, 200 °C) eingespritzt und mittels einer Säule (Modell HP 5 der Firma HEWLETT PACKARD) bei isothermer Ofentemperatur von 100° C und einem Flow von 0,5 ml  $\cdot$  min<sup>-1</sup> aufgetrennt. Als Detektor wird ein Massenspektrometer eingesetzt. Die aufgetrennten Gasbestandteile werden bei einer Detektortemperatur von 280° C durch die Quadrupoleinheit zum Multiplier geführt. Die elektrisch verstärkten Signale werden einem Datenauswertungsrechner übermittelt. Die Kontroll- und Auswertungsprogramme geben genaue Aussagen über die chemische Zusammensetzung der aufgetrennten Gasbestandteile und damit über den Verlauf der Reaktion.

Die eingestellten und verwendeten Parameter des Gaschromatographen und des Massendetektors (Programmmethoden) sind im Anhang C dargestellt.

Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer 5-Punktkalibrierung für Monochlorbenzol. Zur Erstellung der Kalibriergeraden wird eine definierte Menge (0,1 ml) Monochlorbenzol in eine 1000 ml-Gasmaus, die mit Stickstoff gefüllt ist, überführt und zwecks guter Vermischung im Ofen auf 100 °C erwärmt.

Dann werden definierte Mengen (10, 25, 50, 75 und 100  $\mu\text{l}$ ) der Gasphase zehnmal entnommen und unter Verwendung der gleichen Methode des Auswertungsprogramms mit dem GC-MSD gemessen. Die Fläche der jeweils erhaltenen Peaks der Chromatogramme wird vom Auswertungsprogramm bestimmt.

Von den 10 Einzelmessungen der Kalibrierpunkte (10, 25, 50, 75 und 100 ppm) wird der Mittelwert gebildet und die Peakfläche (Area) gegen Konzentration (Monochlorbenzol in ppm) zur Erstellung der 5-Punktkalibrierung aufgetragen (siehe Anhang A).

Die indirekte Bestimmung der anderen Parameter wie Benzol und Phenol erfolgt im Verhältnis der Zunahme dieser Peakflächen zur Abnahme der Peakfläche des Monochlorbenzols.

### 3.5 Darstellung von kristallinen Eisensilikaten mit Zeolithstruktur

Das kristalline Eisensilikat mit Zeolithstruktur wurde von der Firma BASF AG für Forschungszwecke zur Verfügung gestellt. Es wird durch Kristallisation aus einer Mischung von Wasserglas und einer wäßrigen Aminlösung bei Temperaturen von 100–200 °C unter dem Eigendruck der Lösung und in Gegenwart von Eisen(III)-oxid und/oder Eisen(III)-hydroxid hergestellt. Laut einer chemischer Analyse aus dem Jahre 1980 wurden die folgenden Bestandteile festgestellt [60]:

Gewichtsprozent	Komponente
0,42	Na <sub>2</sub> O
2,90	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
88,60	SiO <sub>2</sub>
0,64	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7,44	H <sub>2</sub> O

Tabelle 3.5.1: Chemische Analyse Fe-ZSM 5 vom 07. Februar 1980 [60]

## 3.6 Feststoffuntersuchungen

### 3.6.1 Organische Komponenten

Die Analytik möglicher organischer Rückstände, die bei der Dehalogenierungsreaktion entstehen, erfolgt mittels Gaschromatograph und Massendetektor. Dazu wird ca. 1 mg des organischen Rückstandes in 10 ml Chloroform bzw. 10 ml Cyclohexan gelöst. Von dieser Lösung wird 1 µl in den Injektor des Gaschromatographen eingespritzt.

Nach Abtrennung des Lösungsmittels und Auftrennung der Einzelkomponenten mittels Säule werden die Substanzen mit dem Massendetektor identifiziert. Die meßtechnischen Daten sind im Anhang C dargestellt.

### 3.6.2 Anorganische Komponenten

Die Analytik des Katalysatormaterials Fe-ZSM 5 erfolgt mittels röntgendiffraktometrischer Pulveraufnahmen (durchgeführt von Herrn Dr. T. M. Gesing vom INSTITUT FÜR MINERALOGIE) und Elementaranalysen RFA (durchgeführt vom Laboratorium Altenberge der DR. E. WEBLING GRUPPE).

Für die röntgendiffraktometrische Pulveraufnahme werden 0,1 bis 0,2 g der Probe in einer Achat-Reibeschale zerkleinert und auf einem Probenträger präpariert, so daß ein Preßling mit einem Durchmesser von 1 cm, einer Höhe von 3 mm und einer glatten Oberfläche entsteht. Nach der Justierung des Meßgerätes mit reinem Silicium wird die Probe mit Hilfe eines Position-Sensitiv-Detektors (PSD) im Röntgenstrahl ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) vermessen ( $2\Theta$ ). Die erhaltenen Winkelwerte werden von dem Auswertungsprogramm (Sammlung einschlägiger Diffraktogramme [31, 71]) unter Zuhilfenahme der Bragg-Beziehung  $2d \cdot \sin\varphi = n \cdot \lambda$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) [48] in Schichtwerte umgerechnet.

Für die Elementaranalyse werden circa 4 g der Probe in einer Achat-Reibeschale zerkleinert und mit Analysenwachs der Firma MERCK unter einem Druck von 15 t zu einem Preßling verarbeitet. Dieser Preßling wird im Röntgenfluoreszenzanalysator auf einem Probenteller präpariert und über einen Polarisator mit energiereicher Rhodiumstrahlung analysiert.

Dabei werden die Fluoreszenzimpulse aus der Probe zu einem Si/Li-Detektor weitergeleitet. Mit Hilfe eines Auswertungsprogramms können diese Impulse qualitativ und quantitativ (über zertifizierte Standards) einem chemischen Element zugeordnet werden.

### 3.7 Charakterisierung des Katalysatormaterials

#### 3.7.1 Eisenpulver und Calciumoxid mit Bimsstein als Trägermaterial

Im ersten Teil der Versuchsreihe wird ein Gemisch von 5 g Eisenpulver, 5 g Calciumoxid, 10 g Bimsstein und 1,25 g dest. Wasser verwendet. Eine Charakterisierung dieses Katalysators ist aufgrund des inhomogenen Systems innerhalb des Reaktors nicht möglich. Eine homogene Vermengung der Komponenten Eisen und Calciumoxid läßt sich auf der Oberfläche des Bimssteins nicht durchführen. Ein Großteil des Fe-Pulvers und des CaO sammelt sich immer im unteren Bereich des Reaktors, während der Bimsstein im oberen Bereich verbleibt.

#### 3.7.2 Kristalline Eisensilikate mit Zeolithstruktur

Im zweiten Teil der Versuchsreihe wird ein kristallines Eisensilikat mit Zeolithstruktur (Typ ZSM 5, hergestellt von der Firma BASF AG) verwendet. Zur Charakterisierung dieses Katalysatormaterials wurden verschiedene qualitative und quantitative Untersuchungen durchgeführt.

- Oberflächenbestimmung

Zur Bestimmung der Zeolithoberflächen wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hesse am INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE HANNOVER eine Adsorptions-/Desorptionsisotherme mit gasförmigem Stickstoff bei 77 K an einer ASAP (Modell 2000 der Firma MICROMERITICS) aufgenommen. Zur Messung wurden 0,6302 g der Probe in ein Probengefäß eingewogen und 12 Stunden bei 350 °C bis zu einem Enddruck von 0,395 Pa (3 µm Hg) evakuiert. Der Wasserverlust betrug 1,92 Gew.-% (entspricht 0,121 g).

Die Auswertung erfolgte nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode). Die erhaltene Isotherme ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

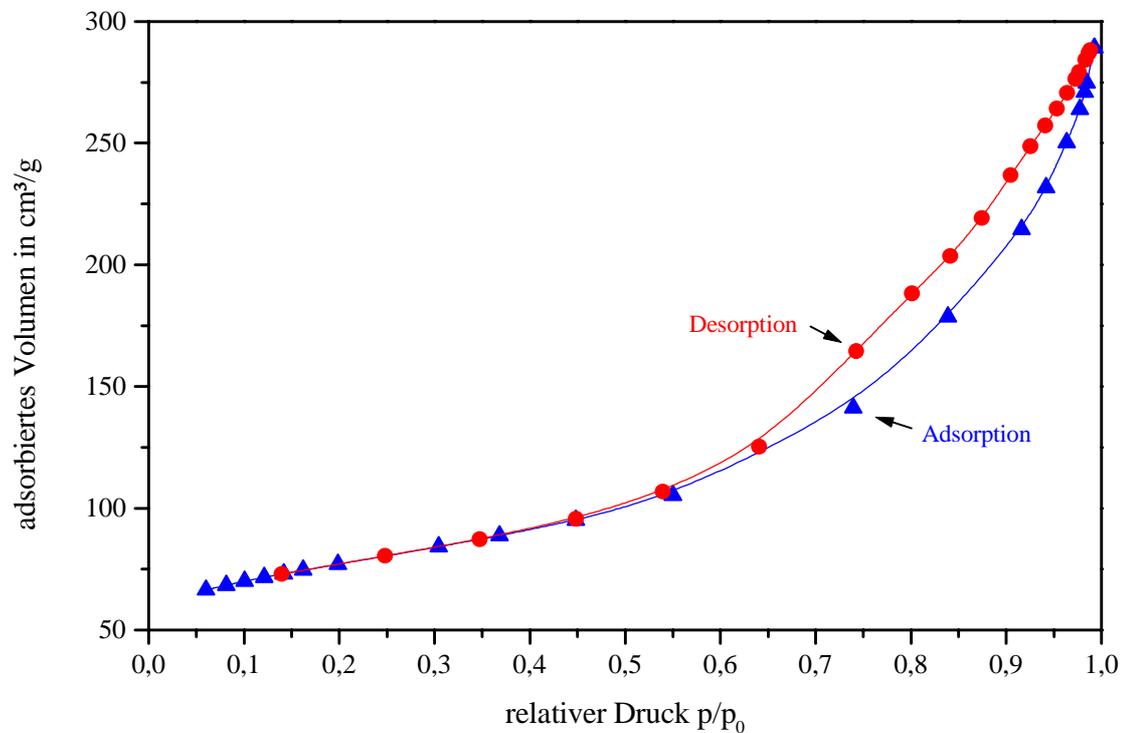


Abbildung 3.5: Adsorptions-/Desorptionsisotherme von Fe-ZSM 5

Die BET-Oberfläche des Fe-ZSM 5 beträgt  $268,4637 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Aus diesem Wert und der Kurvenform der Isotherme folgt, daß es sich bei der untersuchten Substanz um ein mikro-poröses System mit einer hohen spezifischen Oberfläche handelt.

- Röntgendiffraktometrische Pulveraufnahme

Zur Charakterisierung des kristallinen Eisensilikats mit Zeolithstruktur wurde am INSTITUT FÜR MINERALOGIE DER UNIVERSITÄT HANNOVER von Herrn Dr. Gesing eine Pulveraufnahme in einem Gemisch von Xenon und Methan bei 295 K aufgenommen. Mit einem Diffraktometer (Modell PW 18100 der Firma PHILIPS) wurde die Probe mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung in Reflexion vermessen. Die folgende Abbildung 3.6 zeigt das erhaltene Spektrum:

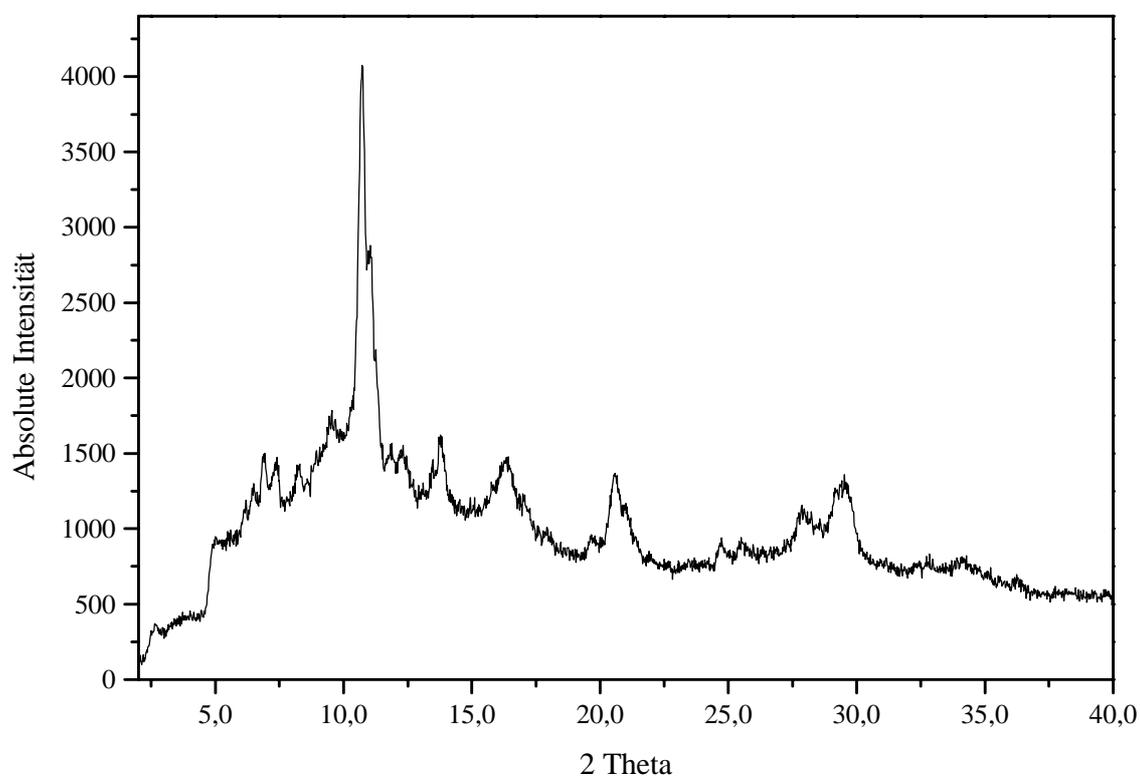


Abbildung 3.6: Röntgendiffraktometrische Pulveraufnahme vom Fe-ZSM 5

Dieses Spektrum des kristallinen Eisensilikats dient im Laufe dieser Arbeit als Referenz. Es wird mit Spektren der im Reaktor als Katalysator verwendeten kristallinen Eisensilikate verglichen, um festzustellen, ob sich die Struktur des Zeolithen (hier Fe-ZSM 5) verändert.

- Elementaranalyse

Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung des kristallinen Eisensilikats mit Zeolithstruktur wurde eine Elementaranalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) im Chemischen Laboratorium der DR. E. WEßLING GRUPPE in Altenberge durchgeführt. Die Probe wurde dabei in einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalysator (Modell ED-RFA X-Lab der Firma SPECTRO) vermessen. Die folgende Tabelle 3.7.1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse:

Komponenten	Fe-ZSM 5 Gewichtsanteile in Prozent
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,10
SiO <sub>2</sub>	62,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,00
H <sub>2</sub> O	0,64
K <sub>2</sub> O	0,04
CaO	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,08
SO <sub>3</sub>	0,10
sowie die folgenden Substanzen	in mg · kg <sup>-1</sup>
MnO	100
BaO	40
Cl	1.000
Cr	20
Ni	21
Zn	70

Tabelle 3.7.1: Chemische Analyse (RFA) des Fe-ZSM 5

## 4 Experimentelle Durchführung

### 4.1 Experimentelle Grundlagen

Die experimentellen Grundlagen für diese Arbeit wurden aus der unveröffentlichten Arbeit Bergers [9] entwickelt.

Berger und Habekost [7, 8] haben im Rahmen ihrer Untersuchungen festgestellt, daß einige chlorierte organische Verbindungen bei Reaktionen in einem Eisenreaktor dehalogeniert werden. In einem Glasreaktor waren diese Reaktionen nicht zu beobachten. Als Grund für diese Dehalogenierung wurde daher das Vorhandensein von Eisen angesehen [9]. Beispiele dafür liefern auch die organische Synthesechemie und die angewandte Technische Chemie. Pikrylchlorid (2,4,6-Trinitrochlorbenzol) läßt sich in Gegenwart von Eisenspänen und verdünnter Salzsäure in Triaminobenzol überführen [53]. Monochlorbenzol-Kontaminationen in industriellen Abwässern sind nach dem Passieren einer Eisenpulver-Sand-Säule fast vollständig zu Cyclohexanol abgebaut [14, 85]. Mit polychlorierten Biphenylen in industriellen Abwässern wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Der Abbaumechanismus konnte dabei allerdings nicht geklärt werden. Weitere Versuche von Berger [7, 8, 9] haben diese Dehalogenierungsreaktion bestätigt.

Der Einsatz von Eisen für die Dehalogenierung von chlorierten aromatischen Systemen wie polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen sowie polychlorierten Biphenylen hat den großen Vorteil, daß das Eisen ökotoxikologisch weitgehend als unbedenklich einzustufen ist.

Zur Überprüfung und Erforschung der Dehalogenierungsreaktion wurde von Berger [9] in einem Festbettreaktor Eisen mit chlorierten Aromaten zur Reaktion gebracht. Die Parameter der Versuchsbedingungen wie Temperatur, Trägergas, Sauerstoffgehalt, Anwesenheit von Wasserstoff oder Verwendung von Magnesium, Aluminium oder Zink als Katalysator wurden im Laufe jener Arbeit variiert.

Aus den erhaltenen Ergebnissen der durchgeführten Versuche war zu erkennen, daß die folgenden technischen Bedingungen optimal für die Dehalogenierung von organischen Verbindungen waren:

- Reaktortemperatur von 400 °C
- Stickstoff als Trägergas
- Eisenpulver mit Calciumoxid/Calciumhydroxid als Katalysatormaterial
- Bimsstein als Trägermaterial für das Festbett

Diese Bedingungen bilden im ersten Teil dieser Arbeit die Grundlage für die durchgeführten Versuche der Dehalogenierung organischer aromatischer Systeme.

Als chlorierte organische Modellsubstanz wird aufgrund der Umweltverträglichkeit Monochlorbenzol, in nachfolgenden Versuchen auch Dichlorbenzol, verwendet. Ein weiterer Vorteil dieser Verbindung ist, daß die Dehalogenierung von Monochlorbenzol aufgrund der energetischen Lage des Moleküls unter normalen Bedingungen [15] kaum möglich ist. Es ist erwiesen, daß die Abspaltung des letzten am aromatischen Ringsystem vorhandenen Chloratoms den größten energetischen Aufwand benötigt. Damit kann Monochlorbenzol ebenfalls als Modellsubstanz (abgesehen von sterischen Gründen) für die Dehalogenierung von polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und polychlorierten Biphenylen dienen. Vorteilhaft ist auch die Verfügbarkeit von Mono- und Dichlorbenzol, die bei Raumtemperatur in flüssiger Phase vorliegen und deshalb leicht über eine Gasanreicherungszone in das Anströmgas einzubringen sind. In weiteren Versuchen zur Klärung des Mechanismus werden auch Phenol und Benzol eingesetzt.

## 4.2 Darstellung der Katalysatormaterialien

### 4.2.1 Darstellung des Eisen-Calciumoxid-Bimsstein-Gemisches

Für die Herstellung des Eisen-Calciumoxid-Bimsstein-Gemisches wird in einem Becherglas 5,0 g reines, trockenes Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ;  $M_r = 56,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Firma RIEDEL DE HAËN mit 5,0 g feinem Eisenpulver (Fe-Pulver;  $M_r = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Firma FLUKA sorgfältig vermengt. Zu dem Gemisch werden im Anschluß vorsichtig 1,25 g destilliertes Wasser (dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ) zugegeben und vermischt. Nach der Zugabe des Wassers tritt eine starke Wärmeentwicklung auf. Das Becherglas wird mit Aluminiumfolie abgedeckt und circa 30 Minuten stengelassen. In dieser Zeit nimmt das Volumen des Gemisches auf circa das Doppelte zu. Dies ist ein Indiz dafür, daß das  $\text{CaO}$  wasserfrei und somit aktiv war und das zugegebene dest.  $\text{H}_2\text{O}$  im Verbund Fe-Pulver/ $\text{CaO}$  eingebaut wurde. Durch diese Volumenzunahme wird die aktive Oberfläche des Eisenpulver-Calciumoxid/-hydroxid-Gemisches in erheblichem Ausmaß vergrößert.

Danach werden dem Gemisch 10,0 g Bimsstein mit einer Korngröße von 2 bis 5 mm zugegeben. Das gesamte Gemisch wird noch einmal sorgfältig vermengt und mit Hilfe eines Glastrichters in das Reaktorquarzrohr überführt. Hier ist darauf zu achten, daß sich das Katalysatormaterial nicht entmischt. Dies kann später bei der Reaktion im Reaktor zur Kanalbildung führen. In diesem Fall verlassen die Edukte den Reaktor wieder, ohne an der aktiven Oberfläche des Katalysators reagieren zu können.

In weiteren Versuchen werden Variationen an diesem Gemisch vorgenommen. Zum einen wird das Fe-Pulver zeitweise durch kleine Eisennetze, sogenannte Raschig-Ringe (10,0 g), Eisenspäne (5,0 g) oder Edelstahlspäne (5,0 g) ersetzt. Die Eisennetze haben eine Größe von 5 mm x 20 mm, einen Netzabstand von 300  $\mu\text{m}$  und sind zu kleinen Rollen von ca. 5 x 5 x 5 mm aufgewickelt. Die Späne haben eine ungefähre Größe von 10 mm x 10 mm x 100  $\mu\text{m}$ .

Zum anderen wird das Bimsstein-Calciumoxid/-hydroxid-Gemisch durch pelletiertes reines  $\text{SiO}_2$  (20,0 g AF 125, Durchmesser 1 mm) der Firma DEGUSSA AG, durch einen pelletierten Natrium A-Zeolithen (20,0 g SP7-8432, Durchmesser 2 mm) sowie einen pelletierten 13 X-Zeolithen (20,0 g SP7-9029, Durchmesser 2 mm) der Firma GRACE DAVISON ersetzt. Die Herstellung dieser modifizierten Gemische ist grundsätzlich mit dem oben beschriebenen Handlungsablauf identisch.

#### 4.2.2 Darstellung des Eisenoxalat-Zeolith-Gemisches

Für die Herstellung des Eisenoxalat-Zeolith-Gemisches werden in einem Becherglas 7,0 g Eisen(II)-oxalat-Dihydrat ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ;  $M_r = 179,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Firma FLUKA mit 15 ml Methanol ( $\text{MeOH}$ ;  $M_r = 32,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Firma FLUKA sorgfältig vermennt. Danach gibt man zu dem Gemisch 20,0 g pelletierten Natrium A-Zeolithen (SP7-8432, Durchmesser 2 mm) der Firma GRACE DAVISON. Das überschüssige MeOH wird abgossen und das Material an der Luft vorgetrocknet. Nach circa einer Stunde wird das Reaktormaterial mit Hilfe eines Glastrichters in den Quarzrohrreaktor überführt und anschließend drei Stunden mit Stickstoff gespült. Dann wird der Reaktor langsam (5 K pro Minute) auf 400 °C aufgeheizt und weitere 24 Stunden mit  $\text{N}_2$  gespült. Während dieser Zeit wird das überschüssige Methanol aus dem Katalysatormaterial verdrängt, und das  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  reagiert durch die zugeführte Wärme zum  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_z$ -Gemisch [33] (Gleichung 4.1 und 4.2).



#### 4.2.3 Darstellung von kristallinen Eisensilikaten mit Zeolithstruktur – Fe-ZSM 5

Das kristalline Eisensilikat Fe-ZSM 5 mit Zeolithstruktur wird von der Firma BASF für Forschungszwecke zur Verfügung gestellt. Die Herstellung ist im Kapitel 3.5 bzw. in der Offenlegungsschrift der Firma BASF AG [60] beschrieben.

## 4.3 Dehalogenierungsversuche mit verschiedenen Katalysatorsystemen

### 4.3.1 System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein

Im folgenden Abschnitt werden die Betriebsbedingungen und die Meßparameter zur Umsetzung von Monochlorbenzol am Eisen-Calciumoxid-Bimsstein-Katalysator beschrieben.

Nach dem Beladen des Festbettreaktionsrohrs mit dem Katalysatormaterial wird das Rohr in den kalten Ofen geschoben. Mit einem Stickstoffstrom von  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  wird das Reaktorfestbett 30 Minuten gespült. Danach wird der Ofen auf  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird der gesamte Volumenstrom bzw. ein Teilvervolumenstrom (siehe unten) durch die Gasanreicherungszone in den Reaktor geleitet.

Der Gesamtreaktorvolumenstrom  $\dot{V}$  beträgt bei allen durchgeführten Messungen  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Das entspricht einer Verweilzeit von circa 100 Sekunden für das Monochlorbenzol in der Reaktorzone. Es werden zwei verschiedene Monochlorbenzolkonzentrationen eingestellt. Zunächst wird ohne Bypass gearbeitet. Das bedeutet, daß der gesamte Reaktorvolumenstrom durch die Gasanreicherungszone geleitet wird. Gemäß Abbildung 3.3 entspricht dies einer Konzentration von 17,5 ppm Monochlorbenzol.

Alternativ dazu wird ein Teil des Volumenstroms ( $\text{MDR } 2 = 5 \%$ , entspricht  $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) über den Bypass und der andere Teil ( $\text{MDR } 1 = 10 \%$ , entspricht  $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) über die Gasanreicherungszone in den Reaktor geleitet. Gemäß Abbildung 3.3 entspricht dies einer Konzentration von 14,0 ppm Monochlorbenzol.

Bei den Versuchen mit Sauerstoff beträgt der Sauerstoffgehalt je nach Versuchsbedingungen 0 Vol.-% oder 7 Vol.-%. Die Betriebstemperatur des Reaktors wird mit  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  unverändert gelassen. Im ersten Teil der Versuche wird keine Wasseranreicherung im Reaktorvolumenstrom vorgenommen. Im zweiten Teil der Versuchsreihe wird der Gesamtvolumenstrom vor dem Reaktor durch einen temperierten Wassersättiger ( $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ) geleitet. Das entspricht einem Gesamtwassergehalt von 0,036 Vol.-%.

Zeitgleich beginnt die Aufnahme der gaschromatographischen Spektren und damit verbunden die massenspektroskopische Auswertung der aufgetrennten Substanzpeaks. Zu diesem Zweck werden zunächst alle 15 Minuten, nach drei Stunden alle 60 Minuten mittels einer gasdichten Spritze 100  $\mu\text{l}$  Abströmgas direkt nach dem Festbettreaktor entnommen und in den GC-MSD injiziert. Zur Vermeidung der Verschleppung von Verunreinigungen aus dem Abluftsystem der Apparatur bei der Probenahme ist direkt nach dem Festbettreaktor ein Dreiwegehahn geschaltet. Dieser leitet den Reaktorvolumenstrom nur zur Messung in einen sauberen Probeentnahmebereich, in dem der Injektionsvorgang ohne Querstörungen durchgeführt werden kann.

Die qualitative Auswertung erfolgt über die Charakterisierung der jeweiligen Massenspektren. Die quantitative Auswertung der Monochlorbenzolspektren erfolgt über die errechneten Flächenintegrale der Intensität-Zeit-Profile und unter Zuhilfenahme einer gemessenen 5-Punktkalibrierung für Monochlorbenzol (siehe Abschnitt 3.4 und Anhang A).

Zur Berechnung des Integrals wird die Trapezsummenregel (Abbildung 4.1) nach Gleichung 4.3 herangezogen [52]:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{2 \cdot n} \cdot (2f(x_1) + 2f(x_2) + \dots + 2f(x_{n-1}) + f(b)) \quad (4.3)$$

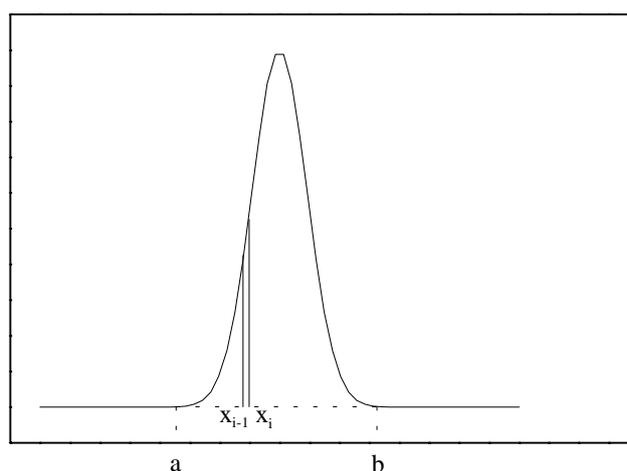


Abbildung 4.1: Trapezsummenregel

Die Integration erfolgt vom Beginn (a) bis zum Ende (b) des Peaks. Die Summen der Flächen unter der Kurve bilden die entsprechende Konzentration von Monochlorbenzol.

Die indirekte Bestimmung der anderen Parameter wie Benzol und Phenol erfolgt im Verhältnis der Zunahme dieser Peakflächen zur Abnahme der Peakfläche des Monochlorbenzols.

Die Betriebsbedingungen und die Auswertung der Zusammensetzung des Reaktorausgangsgases werden bei allen weiteren durchgeführten Versuchen, sofern dort nicht explizit erwähnt, wie in diesem Abschnitt beschrieben, beibehalten bzw. durchgeführt.

#### 4.3.2 Variationen des Systems Eisen-Calciumoxid-Bimsstein

Zur Optimierung des Katalysators wird versucht, das inhomogene System von Eisenpulver, Bimsstein und Calciumoxid durch Substanzen mit ähnlichen Eigenschaften zu ersetzen. Zu diesem Zweck werden verschiedene Eisenformen wie kleine Eisennetze (Raschig-Ringe), Eisenspäne, Edelstahlspäne und Eisenoxalat unter der Verwendung anderer Trägermaterialien (20,0 g), wie reine Siliciumoxidkugeln AF 125 der Firma DEGUSSA AG oder Natrium A-Zeolithe (SP7-8432) sowie 13 X-Zeolithe (SP7-9029) der Firma GRACE DAVISON, eingesetzt.

#### 4.3.3 System Fe-ZSM 5

Ein weiterer Versuch zur Optimierung des Systems wird mit einem sehr homogenen System bestehend aus kristallinem Eisensilikat Fe-ZSM 5 mit Zeolithstruktur (20,0 g) der Firma BASF AG [60] durchgeführt. Dieses System aus  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Mengenangaben siehe Abschnitt 3.5) besitzt die Struktur eines ZSM 5 Zeolithen, jedoch unterscheidet sie sich von diesem durch die Zusammensetzung. Das Eisen ist in diesem Fall homogen in den einzelnen Kristallen eingebaut.

#### 4.3.4 Langzeitversuch mit Fe-ZSM 5

Zur Untersuchung der Effektivität der Dehalogenierung von Monochlorbenzol wird mit dem Katalysatormaterial Fe-ZSM 5 ein Langzeitversuch durchgeführt. Das Katalysatormaterial wird wie oben beschrieben vorbereitet und im Reaktor mit Monochlorbenzol zur Reaktion gebracht. Die Versuchsdauer beträgt vier Monate.

Der Verlauf der Reaktion wird ebenfalls gaschromatographisch erfaßt. Alle 48 Stunden werden 100 µl Abströmgas mittels einer gasdichten Spritze direkt hinter dem Festbettreaktor aus dem Probeentnahmebereich entnommen und in den GC-MSD injiziert.

## 4.4 Variation der Betriebsbedingungen

### 4.4.1 Versuche zum Sauerstoffverhalten

Das Verhalten der Dehalogenierung in Gegenwart von Sauerstoff wird zum einen am System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein und zum anderen am System Fe-ZSM 5 überprüft.

Das Reaktormaterial wird wie in den Abschnitten 4.3 beschrieben hergestellt, in den Reaktor überführt und auf die Betriebstemperatur von 400 °C gebracht.

Monochlorbenzol wird zuerst im reinen Stickstoffstrom ( $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , entspricht 11 ppm) durch den Reaktor geleitet. Nach einer deutlichen Bildung (ca. 60 Minuten) von dehalogenierten Verbindungen wird dann zur Sauerstoffanreicherung über den Bypass  $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Preßluft aus der Gasversorgung des Institutes zugeführt. Dies entspricht einem Volumenanteil von ca. 7 % Sauerstoff am Gesamtvolumenstrom ( $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

### 4.4.2 Temperaturverhalten der Dehalogenierungsreaktion mit Fe-ZSM 5

Zur Untersuchung des Temperaturverhaltens der Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol mit Fe-ZSM 5 als Katalysatormaterial wird das Festbettreaktionsrohr mit 20 g Fe-ZSM 5 beladen und in den kalten Ofen geschoben. Unter einem Stickstoffstrom vom  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  wird der Reaktor 30 Minuten gespült.

Danach wird ein Teil des Volumenstroms (MDR 2 = 5 %, entspricht  $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) direkt und der andere Teil (MDR 1 = 10 %, entspricht  $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) durch die Gasanreicherungszone in den Reaktor geleitet, um den Gasstrom mit Monochlorbenzol anzureichern. Der Ofen wird zunächst in 50 K-Schritten aufgeheizt. Nach jedem Temperaturschritt wird der Einfluß der Temperatur auf die Reaktion im Festbett über einem Zeitraum von 120 Minuten überwacht. Dafür werden alle 10 Minuten mittels einer gasdichten Spritze 100 µl des Reaktorausgangsgases direkt hinter dem Festbettreaktor entnommen

und in den GC-MSD injiziert. Mit dem Gaschromatographen werden die Änderungen der Konzentration des Abströmungsgases im zeitlichen Verlauf festgehalten.

Ab einem Temperaturbereich von 300 °C werden die Schritte der Temperaturerhöhung des Ofens auf 10 K reduziert. Es werden weiterhin alle 10 Minuten 100 µl des Reaktor- ausgangsgases entnommen und injiziert.

#### 4.4.3 Versuche zur Variation der Verweilzeit

Die Untersuchung zur Optimierung der Verweilzeit  $\tau$  erfolgt über eine Änderung der Länge des Festbettes. Eine Variation des Volumenstroms ist in diesem Fall nicht sinnvoll, da sich diese aufgrund der eingesetzten Gasanreicherungszelle auf die Konzentration von Monochlorbenzol auswirkt. Das Gasanreicherungssystem reagiert selbst bei geringen Unterschieden des Volumenstroms sehr empfindlich. Die Monochlorbenzolkonzentrationen verändern sich schon bei kleinen Schwankungen des Volumenstroms unverhältnismäßig (siehe auch Abbildung 3.3 auf Seite 23).

Durch Zugabe von Reaktormaterial (Fe-ZSM 5, in 2 g-Schritten von 2 bis 20 g) wird das Reaktorvolumen  $V_R$  zwischen  $4 \text{ cm}^3$  und  $40 \text{ cm}^3$  variiert. Der Volumenstrom ( $\dot{V} = 15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) und die Monochlorbenzolkonzentration ( $c = 17,5 \text{ ppm}$ ) werden konstant gehalten. Daraus resultieren Verweilzeiten von ca. 10 bis 100 Sekunden der Reaktanden im Festbett.

### 4.5 Charakterisierung des Reaktormaterials Fe-ZSM 5 nach der Reaktion

Nach Beendigung des Langzeitversuches wird das Katalysatormaterial Fe-ZSM 5 mittels röntgendiffraktometrischer Pulveraufnahme, Elementaranalyse und Bestimmung der BET-Oberfläche auf eventuelle Veränderungen untersucht (siehe Abschnitte 3.6.2 und 3.7.2). Der Katalysator und der Rückstand am Reaktorausgang werden darüber hinaus auf verbliebene oder neu entstandene organische Bestandteile mittels Gaschromatographie (siehe Abschnitt 3.6.1) analysiert.

In einer Thermowaage (TGA) der Firma NETZSCH GERÄTEBAU (Modell STA 409) werden zur Untersuchung von möglichen weiteren organischen Rückständen im Katalysatormaterial (z. B. schwerflüchtige chlorierte Verbindungen wie PCDD und PCDF oder schwer-

flüchtige Verbindungen wie polyaromatische Kohlenwasserstoffe) circa 500 mg Fe-ZSM 5 mit einer Aufheizrate von  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  bis zu einer Endtemperatur von  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Massenverlust der Probe und das Temperaturprofil im System werden mit einer Zeitauflösung von 60 Sekunden aufgenommen. Die Datenausgabe erfolgt in Form von Spannungswerten, die in mg (Gleichung 4.4) bzw. in  $^\circ\text{C}$  (Gleichung 4.5) umgerechnet werden können [39]:

$$\text{Masse [mg]} = \text{Einwaage [mg]} - \text{Spannung [mV]} \quad (4.4)$$

$$\text{Temperatur [}^\circ\text{C]} = \text{Spannung [mV]} \cdot 1 \cdot [^\circ\text{C} \cdot \text{mV}^{-1}] \quad (4.5)$$

#### 4.6 Versuche zur Klärung des Mechanismus

Zur Untersuchung und Klärung des Mechanismus der Dehalogenierung von Monochlorbenzol und der Entstehung der Produkte am Katalysatormaterial Fe-ZSM 5 werden die Substanzen Benzol bzw. Phenol anstelle von Monochlorbenzol als Edukt eingesetzt. Dabei soll das Verhalten der Verbindungen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen untersucht werden.



Die Gasanreicherungszone wird dazu mit Benzol bzw. Phenol gefüllt. Das Reaktormaterial Fe-ZSM 5 wird, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, hergestellt, in den Reaktor überführt und auf die Betriebstemperatur von  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  gebracht. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird der Volumenstrom von  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  durch die Gasanreicherungszone und den temperierten Wassersättiger ( $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , entspricht einem Wassergehalt von 0,03 Vol.-%) geleitet. Der Verlauf der Reaktion wird gaschromatographisch erfaßt. Es wird zunächst alle 60 Minuten, nach 8 Stunden alle 24 Stunden mittels einer gasdichten Spritze  $100 \text{ } \mu\text{l}$  Abströmgas aus dem Probeentnahmebereich entnommen und in den GC-MSD injiziert.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Überblick Grundlagen

Die Ergebnisse der veröffentlichten und unveröffentlichten Arbeiten Bergers [7, 8, 9] zeigen deutlich, daß eine heterogen katalysierte Dehalogenierung von chlorierten organischen Substanzen in der Gasphase an Eisen möglich ist (Abb. 5.1).

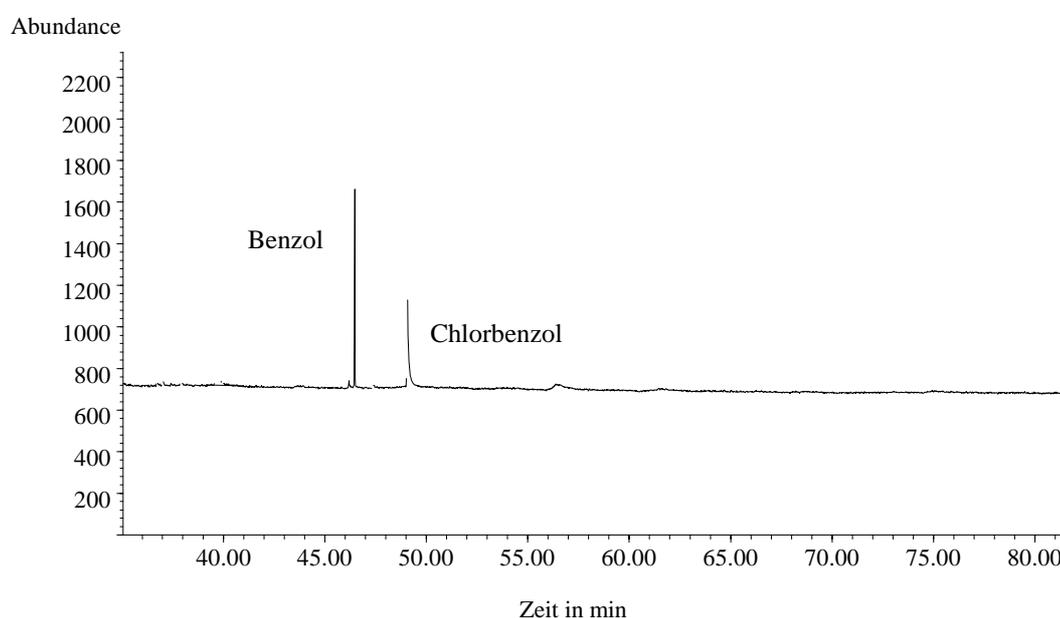


Abbildung 5.1: Gaschromatographisches Spektrum der Dehalogenierungsreaktion

Die Ausbeuten von dehalogenierten Produkten bzw. die Katalysatorleistungen sind jedoch sehr gering. Hauptproblem ist dabei die mangelnde Beständigkeit des Katalysators. Die vollständige Umsetzung von Monochlorbenzol zu Benzol ist nie zu beobachten. Die Bildung von Benzol geht nach relativ kurzer Zeit (ca. ab 500 min) auf null zurück (siehe Abbildung 5.2).

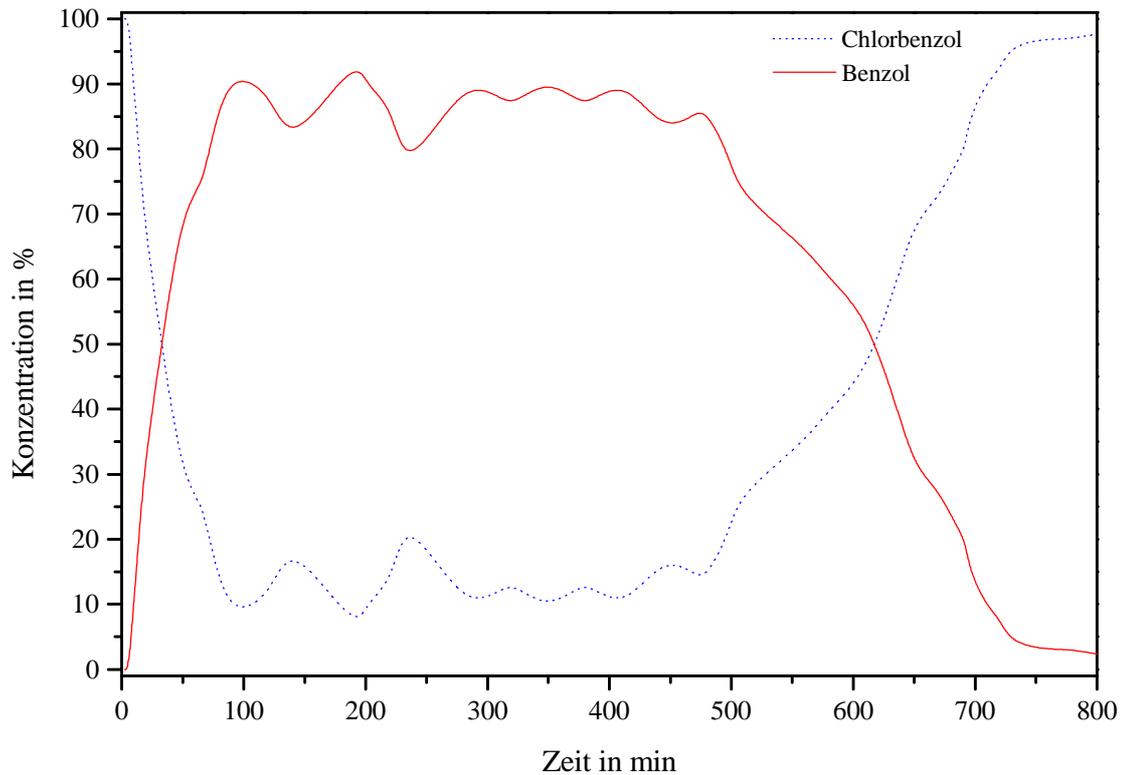


Abbildung 5.2: Dehalogenierung von Chlorbenzol mit Eisen nach Berger [3]

Bei der Verwendung von Eisen und Calciumoxid/-hydroxid als Katalysatormaterial ist der Mechanismus der Dehalogenierungsreaktion nicht geklärt. Sicher ist aber, daß der Bimsstein nur Trägermaterial ist und selbst nicht an der Reaktion teilnimmt. Auch die Abwesenheit von dest.  $H_2O$  im Katalysatormaterial ändert die Reaktion nicht. Bei der stark hygroskopischen Wirkung von Calciumoxid ist aber davon auszugehen, daß sich immer etwas  $H_2O$  in der Substanz und damit im Katalysatormaterial befindet. Es kann also davon ausgegangen werden, daß das  $CaO$  nie vollständig trocken ist. Berger hat durch die Verwendung von deuteriertem Wasser bei der Herstellung des Gemisches aus Calciumoxid, Eisenpulver und  $D_2O$  belegt, daß das Wasserstoffatom, welches anstelle des abgespaltenen Chloratoms am Benzolring sitzt, aus dem System  $CaO/Ca(OD)_2$  stammt. Im Massenspektrum ist die Molmasse des Produktes (hier Benzol;  $M = 78$ ) um 1 auf 79 verschoben [9].

Berger stellte andererseits auch fest, daß die Reaktion nicht abläuft, wenn zuviel  $\text{H}_2\text{O}$  vorhanden ist oder das  $\text{CaO}$  zu lange bei Raumtemperatur und unter Raumluftbedingungen gelagert wurde. In diesem Fall verliert das Gemisch  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  seine aktive Wirkung. Aufgrund dieser Sachlage ist davon auszugehen, daß das  $\text{H}_2\text{O}$  ein wichtiger Faktor bei der dehalogenierenden Wirkung von Fe-Pulver und  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist. Die praktische Umsetzung dieses Ergebnisses konnte bis zu diesem Zeitpunkt nicht erbracht werden, obwohl Versuche mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  oder elementarem Wasserstoff im Anströmgas von Berger durchgeführt wurden.

Versuche, das Eisenpulver durch andere Metalle wie Aluminium, Magnesium oder Zink zu ersetzen, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Es waren zwar zum Teil dehalogenierende Wirkungen dieser Metalle zu beobachten, jedoch trat unerwünschterweise eine Vielzahl von organischen Nebenprodukten auf. Dies ist mit der Wirkung der Metalle auf Verbindungen mit nucleophilem Kohlenstoff zu erklären [79]. Die sogenannten organometallischen Reagenzien werden z. B. bei Anwesenheit von metallischem Magnesium und Alkyl- oder Arylhalogeniden erzeugt (Grignard-Verbindungen) [61]. Die metallorganischen Verbindungen reagieren u. a. mit Carbonylverbindungen zu Alkoholen und Carbonsäuren, aber auch zu einer Vielzahl nicht definierter Verbindungen. Bei der Dehalogenierung von polychlorierten Dibenzodioxinen oder polychlorierten Dibenzofuranen mit solchen Verbindungen ist die *de novo* Synthese der PCDD und PCDF sowie die Bildung einer Vielzahl von strukturähnlichen Metaboliten zu erwarten.

Lichtmikroskopische Aufnahmen des Eisens (1.000-fache Vergrößerung) (siehe Abbildung 5.3 und 5.4) [9], die vor und nach Beendigung der dehalogenierenden Reaktion aufgenommen wurden, haben gezeigt, daß große Mengen an Eisenpulver unverändert vorliegen (nahezu gleiche Radienverteilung beim direkten Vergleich des Eisenpulvers vor und nach der Reaktion). Auf der Oberfläche des Eisens haben sich weder nennenswerte Mengen an Eisenoxiden noch feste Produktschichten von Eisenchloriden oder schwerflüchtigen organischen Verbindungen gebildet.

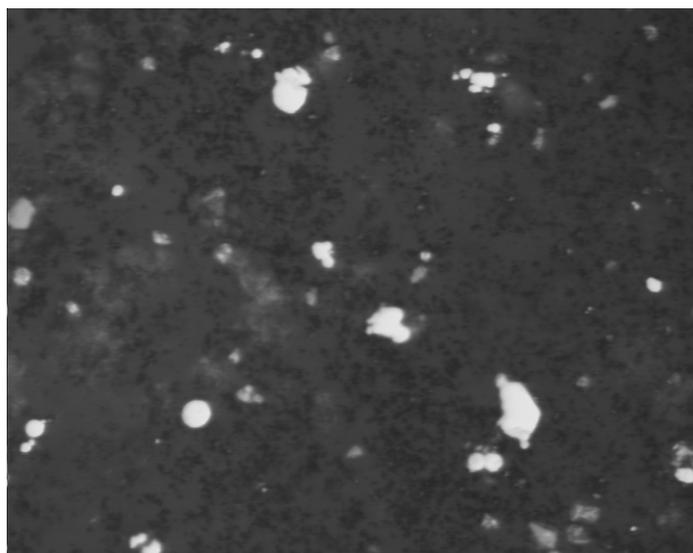


Abbildung 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahme des Eisens vor der Dehalogenierungsreaktion [9]

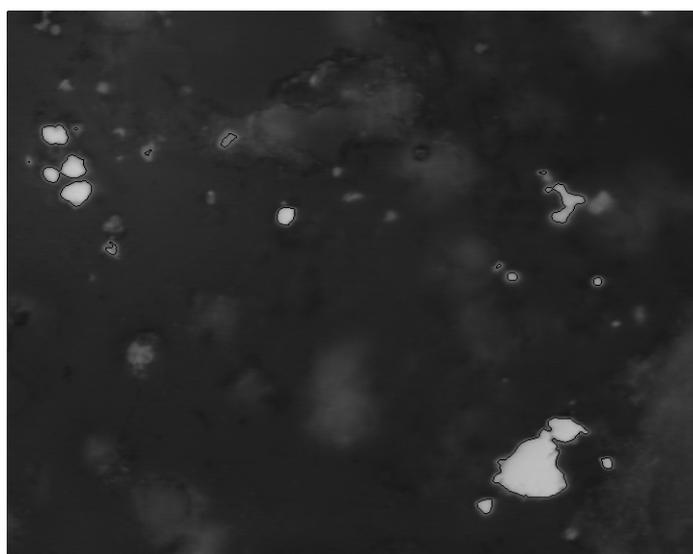


Abbildung 5.4: Lichtmikroskopische Aufnahme des Eisens nach der Dehalogenierungsreaktion [9]

Es ist also davon auszugehen, daß für eine weitere Reaktion von Monochlorbenzol zu Benzol genug aktives Eisenpulver zur Verfügung stehen sollte. Es ist bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht geklärt, warum die Reaktion dennoch nach kurzer Zeit abbricht.

In den folgenden Kapiteln werden Versuche zur Optimierung der Katalysatorwirkung und zur Aufklärung des Mechanismus beschrieben.

## 5.2 Dehalogenierungsversuche mit verschiedenen Katalysatorsystemen

### 5.2.1 Katalysator aus dem System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein

Bei der Umsetzung von Monochlorbenzol in Gegenwart des Systems Eisen-Calciumoxid-Bimsstein wurde in Vorversuchen in Anlehnung an Berger festgestellt, daß die Bildung von Benzol stark von der Verweilzeit der zu dehalogenierenden Gase, von der Reaktortemperatur und von der Herstellung und Handhabung des Katalysatormaterials abhängt [9]. Auf den Einfluß der Temperatur und der Verweilzeit wird an anderer Stelle näher eingegangen (Abschnitt 5.3.2 und 5.3.3). Vorab läßt sich sagen, daß eine Verweilzeit von circa 180 Sekunden und damit verbunden ein Gesamtvolumenstrom von  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  sowie eine Reaktortemperatur von  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  optimal sind.

Bei der Herstellung des Katalysatormaterials ist sicherzustellen, daß nicht zuviel dest.  $\text{H}_2\text{O}$  in das Gemisch gelangt, da sonst die Hydratisierung von Calciumoxid zu Calciumhydroxid vollständig abläuft. Anstelle des Calciumoxid/Calciumhydroxid-Gemisches (Gleichung 5.1) erhält man reines Calciumhydroxid (Gleichung 5.2).



Darüber hinaus ist darauf zu achten, daß der beladene Festbettreaktor in den *kalten* Reaktoren geführt wird und der Reaktor vor der Aufheizphase mit Stickstoff gespült wird, da das feinverteilte Eisen nur an völlig trockener Luft und gegenüber carbonatfreiem Wasser beständig ist. In diesem Fall bildet sich eine dünne Oxidschicht, die durch Passivierung die Oberfläche des Eisens sogar vor dem Angriff durch oxidierende Säuren, wie konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure, schützt. An feuchter Luft und in lufthaltigem Wasser wird das Eisen zu Eisen(III)-oxid-Hydrat ( $\text{FeO}(\text{OH})$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) oxidiert [51]. Dieser Vorgang wird allgemein als Rosten (Gleichung 5.3) bezeichnet.

In diesem Fall ist die dehalogenierende Wirkung des Eisens deaktiviert, und es wird keine Dehalogenierungsreaktion beobachtet.



Es ist darauf zu achten, daß die eingesetzten Reagenzien sorgfältig und nicht zu lange gelagert werden, denn beim Alterungsprozeß der Ausgangssubstanzen tritt aufgrund der oben beschriebenen Vorgänge ebenfalls eine Desaktivierung auf.

Als Trägergas wird Stickstoff verwendet, da dieser abgesehen vom Stofftransport keinen direkten Einfluß auf die Reaktion ausübt (Inertgas). Probleme treten dagegen beim Vorhandensein von 7 Vol.-% Sauerstoff im Gesamtvolumenstrom auf. Wird der Dehalogenierungsprozeß von Beginn an mit 7 Vol.-% Sauerstoff durchgeführt, kommt es zu keiner Dehalogenierungsreaktion. Dies läßt sich mit der nach Gleichung 5.3 eintretenden Reaktion und der damit verbundenen Passivierung des Eisens erklären.

Wird der Prozeß unter Stickstoffbedingungen gestartet, ist zunächst die Dehalogenierung von Monochlorbenzol zu beobachten. Nach einer deutlichen Bildung von Benzol (ca. eine Stunde nach Beginn der Reaktion) wird über den Bypass 7 Vol.-% Sauerstoff dazugegeben. Die ersten Messungen zeigen noch eine Bildung von 100 % Benzol. In den weiteren Messungen ist zu erkennen, daß die Bildung von Benzol im Laufe einer Stunde auf null % absinkt. Erst nach Beendigung der Sauerstoffzugabe tritt wieder eine Bildung von Benzol ein (Abbildung 5.5).

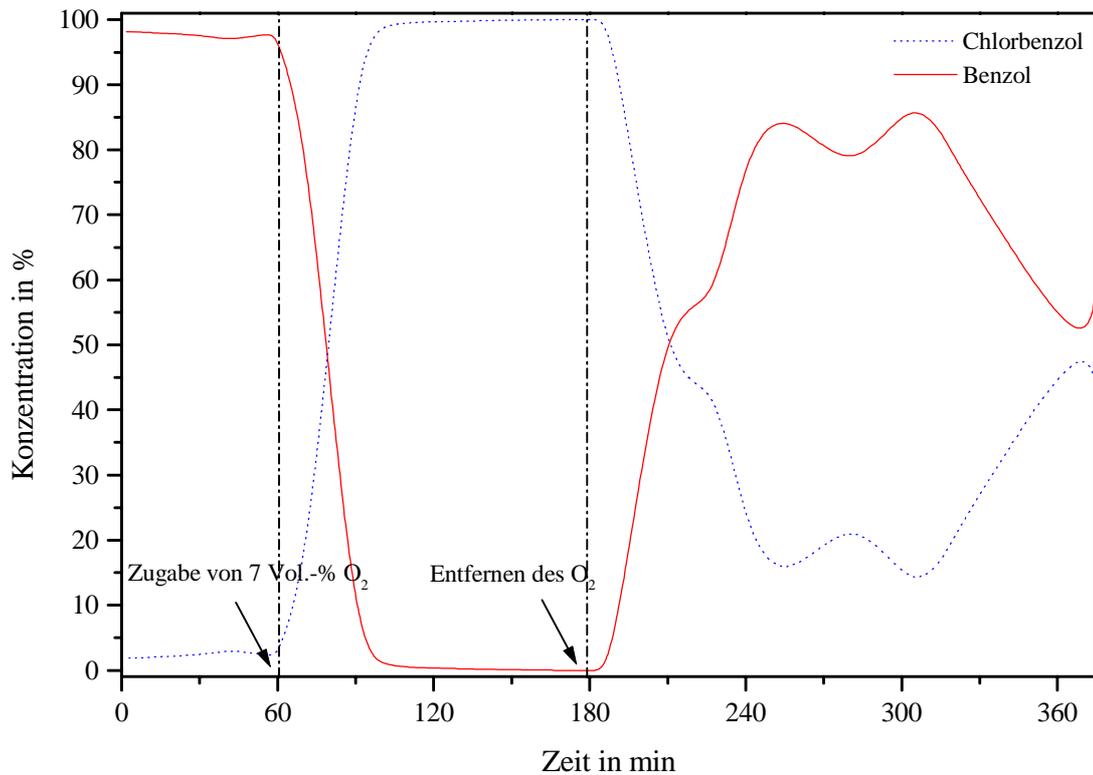
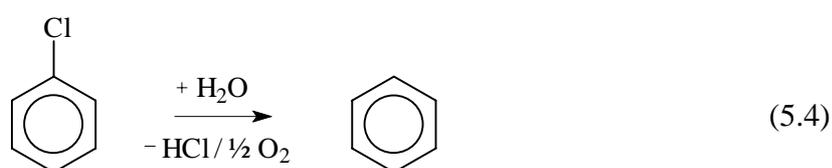


Abbildung 5.5: Einfluß von  $O_2$  auf die Dehalogenierung mit dem System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein

Wie aus Abbildung 5.5 deutlich zu erkennen ist, ist die Desaktivierung der Eisenoberfläche mit Sauerstoff unter diesen Bedingungen reversibel. Die in Gegenwart von Sauerstoff ausgebildete dünne Oxidgrenzschicht schützt das Eisen vor weiterer Oxidation zum Eisen(III)-oxid-Hydrat ( $FeO(OH)$ ). Nur die direkte Oberflächengrenzschicht wird angegriffen. Es wird im Gegensatz zu dem Versuch, der unter Sauerstoffbedingungen gestartet wurde, nur eine geringe Menge  $FeO(OH)$  auf der Oberfläche gebildet. Der Sauerstoff adsorbiert nur auf der Oberfläche und macht dadurch eine Reaktion unmöglich. Nachdem die Sauerstoffzufuhr beendet wird, kommt es wieder zur Bildung von Benzol. Die katalytisch wirksame Grenzschicht wird jedoch nur teilweise wieder hergestellt, der maximale Dehalogenierungsgrad beträgt 82 %. Da Eisen immer eine dünne Oxidschicht bildet und somit fast nie in elementarer Form an der direkten Oberfläche vorliegt, ist davon auszugehen, daß die Dehalogenierungsreaktion zumindest nicht nur direkt vom Vorhandensein von Eisen, sondern auch von Eisenoxid abhängt.

Weitere Versuche haben ergeben, daß die Eigenschaft des Sauerstoffs, den katalytischen Prozeß der Dehalogenierung mit dem System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein zu deaktivieren, unabhängig von der Konzentration des Sauerstoffs ist. Alle eingestellten Konzentrationen von 1 bis 10 Vol.-% ergaben das gleiche Ergebnis. Bei allen Konzentrationen war aber auch die Reversibilität zu beobachten.

Auch unter Berücksichtigung der Betriebsbedingungen und Parameter läßt sich zu diesem Zeitpunkt, mit Ausnahme des Sauerstoffeinflusses, nicht klären, warum der Dehalogenierungsprozeß nach relativ kurzer Zeit zusammenbricht. Aus den bisher durchgeführten Versuchen läßt sich aber erkennen, daß der Abbruch der Reaktion auf eine Mangelercheinung einer der an der Reaktion beteiligten Substanzen zurückzuführen ist. Stickstoff und Bimsstein sind als Trägergas bzw. Trägermaterial nicht direkt an der Reaktion beteiligt. Das Vorhandensein von ausreichend aktivem Eisenpulver ist durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen, die nach Beendigung der dehalogenierenden Reaktion aufgenommen wurden, belegt. Damit kommen nur die Komponenten Calciumoxid/-hydroxid und Wasser in Frage. Die Funktion und der Mechanismus des CaO bei der Dehalogenierungsreaktion ist noch nicht einwandfrei geklärt. Das Wasser muß unter den gegebenen Bedingungen direkt an der Reaktion beteiligt sein, da eine Reaktion von Monochlorbenzol zu Benzol sonst nicht möglich wäre (Gleichung 5.4). Es ist die einzige Verbindung, die dem Reaktionsprozeß Wasserstoff zur Verfügung stellen kann (siehe auch Deuterierungsversuch von Berger, Seite 45).



Es ist daher sinnvoll, das Calciumoxid vorerst außer acht zu lassen und sich zunächst mit der Funktion des Wassers zu beschäftigen. Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, welchen Einfluß das Wasser auf die Reaktion hat.

### 5.2.2 Einfluß von Wasser auf die Dehalogenierung mit dem System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein

Im Vorfeld muß überlegt werden, in welcher Form man dem System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein den Wasserstoff bzw. das Wasser zuführt, um nicht die Bildung des Eisen(III)-oxid-Hydrats zu begünstigen. Aus diesem Grund ist eine verstärkte Zugabe direkt bei der Herstellung des Katalysatormaterials nicht sinnvoll. Vielmehr ist mit Erfolg zu rechnen, wenn man den Wasserstoff bzw. das Wasser direkt in den Gesamtprozeß einführt. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Zum einen kann man den Gesamtvolumenstrom mit Wasserstoff anreichern. Da aber der Umgang mit Wasserstoff speziell in großtechnisch-thermischen Verfahren ein gewisses Risiko bei der Handhabung darstellt, sollte auf diese Möglichkeit verzichtet werden.

Zum anderen könnte der Wasserstoff in Form von Wasser in den Gesamtvolumenstrom eingebracht werden. Dies kann durch direktes Eindüsen in den Reaktor oder über einen Wassersättiger im Volumenstrom erfolgen. Als technisch durchführbare Möglichkeit im Laborversuch bietet sich die definierte Anreicherung von Wasser über einen Wassersättiger an. Zu diesem Zweck wird die Wassersättigungszelle direkt vor dem Reaktor in den Gesamtvolumenstrom eingebaut. Über einen magnetisch gesteuerten Dreiwegehahn kann der Wassersättiger dem Reaktorvolumenstrom zu- oder weggeschaltet werden. Bei dem eingestellten Volumenstrom von  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und einer Wassersättiger-Temperatur von  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  entspricht dies einem Gesamtwassergehalt von 0,036 Vol.-%.

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktion von der Anwesenheit von Wasser wird das Reaktormaterial, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, nur ohne dest.  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt, in den Reaktor überführt und zum Austreiben des Kristallwassers über Nacht bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Dabei wird mit  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Stickstoff gespült. Am kühleren Ende des Reaktorrohres bildet sich während der Ausheizphase Kondenswasser.

Die Messungen werden zunächst ohne Wasser im Zustrom durchgeführt. Anfänglich beträgt die Benzol-Ausbeute 100 %. Nach etwa 80 Minuten geht die Bildung von Benzol zurück. Nachdem die Bildung von Benzol bis auf 7 % gesunken ist, wird der Gesamtvolumenstrom durch den Wassersättiger geleitet. Nach 30 Minuten nimmt die Benzolbildung mit 20 % wieder zu und steigt weiter an. Nach 60 Minuten ist wieder eine Konzentration von 80 % erreicht (Abbildung 5.6).

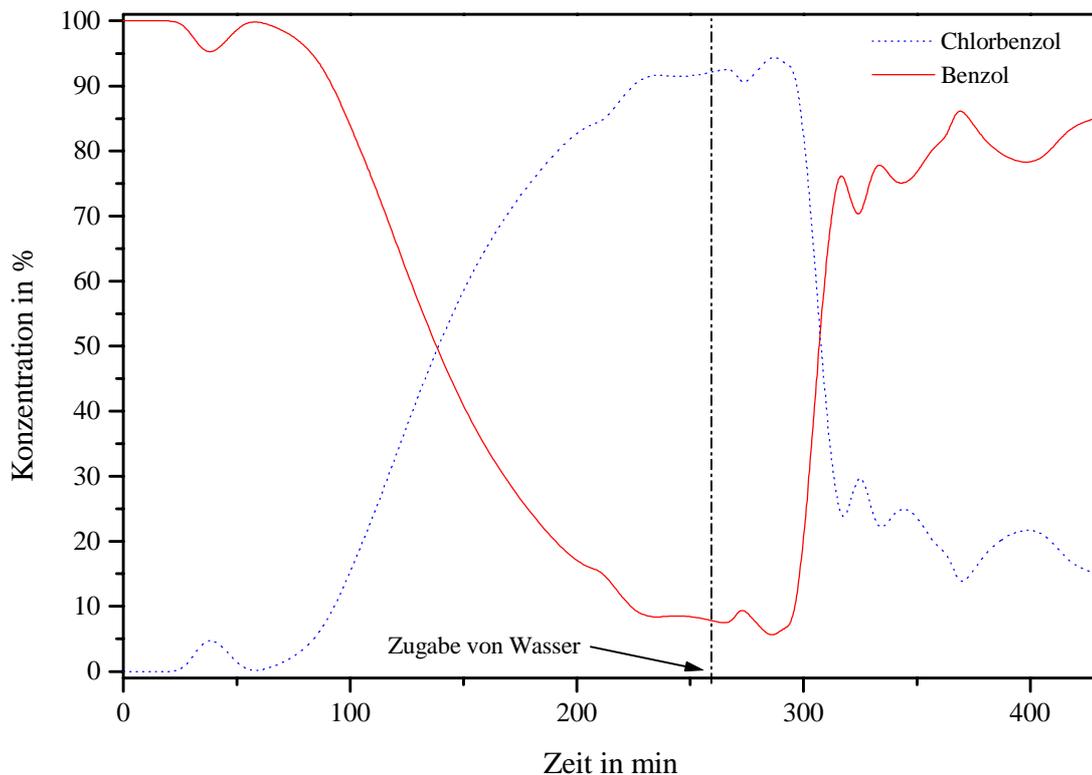


Abbildung 5.6: Verhalten der Dehalogenierung in Gegenwart von Wasser

Die Abhängigkeit der Dehalogenierung von Monochlorbenzol ist von der Gegenwart von Wasser im Reaktionssystem deutlich zu erkennen. Es ist davon auszugehen, daß sich im Laufe der Reaktion *ohne Wasser* im Anströmgas an der Grenzfläche des Gemisches Eisens-Calciumoxid/-hydroxid ein Wassermangel ausbildet. Ist das gespeicherte Wasser verbraucht, bricht die Reaktion zusammen.

Calciumoxid/-hydroxid fungiert vermutlich als Wasserreservoir für die heterogene Dehalogenierungsreaktion. Dieses stellt der Reaktion das Wasser direkt an der aktiven Oberfläche zur Verfügung. Hierbei wird die wasserspeichernde Wirkung des  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  ausgenutzt.

In den Versuchen *mit Wasser* nimmt das System  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  für das abreagierte Wasser aufgrund seines hygroskopischen Charakters neues Wasser aus dem Anströmgas in den Kristallverbund auf. Dadurch herrscht ein ständiger Austausch von Wasser an der aktiven Oberfläche zur Reaktion und der wasserhaltigen Gasphase zum Wasserspeicher ( $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) des Katalysatorsystems. Die Dehalogenierungsreaktion läßt sich über einen Zeitraum von 48 Stunden verfolgen.

In der folgenden Abbildung 5.7 ist die Zu- und Abnahme von Benzol (geglättet) in direkter Abhängigkeit von der Gegenwart von Wasser im Anströmgas dargestellt. Die Zugabe und das Entfernen von Wasser in bzw. aus dem Volumenstrom zeigt, daß die Reaktion in Hinsicht auf den Wassergehalt an der aktiven Oberfläche stark abhängig ist.

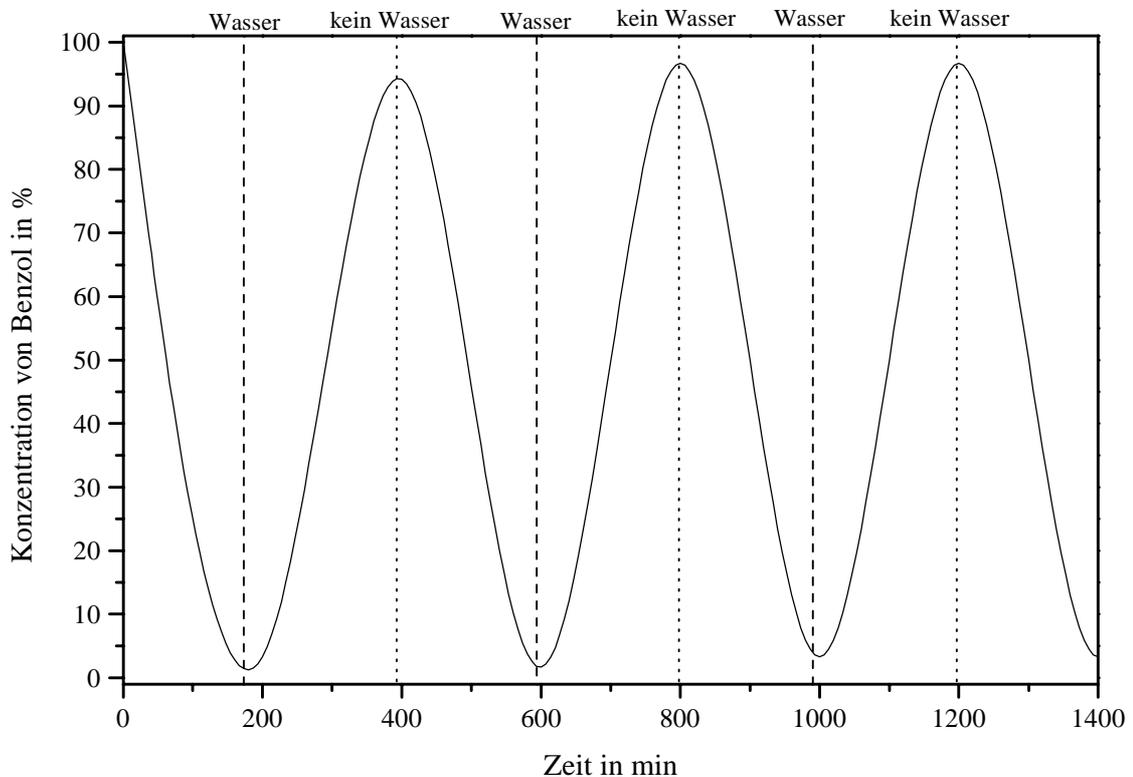


Abbildung 5.7: Einfluß von Wasser auf die Dehalogenierungsreaktion (Kurve geglättet)

Nach 48 Stunden wird beobachtet, daß die Bildung von Benzol kontinuierlich leicht abnimmt. Die Konzentration von Monochlorbenzol steigt dagegen jedoch nicht proportional an. Die zeitaufgelöste Aufnahme der gaschromatographischen Spektren zeigt, daß sich ab diesem Zeitraum ein weiteres Produkt oder Folgeprodukt bildet. Die massenspektrometrische Auswertung der gaschromatographisch aufgetrennten Substanzpeaks ergibt, daß es sich um Phenol handelt.

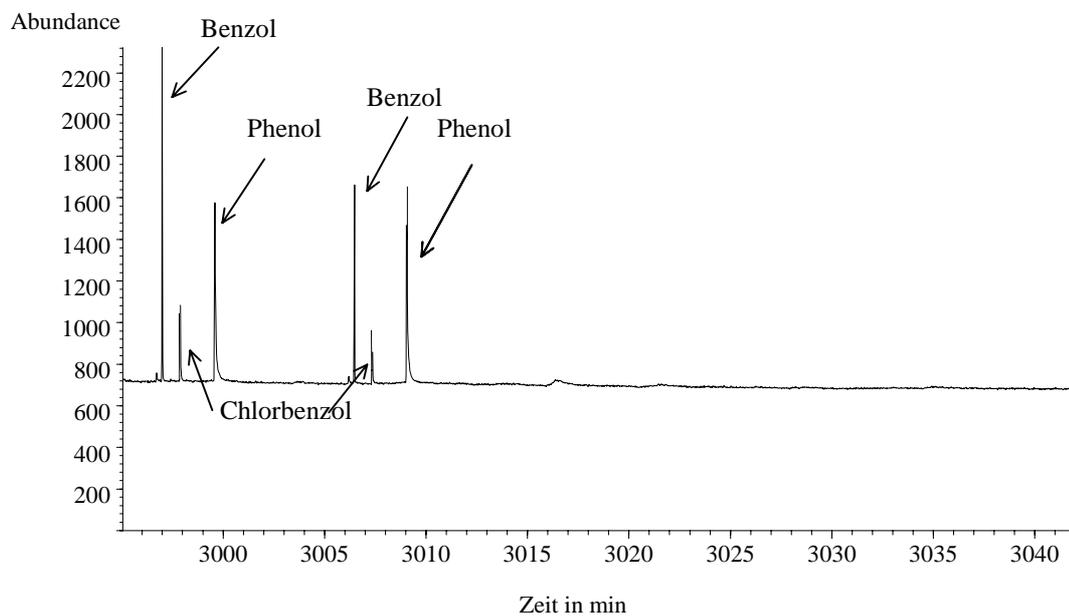


Abbildung 5.8: Gaschromatographisches Spektrum der Dehalogenierungsreaktion nach 48 Stunden

Die Bildung von Phenol nimmt im Laufe der Zeit immer weiter zu und erreicht nach 72 Stunden 100 %. Die Konzentrationen von Benzol und Phenol schwanken sehr stark. Darüber hinaus treten bei der Analytik zeitweise immer wieder gewisse Mengen von Monochlorbenzol auf. Diese Schwankungen sind auf das Probenahmesystem zurückzuführen. In der ersten Phase dieser Arbeit wurde das Produktgemisch direkt hinter der Reaktoreinheit mit einer gasdichten Spritze (100  $\mu$ l) an einer Injektionsstelle (Metallführung mit Septum) aus dem Abluftsystem entnommen und dem Gaschromatographen zugeführt. An die Injektionsstelle schloß sich eine Kühlfalle an.

Im kontinuierlichen Betrieb des Reaktors reicherten sich jedoch im Laufe der Reaktionszeit die Produkte und die nicht abreagierten Edukte im kalten Teil des Abluftsystems an. Bei einem Volumenstrom von  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und der Flüchtigkeit der Verbindungen konnte es zur Rückführung der Substanzen durch Diffusion in den Injektionsbereich kommen. Damit entstand eine Fehlerquelle, die immer wieder zu Störungen und Schwankungen führte.

In der zweiten Phase dieser Arbeit wurde die Kühlfalle daher aus der Apparatur entfernt und die Injektionsstelle durch ein Probenahmesystem ersetzt, welches immer nur zur Messung mit dem Produktgemisch gefüllt wurde. Damit reduzierte sich die Fehlerquelle der Verschleppung auf ein Minimum.

In Abbildung 5.9 ist die Abnahme von Monochlorbenzol sowie die Zunahme von Benzol und Phenol unter Verwendung des Eisen-Calciumoxid-Bimsstein-Gemisches als Katalysator mit Wasser im Anströmgas für 72 Stunden dargestellt.

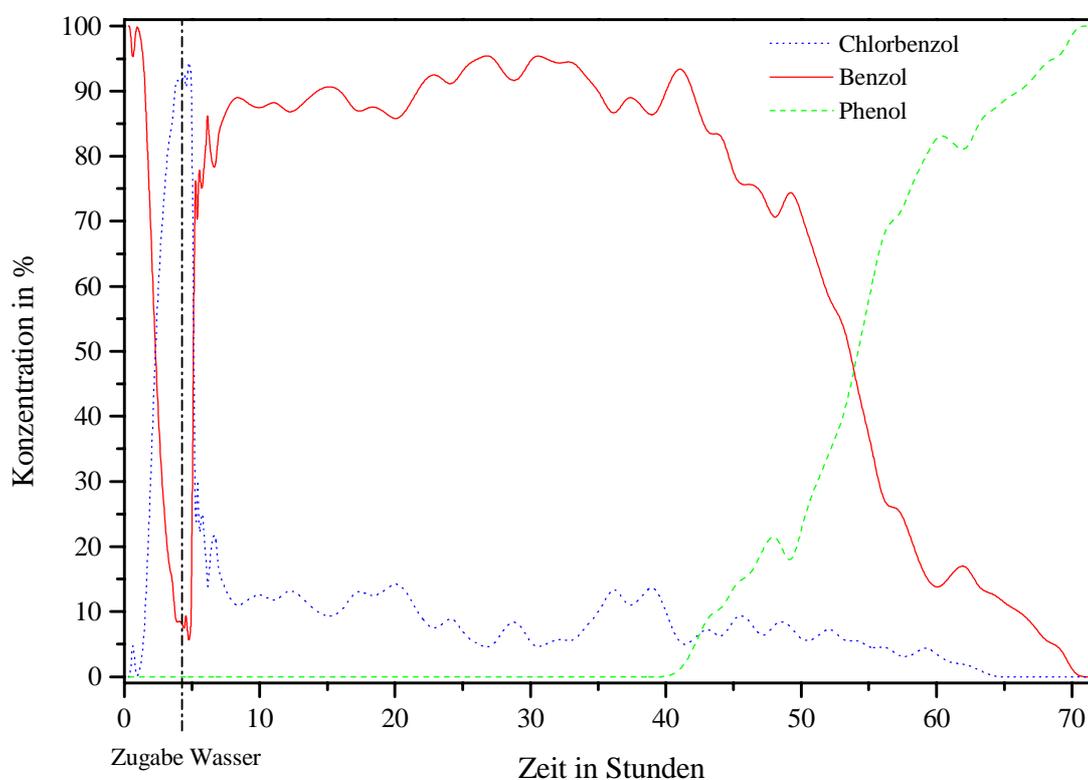
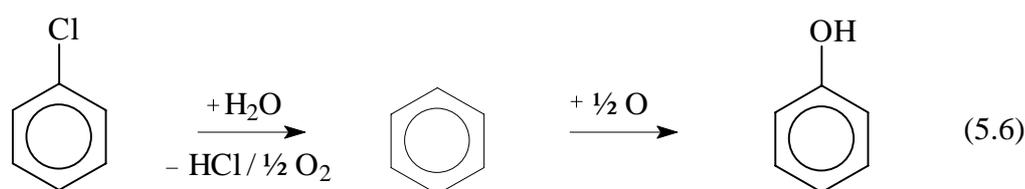
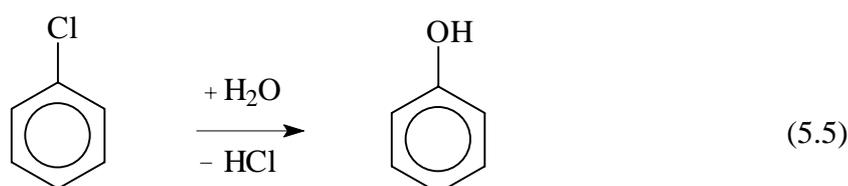


Abbildung 5.9: Verhalten der Dehalogenierung von Monochlorbenzol über 72 Stunden

Der Bildungsmechanismus von Benzol und Phenol aus Chlorbenzol ist unter den gegebenen Bedingungen nicht zu klären. Es liegen keine Erkenntnisse darüber vor, welche Substanzen (Fe und/oder CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>) direkt an der Reaktion beteiligt sind und welche genaue Struktur sie haben. Ebenso läßt sich zu diesem Zeitpunkt nicht sagen, ob das Phenol direkt aus dem Monochlorbenzol (Gleichung 5.5) gebildet wird oder ein Folgeprodukt des Benzols ist (Gleichung 5.6).



Diese Fragen können erst beantwortet werden, wenn geklärt ist, welche Verbindungen in welcher Form an der Dehalogenierungsreaktion beteiligt sind. Zu diesem Zweck werden im folgenden Abschnitt die Substanzen Eisenpulver und Calciumoxid durch verschiedene Varianten oder Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften ersetzt. Die Klärung des Bildungsmechanismus der Produkte wird in einem späteren Abschnitt diskutiert (Abschnitt 5.5).

### 5.2.3 Variationen des Systems Eisen-Calciumoxid-Bimsstein

Aufgrund des sehr inhomogenen Systems mit CaO und Bimsstein wurde nach einem alternativen Trägermaterial gesucht, das die guten Festbetteigenschaften des Bimssteins und die chemischen Eigenschaften des Systems Calciumoxid/-hydroxids in sich vereint. Geht man, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, davon aus, daß das CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> im Katalysatorgemisch die Aufgabe hat, die Oberflächenreaktion mit Wasser zu versorgen (Wasserspender), so muß nach einem System gesucht werden, das diese Eigenschaft bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C bietet.

Ein praktikables System können Zeolithe oder andere Siliciumoxidverbindungen darstellen. Diese Verbindungen sind gegen Temperatur und Säuren sehr beständig. Sie haben den Vorteil, daß sie unter Zugabe von Bindern zu Stäbchen oder Kugeln granuliert werden können, sofern sie nicht als feines Pulver eingesetzt werden sollen. Dadurch wäre eine gute Durchströmbarkeit des Festbettes gegeben.

Aufgrund ihrer sehr guten Adsorptionseigenschaften, die auf der großen inneren Oberfläche, den hohen elektrostatischen Adsorptionskräften und dem Molekularsiebeffekt beruhen, sind sie in der Lage, auch bei Temperaturen von über 500 °C Wasser in ihren Hohlräumen zu speichern. Damit können sie zugleich als Wasserlieferanten für die Dehalogenierungsreaktion dienen [40].

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktion von der Anwesenheit von reinem Na A-Zeolith (SP7-8432) wird der Zeolith zunächst ohne Eisen in den Reaktor überführt, zum Austreiben des überschüssigen Kristallwassers bei 400 °C über Nacht ausgeheizt und in einem Stickstoffstrom von  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  gespült. Die Messungen zeigen, daß keine Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol zum Benzol oder Phenol stattfindet (Abbildung 5.10).

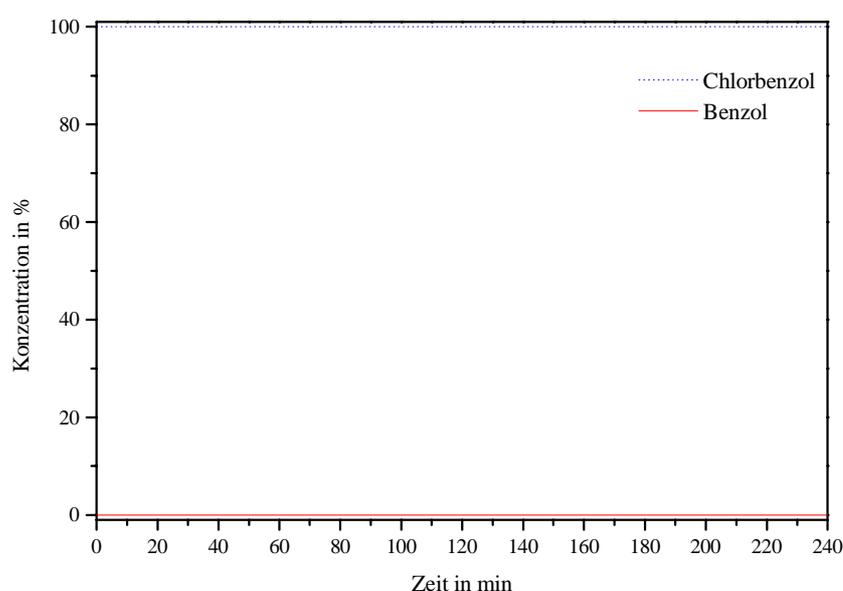


Abbildung 5.10: Na A-Zeolith ohne Eisen

Bei der Verwendung des 13 X-Zeolithen (SP7/9029) werden unter den gleichen Bedingungen dagegen zunächst deutliche Mengen an Benzol (ca. 25 %) gebildet. Nach 20 Stunden werden erstmals geringe Mengen an Phenol festgestellt. Überwiegend liegt zu diesem Zeitpunkt allerdings Monochlorbenzol (70 %) vor (Benzol 25 %, Phenol 5 %). Entscheidend ist aber die Erkenntnis, daß die Reaktion auch ohne Eisen abläuft.

Im zeitlichen Verlauf der Reaktion nimmt die Bildung von Phenol zu. Bis kurz vor Ende des Versuches wird mehr Phenol als Benzol nachgewiesen (Monochlorbenzol 70 %, Benzol 10 %, Phenol 20 %) (Abbildung 5.11).

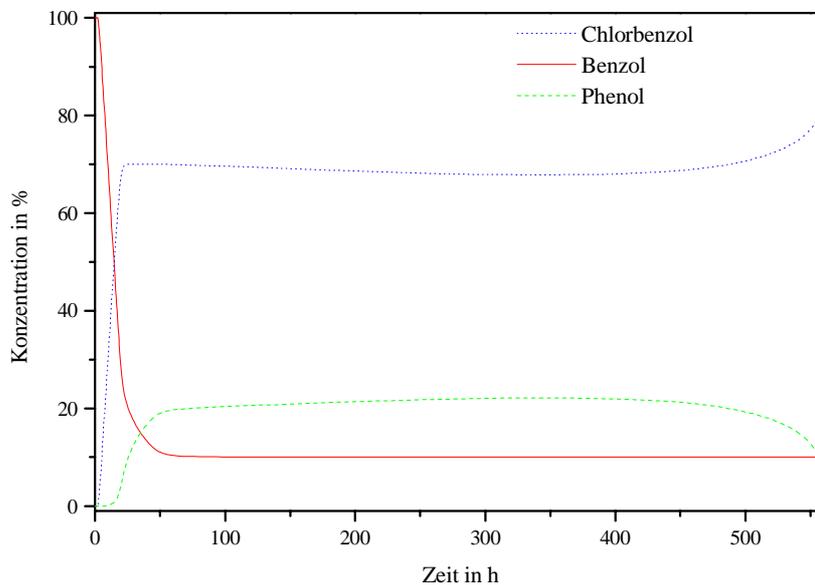


Abbildung 5.11: 13 X-Zeolith ohne Eisen

Unter Verwendung von reinem Na A-Zeolith kommt es zu keiner Reaktion. Dagegen funktioniert die Dehalogenierung bei der Verwendung eines 13 X-Zeolithen. Der Umsatz ( $\Sigma$  (Phenol + Benzol) entspricht circa 25 %) ist zwar deutlich geringer als beim System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein. Es ist aber bemerkenswert, daß die Dehalogenierung beim 13 X-Zeolith überhaupt in Abwesenheit von Eisen stattfindet, während beim Na A-Zeolith keine Reaktion zu beobachten ist. Dieser Unterschied läßt sich anhand der Zusammensetzung der Zeolithe erklären.

Die Zusammensetzung der Elementarzelle eines Na A-Zeolithen und eines 13 X-Zeolithen ist wie folgt definiert:

Zeolith	Zusammensetzung der Elementarzelle	Porenöffnung [Å]	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Mol-Verhältnis]
Na A-Zeolith	Na <sub>12</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ] · 27 H <sub>2</sub> O	4,1	2,0–2,5
13 X-Zeolith	Na <sub>86</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>86</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>106</sub> ] · 264 H <sub>2</sub> O	7,4	2,0–3,0

Tabelle 5.2.1: Zusammensetzung des technischen Na A-Zeolithen und 13 X-Zeolithen

Wie zu erkennen ist, sind die Größen der Porenöffnungen der beiden Zeolithe unterschiedlich. Demnach ist die größere Porenöffnung offenbar für die Dehalogenierungsreaktion erforderlich. In einem Na A-Zeolith können nur kleine Moleküle wie Methan, Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid adsorbiert [40] werden. Dagegen passen in einen 13 X-Zeolith auch größere Moleküle wie Triethylbenzol [40] und damit auch Monochlorbenzol. Durch die Aufnahme in das Porensystem und die Adsorption an den aktiven Zentren des Zeolithen kann eine Dehalogenierungsreaktion ablaufen. Es ist anzunehmen, daß das Aluminium hierbei die Funktion des Eisens übernimmt. Da die katalytische Aktivität von Aluminium aber geringer ist als beim Eisen [9], kommt es zu einer deutlich geringeren Ausbeute. Die kurze Katalysatorlaufzeit, aber auch die geringere Ausbeute gegenüber dem System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein, kann darüber hinaus mit der Blockierung durch nicht desorbierte Edukte wie Wasser und Chlorbenzol oder Produkte im Inneren des Porensystems und der aktiven Zentren erklärt werden.

Infolge der hohen elektrischen Kräfte werden polare Verbindungen wie Wasser bevorzugt in das Porensystem eingelagert. Bei den beiden verwendeten Zeolithen lagern sich bei Raumtemperatur circa 25 g H<sub>2</sub>O pro 100 g Zeolith [40] an. Trockene und gereinigte Zeolithe wie Na A-Zeolith und 13 X-Zeolith werden aufgrund der Eigenschaft Verbindungen aufzunehmen, in großtechnischen Adsorptionsverfahren zur Behandlung von Gasen (z. B. Trocknung von Luft, Reinigung von Rauchgasen) eingesetzt [40].

Um die Abhängigkeit von Eisen auf der Oberfläche des  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems bewerten zu können, kommt hier als Ersatzträgermaterial für den Bimsstein derjenige Zeolith zum Einsatz, der für sich betrachtet keine Dehalogenierungsreaktion hervorruft (Na A-Zeolith).

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktion von der Anwesenheit von reinem Na A-Zeolith und Eisen werden verschiedene Mengenansätze des Reaktormaterials ohne dest.  $\text{H}_2\text{O}$  wie in Abschnitt 4.2.1 hergestellt, und es wird wie oben verfahren.

Der erste Ansatz besteht aus 20,05 g Zeolith und 1,23 g Eisenpulver. Bei diesem Versuch wird nur für kurze Zeit eine geringe Menge an Benzol gebildet (Abbildung 5.12).

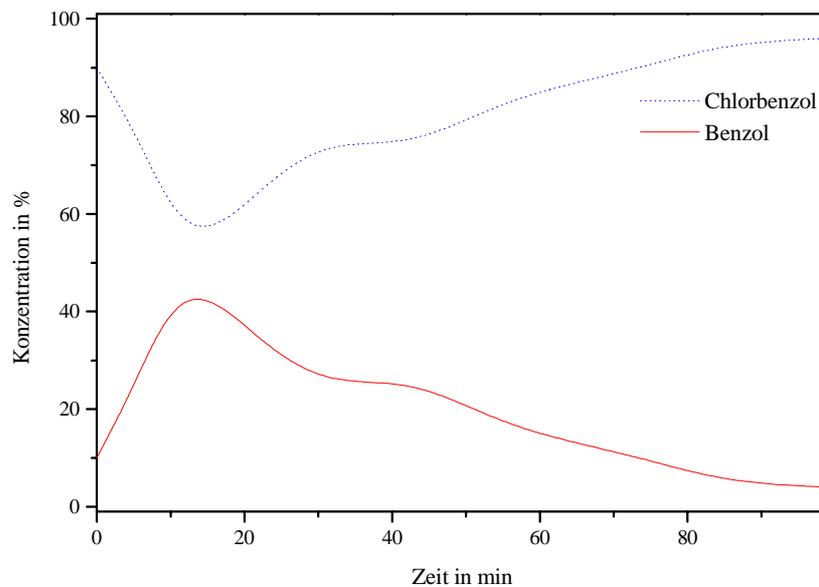


Abbildung 5.12: 20,05 g Na A-Zeolith mit 1,23 g Eisen

Der zweite Ansatz wird aus 15,45 g Zeolith und 5,38 g Eisenpulver hergestellt. Es wird zunächst nur Benzol gebildet. Die Reaktion läuft unter diesen Bedingungen vollständig ab. Nach zwei Stunden nimmt die Bildung des Benzols ab (Abbildung 5.13).

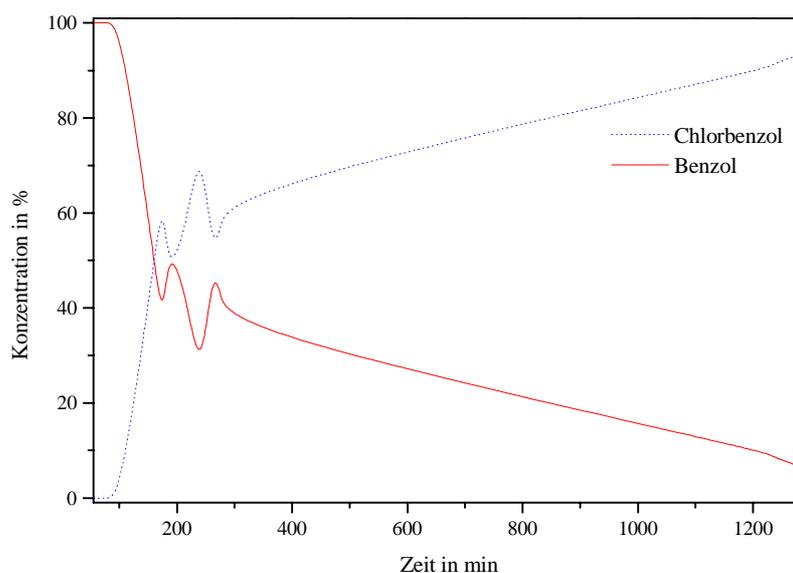


Abbildung 5.13: 15,45 g Na A-Zeolith mit 5,38 g Eisen

Der dritte Ansatz wird aus 20,25 g Zeolith und 5,65 g Eisenpulver hergestellt. Unter diesen Bedingungen wird ebenfalls Benzol gebildet. Nach circa 30 Stunden ist neben Benzol auch Chlorbenzol und Phenol zu sehen (Abbildung 5.14).

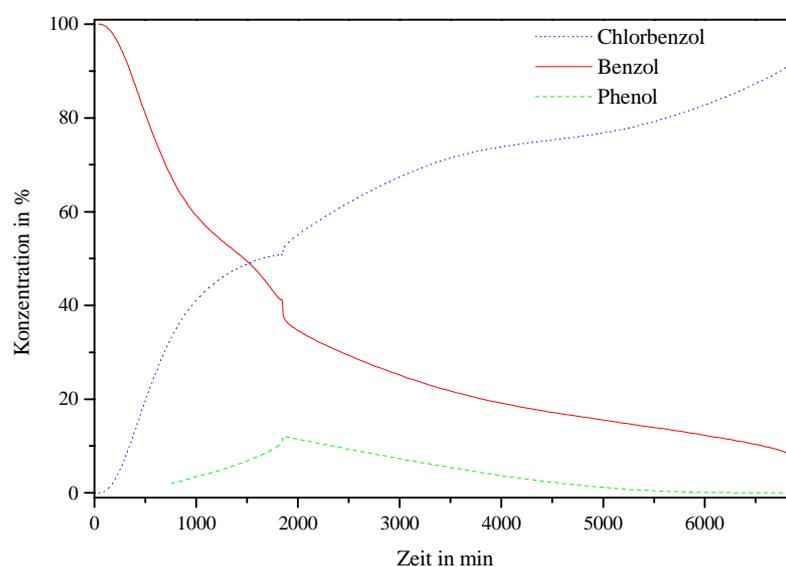


Abbildung 5.14: 20,25 g Na A-Zeolith mit 5,65 g Eisen

Beim Einsatz von wenig Eisenpulver wird demnach nur eine geringe Menge an Benzol gebildet. Die Reaktion läuft unter diesen Bedingungen nur teilweise ab. Es ist davon auszugehen, daß die Menge an Eisen zu gering ist, um das Monochlorbenzol vollständig umzusetzen. Damit findet die eigentliche Dehalogenierungsreaktion auf der Eisenoberfläche statt. Die Bildung von Phenol ist unter diesen Bedingungen nicht zu erkennen.

Durch die Erhöhung der Eisenmenge wird deutlich mehr Benzol gebildet. Die Reaktion läuft unter diesen Bedingungen vollständig ab. Neben dem Faktor Wasser ist also die Größe der Eisenoberfläche für die Dehalogenierungsreaktion entscheidend. Im Laufe der Reaktionszeit wird auch Phenol gebildet.

Bei der Verringerung des Zeolithanteils im Katalysatorgemisch (von 20 auf 15 g) wird das Reaktorvolumen und damit die Verweilzeit von Monochlorbenzol im Reaktor vermindert. Es wird ein ähnlicher Verlauf wie im Versuch mit 20 g Zeolith beobachtet. Allerdings ist die Reaktorlaufzeit deutlich verkürzt. Entscheidend ist aber, daß sich bei einer kürzeren Verweilzeit kein Phenol bildet. Es ist daher anzunehmen, daß das Phenol ein Folgeprodukt der Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol zu Benzol ist und nicht direkt aus dem Monochlorbenzol entsteht. Der mögliche Reaktionsmechanismus wird in Abschnitt 5.5 eingehend diskutiert.

In einem weiteren Versuch wird ein System aus reinem Siliciumdioxid (AF 125) verwendet. Für die Untersuchung des Einflusses von reinem Siliciumdioxid auf die Dehalogenierungsreaktion wird das Festbett zunächst ohne Eisen in den Reaktor überführt und über Nacht bei 400 °C bei einem Stickstoffvolumenstrom von  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  ausgeheizt. Die Messungen zeigen, daß keine Dehalogenierungsreaktion vom Monochlorbenzol zum Benzol stattfindet (Abbildung 5.15).

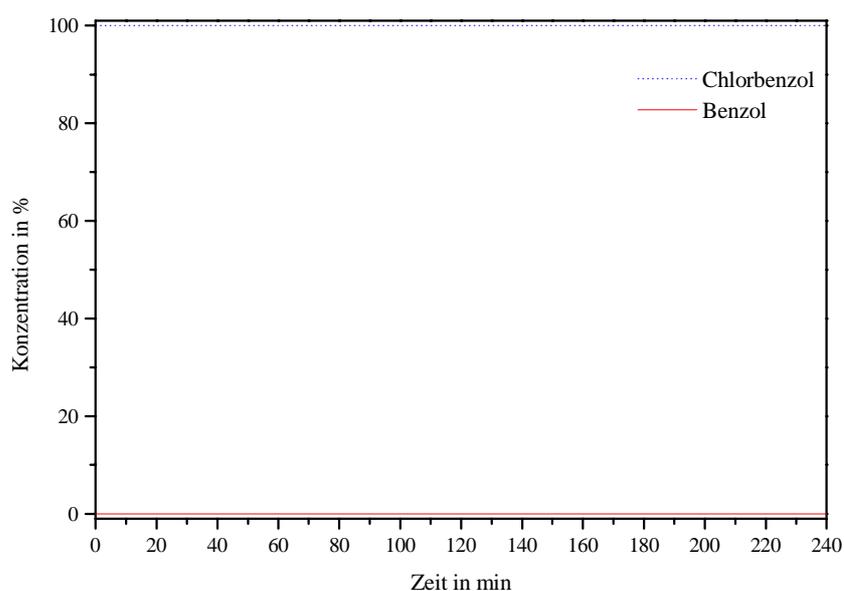


Abbildung 5.15: 20,0 g AF 125 ohne Eisen

Auch in Gegenwart von 20,0 g AF 125 und 2,2 g Eisenpulver werden nur sehr geringe Mengen an Benzol gebildet. Die Reaktion läuft auch unter diesen Bedingungen praktisch nicht ab (Abbildung 5.16).

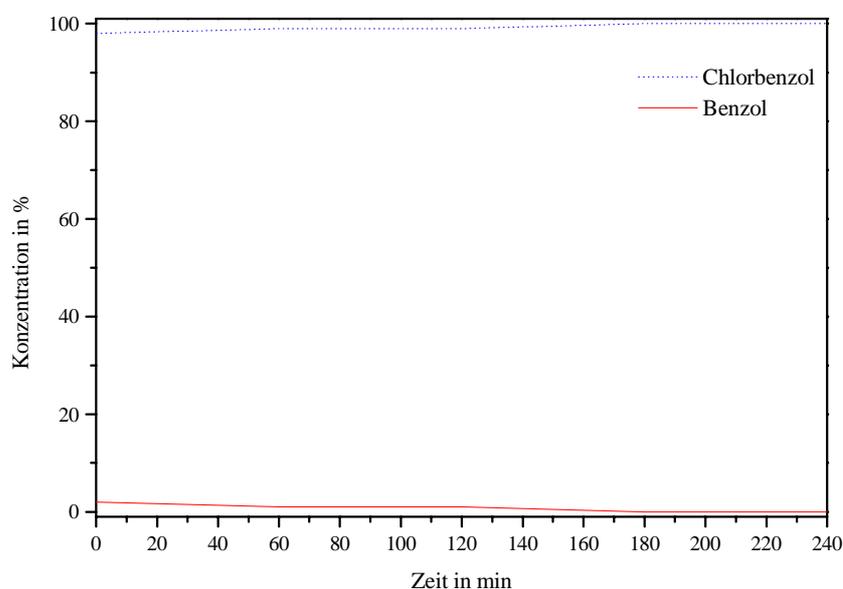


Abbildung 5.16: 20,0 g AF 125 mit 2,2 g Eisen

Im Gegensatz zum Zeolith ist der aus reinem Siliciumdioxid bestehende AF 125 nicht in der Lage, das Wasser bei Temperaturen von 400 °C im Kristallverbund zu speichern. Der AF 125 hat zwar eine hohe innere Oberfläche von  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Bestimmung der BET-Oberfläche siehe in Abschnitt 3.7.2) und kann bei Raumtemperatur größere Mengen an Wasser aufnehmen [65]. Es fehlen aber die hohen elektrostatischen Adsorptionskräfte, die beim Zeolith durch die Fremdatome Aluminium und Natrium erzeugt werden und die das Wasser bei hohen Temperaturen im Porensystem halten können. Demnach ist der AF 125 als Wasserspender bei hohen Temperaturen nicht geeignet und kann das System  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  nicht ersetzen.

In allen durchgeführten Versuchen mit Zeolithen oder anderen Siliciumdioxidverbindungen als Trägermaterial fällt auf, daß die Dehalogenierung von Monochlorbenzol je nach Reaktionsbedingungen zeitabhängig auf fast null absinkt. Eine genaue Erklärung für dieses Phänomen kann zu diesem Zeitpunkt nicht gegeben werden. Es ist aber festzustellen, daß bei der Verwendung von Zeolithen in Verbindung mit Fe-Pulver die Bildung von Benzol katalysiert wird. Es ist damit erwiesen, daß das System  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  ausschließlich als Wasserlieferant dient und durch Zeolithe ersetzt werden kann. Damit wird im Gegensatz zum System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein ein homogeneres Katalysatormaterial erzeugt.

Es zeigt sich jedoch auch, daß das Zusammenspiel von Eisen als Katalysator und Zeolith als Wasserspeicher noch nicht optimal ist. Ebenfalls ist die Rolle des Eisens und seine vorliegende Form nicht eindeutig geklärt. Aus Vorversuchen ist zu entnehmen (Abschnitt 5.2.1), daß die Dehalogenierungsreaktion von einem System  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$  positiv beeinflusst wird. Dagegen findet mit dem System  $\text{FeO}(\text{OH})/\text{Fe}(\text{OH})_3$  keine Reaktion statt. Es muß demnach untersucht werden, welche Rolle die Form des Eisens bei der Dehalogenierung spielt.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktion von der Form des Eisens wird das Eisenpulver durch andere Eisenprodukte ersetzt, die zunächst ebenfalls aus elementarem Eisen bestehen. Dabei werden zum einen kleine Eisennetze (Raschig-Ringe) eingesetzt. Diese Fe-Netze (11 g) werden mit dem Na A-Zeolith (10 g) vermengt, in den Reaktor überführt, eine Stunde im Stickstoffstrom mit  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  gespült und auf eine Temperatur von  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  gebracht. Die Messungen zeigen, daß keine Dehalogenierungsreaktion vom Monochlorbenzol zum Benzol stattfindet.

Zum anderen werden einfache Eisenspäne bzw. Späne aus V2A Stahl (Eisenlegierung mit 18 % Chrom und 8 % Nickel) verwendet. Das Reaktormaterial und die Versuche werden wie oben beschrieben hergestellt und ausgeführt. Bei beiden Verbindungen läßt sich ebenfalls keine Dehalogenierungsreaktion beobachten.

Es ist davon auszugehen, daß die räumliche Nähe der oben angewandten Eisenformen zum Zeolith fehlt. Das Wasser wird nicht direkt an der Oberfläche des Eisens bereitgestellt. Es ist ebenfalls davon auszugehen, daß die reaktiven Oberflächen der Fe-Netze und der Späne zu klein sind, um nennenswerte Mengen von Monochlorbenzol umzusetzen. Diese Versuche zeigen aber auch, daß bei den Versuchen mit den Zeolithen und dem Eisenpulver die reaktive Nähe zueinander nicht optimal ist. Im System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein bilden die beiden Komponenten Eisen und Calciumoxid/-hydroxid ein sehr homogenes Gemisch. Bei dem System Eisenpulver-Zeolith haftet augenscheinlich nur ein geringer Teil des Pulvers auf der äußeren Oberfläche des Zeolithen. Der Großteil des Eisenpulvers fällt wie im System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein im Reaktor nach unten und bleibt relativ unreaktiv an den Glaswandungen des Reaktors haften.

#### 5.2.4 Katalysator aus dem System Eisenoxalat-Zeolith

Es muß daher ein System entwickelt werden, in dem Eisen und Zeolith einen sehr engen Verbund darstellen. Die relative Stoffdichte des Eisens auf der aktiven Oberfläche des Zeolithen muß hoch sein, damit viele aktive Zentren zur Dehalogenierung zur Verfügung stehen.

Dies kann durch Reduktion einer auf der Zeolithoberfläche haftenden Eisenverbindung zu elementarem Eisen erreicht werden. Aufgrund der leichten Handhabbarkeit und der Anwendung im Labormaßstab wird als Ausgangssubstanz Eisen(II)-oxalat-Dihydrat ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) ausgewählt. Da der Zeolith nicht direkt mit flüssigem Wasser in Berührung kommen sollte (Gefahr der Desaktivierung durch Wasser im Porensystem), wird aufgrund der leichteren Flüchtigkeit Methanol als Suspensionsmittel eingesetzt. Nachdem das Eisenoxalat-Zeolith-Gemisch, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, hergestellt wurde, wird das direkt auf der Oberfläche des Zeolithen befindliche Eisen(II)-oxalat durch thermische Zersetzung ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) im Stickstoffstrom in Eisen(II)-oxid, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid umgewandelt (Gleichung 4.1). Eisen(II)-oxid ist jedoch nur oberhalb von  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  stabil. Unterhalb dieser Temperatur neigt es zur Disproportionierung in Fe und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Gleichung 4.2).  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ist ein beständiges Mischoxid aus Eisen(II)-oxid und Eisen(III)-oxid ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Mit einem Gesamtvolumenstrom von  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  wird das Monochlorbenzol in den Reaktor geleitet. Zunächst wird nur Benzol gebildet. Nach circa vier Stunden geht die Bildung von Benzol zurück, und es bildet sich hauptsächlich Phenol. Diese Reaktion läßt sich über den dargestellten Bereich hinaus (Abbildung 5.17) weitere 30 Tage mit den Konzentrationen von 75 % Monochlorbenzol und 25 % Phenol verfolgen.

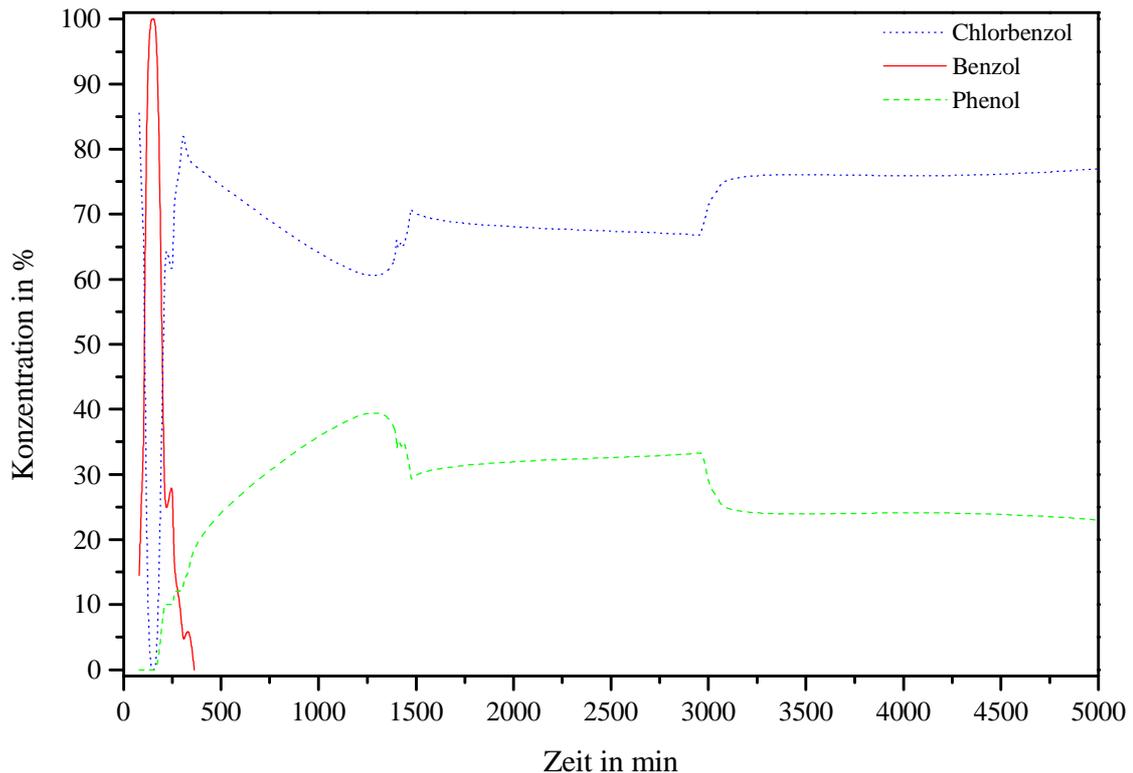


Abbildung 5.17: Dehalogenierung von Monochlorbenzol in Gegenwart von Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Na A-Zeolith

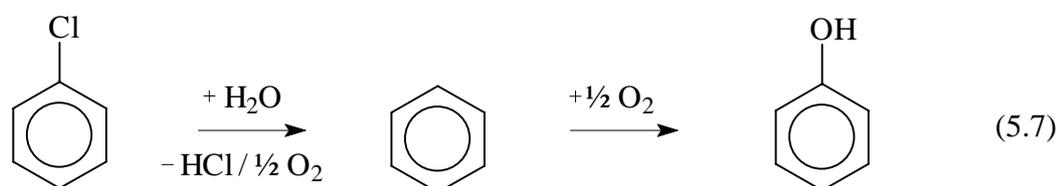
Bei Verwendung der Ausgangssubstanz Eisen(II)-oxalat läßt sich die Reaktion zum ersten Mal, wenn auch nicht mit 100 % Umsatz, über einen längeren Zeitraum beobachten. Grundsätzlich wird die Katalysatorlaufzeit durch das durch Reduktion auf der Oberfläche des Na A-Zeolithen aufgetragene System von Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> positiv beeinflusst. Aber der Wirkungsgrad des Katalysators (hier nur ca. 25 % dehalogeniertes Produkt) ist deutlich zu gering, um die Dehalogenierungsreaktion auf der Oberfläche vollständig ablaufen zu lassen.

Da in diesem Fall ausreichend Eisen in verschiedenen Formen (elementar und als Oxid) vorhanden ist und dem System durch den Wassersättiger ebenfalls ausreichend dest. H<sub>2</sub>O zugeführt wird, muß hier eine andere Limitierung des 100 %igen Umsatzes vorliegen. Aufgrund des Herstellungsverfahrens des Katalysatormaterials muß man davon ausgehen, daß das System Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> die Porenöffnungen des Zeolithgerüsts zumindest in einigen Bereichen blockiert. Damit ist ein Austausch des Wassers zwischen Gasphase, Hohlräumen des Porensystems und aktiver Oberfläche des Eisens nicht mehr störungsfrei gewährleistet. Unter diesen Bedingungen kann nicht mehr das gesamte Monochlorbenzol in diesem reduzierten System umgesetzt werden.

Durch die Blockierung des Porensystems wird der Stofftransport der sich im Zeolithgerüst befindlichen Verbindungen stark eingeschränkt. In diesem Fall ist die chemische Reaktion schneller als der Stofftransport. Durch die Blockierung der Porenöffnungen kommt es zu einer Diffusionshemmung. Wird vom Edukt durch die chemische Reaktion mehr verbraucht bzw. vom Produkt weniger abgeführt, als von der Diffusion transportiert werden kann, kommt es zu einem steilen Konzentrationsgefälle, das die sogenannte Oberflächenverarmung hervorruft. Dadurch verringert sich der Nutzungsgrad des Katalysators, weil für die Reaktion nicht genügend aktive Oberfläche zur Verfügung steht. Ein großer Teil von Monochlorbenzol hat keine Möglichkeit mehr zu reagieren und verläßt das katalytische System ohne dehalogeniert zu werden.

Aufgrund der Diffusionshemmung tritt ebenfalls eine Wasserverarmung an der aktiven Oberfläche auf. Die Wasserverarmung wirkt sich ebenfalls negativ auf die Bildung von Benzol aus. Darüber hinaus reagiert das durch die Dehalogenierung von Monochlorbenzol gebildete Benzol durch diese Diffusionshemmung im Porensystem weiter zum Phenol.

Somit ist Phenol ein Folgeprodukt der eigentlichen Dehalogenierung von Monochlorbenzol zu Benzol. Im allgemeinen läßt sich der Reaktionsverlauf wie in Gleichung 5.7 darstellen:



### 5.2.5 Katalysator aus dem System Fe-ZSM 5

Es muß weiterhin nach einem System gesucht werden, das sowohl die guten Eigenschaften des reinen Zeolithen als auch eine ausreichend aktive Eisenoberfläche bietet. Nach den bisherigen Erkenntnissen liegt das Eisen bei den Versuchen, bei denen eine Dehalogenierungsreaktion zu beobachten ist, nie in reiner elementarer Form vor. Eisenpulver überzieht sich, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, im reinen Stickstoffstrom immer mit einer dünnen Oxidschicht. Bei der Herstellung des Eisens durch eine chemische Reaktion, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, bildet sich aus Eisen(II)-oxalat-Dihydrat neben elementarem Eisen auch Eisen(II)(III)-oxid ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ ). Es ist demnach möglich, wie schon in Abschnitt 5.2.1 vermutet, daß nicht elementares Eisen, sondern eher ein Eisenoxid die Dehalogenierungsreaktion katalysiert.

Die Herstellung eines Zeolithen mit Eisenoxid im Gittersystem ist deutlich einfacher als mit elementarem Eisen. In diesem Fall bieten sich die Zeolithe der Pentasilgruppe an. Zeolithe der Pentasilgruppe haben ein sehr hohes Si/Al-Verhältnis (Mol-Verhältnis von 25 bis unendlich) [63]. Ein hohes Si/Al-Verhältnis bedeutet ein schlechtes Austauschvermögen der zusätzlichen Kationen  $\text{M}^{\text{n}+}$  (hier  $\text{Na}^+$ ) durch andere Atome, also auch durch  $\text{Fe}^{\text{n}+}$ . Von der Firma BASF AG wurde aber ein Verfahren [60] entwickelt, das die Herstellung von eisenhaltigen Zeolithen möglich macht. In diesem Fall bietet sich der ZSM 5 als Vertreter der Pentasilgruppe an, da er ein sehr hohes Si/Al Mol-Verhältnis und relativ große Porenöffnungen hat (siehe Tabelle 5.2.2).

Zeolith	Zusammensetzung der Elementarzelle	Porenöffnungen [Å]	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Mol-Verhältnis]
ZSM 5	Na <sub>3</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>93</sub> ]	5,4 x 5,6 5,1 x 5,5	30 bis unendlich
ZSM 11	Na <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>94</sub> ]	5,1 x 5,5 5,1 x 5,5	25 bis unendlich

Tabelle 5.2.2: Zusammensetzung einiger Zeolithe der Pentasilgruppe [63]

Das kristalline Eisensilikat mit Zeolithstruktur wird direkt durch Kristallisation aus Wasserglas, wäßriger Aminlösung und Eisen(III)-oxid bei Temperaturen von 100–200 °C hergestellt [60]. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß das Eisen direkt als gerüstaufbauendes Ion in das Zeolithsystem aufgenommen wird. Der Einbau von Eisen in das Kristallgerüst des Zeolithen verursacht eine Vergrößerung der Gitterkonstanten und damit verbunden eine Vergrößerung der Porenöffnungen. Ein deutlicher Vorteil gegenüber den durch Austausch hergestellten eisenhaltigen Zeolithen ist, daß in diesem Fall die Fe<sup>3+</sup>-Kationen direkt im Kristallgerüst eingebunden sind. Auf diese Weise können sie nicht so leicht durch H<sup>+</sup> im Sinne des Ionenaustausches verdrängt werden. Durch eine Granulierung des Zeolithen mit Bindern wird die Austauschgeschwindigkeit zusätzlich drastisch reduziert.

Allerdings bringt der Einsatz von Fe-ZSM 5 als Katalysator auch zwei nennenswerte Nachteile mit sich. Während Zeolithe mit niedrigem Si/Al-Verhältnis wie Zeolith A und Zeolith X eine hohe Brönsted-Acidität aufweisen, ist die Brönsted-Acidität bei Zeolithen mit niedrigem Austauschvermögen, d. h. hohem Si/Al-Verhältnis wie Fe-ZSM 5, nicht gegeben. Weiterhin ist im Gegensatz zum Zeolith A und Zeolith X die Wasserspeicherkapazität des ZSM 5 um den Faktor zehn geringer. Der ZSM 5 nimmt in den Hohlräumen und im Kanalsystem bei Raumtemperatur nur ca. 2,5 g H<sub>2</sub>O pro 100 g Zeolith [40] auf.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Dehalogenierungsreaktion von der Anwesenheit von reinem Fe-ZSM 5 wird der Zeolith in den Reaktor überführt, drei Stunden bei 400 °C ausgeheizt und dabei mit  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Stickstoff gespült. Die Messungen zeigen, daß die Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von 0,036 Vol.-% Wasser zu 100 % erfolgt. Zunächst entsteht ausschließlich Benzol und nach etwa 40 Stunden ausschließlich Phenol (Abbildung 5.18).

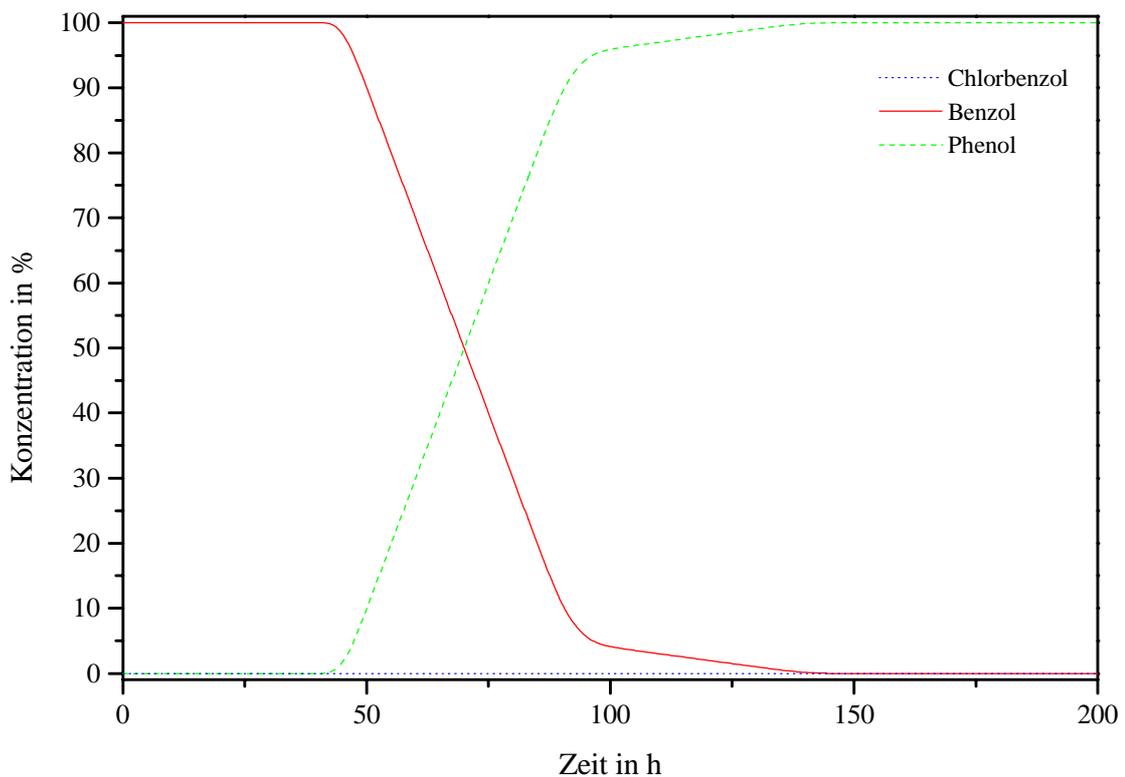


Abbildung 5.18: Verhalten der Dehalogenierung von Monochlorbenzol in Gegenwart von Fe-ZSM 5

Die Dehalogenierungsreaktion läuft in Gegenwart des Fe-ZSM 5 über einen Zeitraum von 200 Stunden vollständig ab. Dabei ist es unabhängig, ob Monochlor- oder Dichlorbenzol als Ausgangssubstanz eingesetzt wird. Bei beiden Substanzen wird ein Umsatz von 100 % beobachtet.

Im Laufe dieser Reaktion kann auch zum ersten Mal Chlorwasserstoff (HCl) im Abströmgas nachgewiesen werden. Das Massenspektrum der gaschromatographisch aufgetrennten Substanzen zeigt neben Sauerstoff (32) die charakteristischen Massen von 35 und 36. Darüber hinaus reagieren die Bestandteile der Abluft in Verbindung mit Wasser stark sauer. In der feuchten Reaktorabluft wird ein pH-Wert von null gemessen.

In den Versuchen mit den Systemen Calciumoxid-Eisenpulver-Bimsstein und Eisenoxalat-Zeolith war die Komponente HCl nicht nachzuweisen, bzw. war die Abluft nahezu neutral.

Es ist davon auszugehen, daß der Fe-ZSM 5 nicht in der Lage ist, das entstandene Chlorid-Ion in das Gerüstsystem einzubauen. Dieses reagiert dagegen in den Hohlräumen und Kanalsystemen in Gegenwart von Wasser zu Chlorwasserstoff weiter. Im Gegensatz dazu wird das Chlorid-Ion im System Fe/CaO als Eisen- bzw. Calciumchlorid und im System Eisenoxalat-Zeolith als Eisenchlorid direkt in das Katalysatormaterial aufgenommen. Dies erklärt auch, warum der Wirkungsgrad des Katalysators in diesen Systemen, je nach Bedingungen, im Laufe der Zeit abnimmt. Den Systemen steht in diesem Fall durch die Chloridbildung nicht mehr ausreichend aktive Eisenoberfläche bzw. CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> als Wasserspender zur Verfügung. Dabei spielt hier die Bildung von Calciumchlorid eher eine untergeordnete Rolle. Wasserfreies Calciumchlorid ist wie Calciumoxid ebenfalls sehr hygroskopisch und kann bei Temperaturen von 400 °C der Dehalogenierungsreaktion eventuell auch als Wasserspender dienen [33].

Mit der Verwendung des Fe-ZSM 5 konnte ebenfalls bewiesen werden, daß nicht das elementare Eisen die Dehalogenierungsreaktion katalysiert, sondern das Eisen(III)-oxid. Im Fe-ZSM 5 der BASF AG ist nur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden und ist auf den Gitterplätzen fest eingebunden. Eine Veränderung der Eisenform ist beim Fe-ZSM 5 aufgrund der festen Plätze des Eisenoxids im Gerüstverbund nicht so leicht möglich.

Diese Eigenschaft des Fe-ZSM 5 wurde auch von Panov et al. ausgenutzt. Panov et al. beschäftigten sich mit der Umsetzung von Aromaten in die entsprechenden Hydroxyaromaten in Gegenwart von Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O), Eisen(III)-oxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und H-ZSM 5 Zeolithen [45, 46]. Dabei wird das N<sub>2</sub>O direkt an der aktiven Oberfläche des Zeolithen in Stickstoff (N<sub>2</sub>) und aktiven Oberflächensauerstoff ((O)<sub>α</sub>) gespalten. Dieser reagiert dann bei Temperaturen um 350 °C mit Aromaten an der Oberfläche zu den entsprechenden Hydroxyaromaten. Danach desorbieren die Hydroxyaromaten von der Oberfläche und die aktiven Zentren sind wieder frei für eine erneute Reaktion.

Da sowohl Distickstoffoxid als auch Wasser Lewis-Basen sind und das aktive Zentrum eine Lewis-Säure darstellt, ist eine Parallelität der Hydroxylierungs- und der Dehalogenierungsreaktion zu erkennen (siehe auch Abschnitt 5.5).

### 5.2.6 Langzeitversuch mit Fe-ZSM 5

Um das Verhalten des Fe-ZSM 5 bei der Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol über einen längeren Zeitraum beobachten zu können, wird ein Langzeitversuch unter den im vorangegangenen Abschnitt genannten Bedingungen über vier Monate durchgeführt. Der Gesamtwassergehalt des Anströmgesetzes beträgt dabei 0,03 Vol.-%.

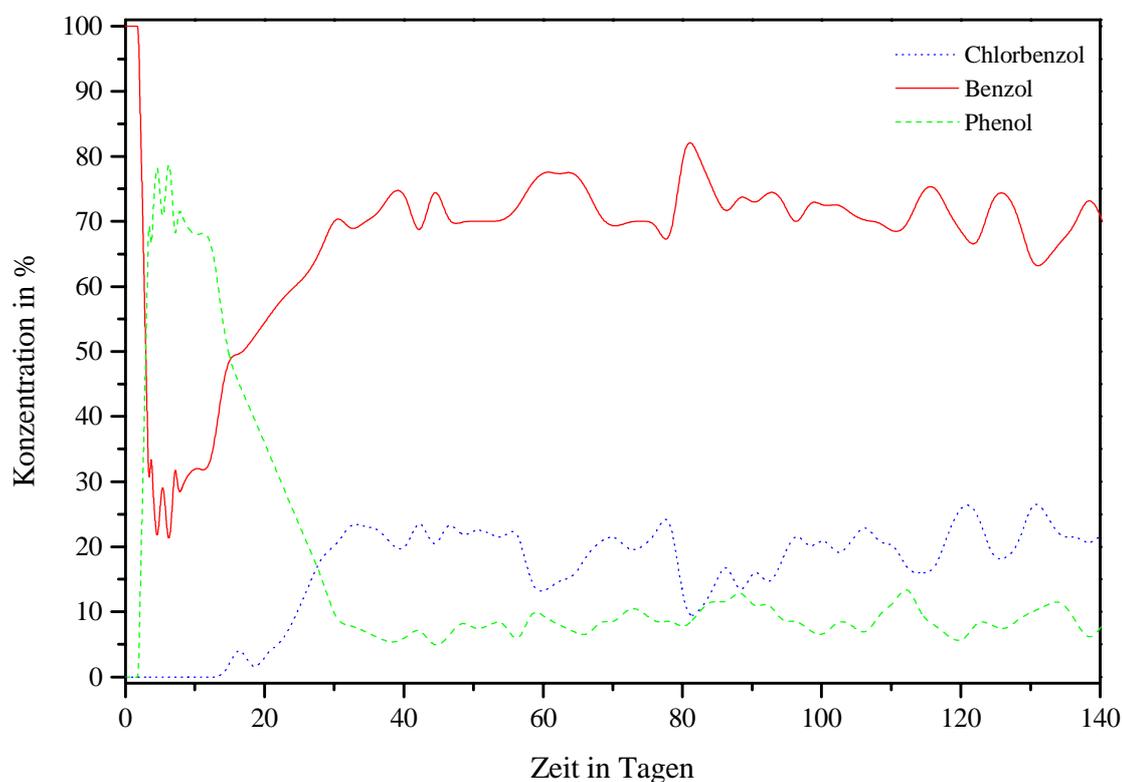


Abbildung 5.19: Langzeitversuch der Dehalogenierung von Monochlorbenzol in Gegenwart von Fe-ZSM 5

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, nimmt der Umsatz von anfänglich 100 % dehalogeniertem Produkt ( $\Sigma$  (Benzol und Phenol)) im Laufe der Reaktion auf durchschnittlich 80 % ab. Dabei wird zunächst nur Benzol gebildet. Nach zwei Tagen geht die Bildung von Benzol zurück, und es wird neben Benzol circa 70 % Phenol nachgewiesen.

Nach ca. 20 Tagen nimmt die Bildung von Phenol wieder ab. Ab diesem Zeitpunkt wird nicht mehr das gesamte Monochlorbenzol umgesetzt. Daraus geht hervor, daß die Bildung von Phenol und die Dehalogenierung von Monochlorbenzol zum Benzol in einem direkten Zusammenhang stehen müssen.

Wie aus den beiden folgenden Gleichungen zu erkennen ist, muß bei beiden Reaktionsschritten Wasser zugegen sein.



Daß beide Reaktionen ablaufen, bestätigen auch die im Massenspektrum nachgewiesenen charakteristischen Massen von Benzol, Phenol, Sauerstoff und Chlorwasserstoff.

Das System Fe-ZSM 5 hat, wie in Abschnitt 5.2.5 beschrieben, eine geringere Speicherkapazität für Wasser als die A- und X-Zeolithe. Ab einer Reaktorlaufzeit von 20 Tagen ist offenbar ein Punkt erreicht, bei dem die im Zeolith gespeicherten Wasserreserven verbraucht sind und es an der aktiven Oberfläche zu einem Wassermangel kommt. Bei einer Temperatur von 400 °C und einem Gesamtvolumenstrom von 15 ml · min<sup>-1</sup> ist der Fe-ZSM 5 nicht mehr in der Lage, genügend Wasser aus dem Anströmgas in die Hohlräumen aufzunehmen und der Reaktion an der aktiven Oberfläche zur Verfügung zu stellen. Daß ausreichend Wasser im Trägergas vorhanden ist, zeigt der Niederschlag von Kondenswasser im kalten Teil der Anlage hinter dem Reaktorofen. Durch die geringe Wasseraufnahme des Zeolithen steht das Wasser der heterogen katalysierten Reaktion (Bildung von Benzol und Phenol) nicht in ausreichender Menge zur Verfügung.

Im Laufe der vier Monate bildet sich neben dem Kondenswasser in sehr geringen Mengen ein weißer organischer Feststoff am Ende des Reaktors. Die Untersuchung und Charakterisierung der weißen Substanz erfolgt in Abschnitt 5.3.1 und wird bei der folgenden Diskussion vorerst außer acht gelassen.

Zur Überprüfung des Wassermangels im Zeolithen und damit verbunden an der aktiven Oberfläche wird die Temperatur des Wassersättigers nach 140 Tagen von 55 °C auf 65 °C erhöht.

Dies entspricht einer Änderung des Gesamtwassergehaltes von 0,03 Vol.-% auf 0,036 Vol.-%. Aus der folgenden Abbildung 5.20 läßt sich deutlich die Auswirkung der Erhöhung des Wassergehaltes erkennen. Die Dehalogenierung von Monochlorbenzol zu Benzol und damit verbunden auch die Bildung von Phenol nimmt wieder deutlich zu.

Durch die Erhöhung des Wassergehaltes wird das Gleichgewicht von Wasseraufnahme und Wasserabgabe bei einer Temperatur von 400 °C zu Gunsten der Wasseraufnahme in dem Zeolith verschoben. Durch eine erhöhte Wasserkonzentration an der aktiven Oberfläche kann der Umsatz gesteigert werden (siehe Abbildung 5.20).

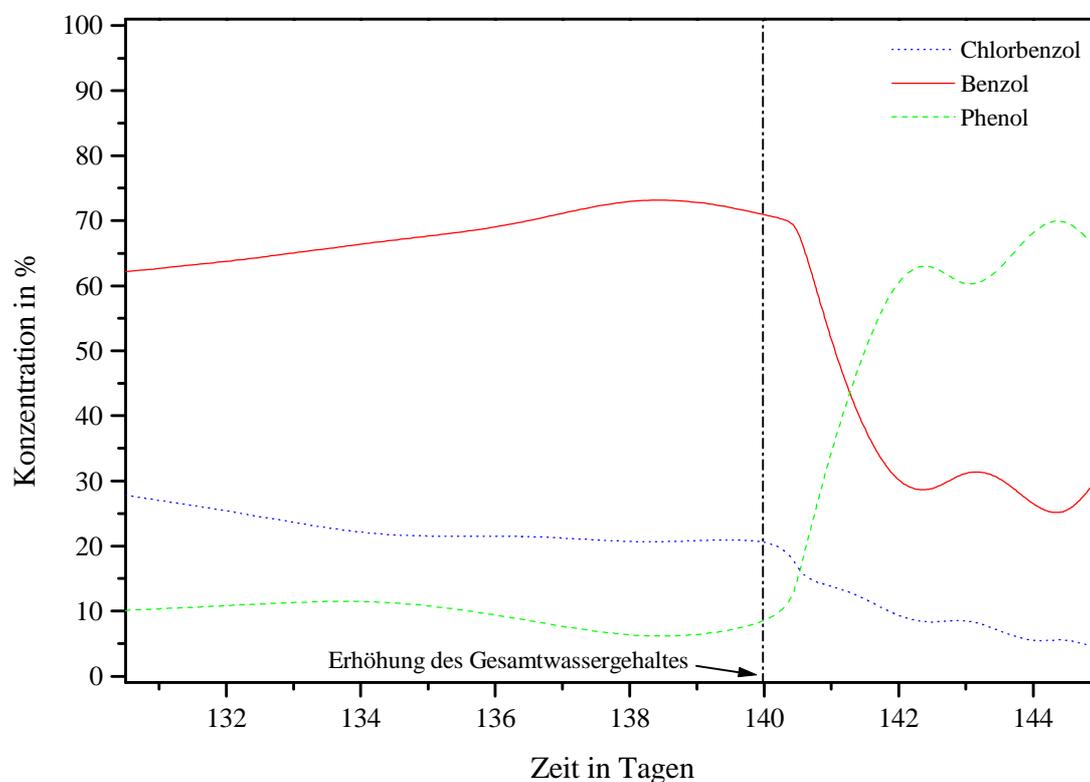


Abbildung 5.20: Auswirkung der Erhöhung des Gesamtwassergehaltes auf den Langzeitversuch der Dehalogenierung von Monochlorbenzol in Gegenwart von Fe-ZSM 5

Im Anschluß an die Langzeituntersuchung wird das Fe-ZSM 5-Katalysatormaterial mit Hilfe einer röntgendiffraktometrischen Pulveraufnahme, einer Elementaranalyse und einer Oberflächenbestimmung nach BET auf eventuelle Veränderungen untersucht. Darüber hinaus wird das Katalysatormaterial auf schwerflüchtige organische Verbindungen analysiert, die sich möglicherweise im Laufe der Reaktion als Nebenprodukte gebildet haben könnten. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 5.4 diskutiert.

## 5.3 Variation der Betriebsbedingungen

### 5.3.1 Sauerstoffverhalten der Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Fe-ZSM 5

Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, deaktiviert Sauerstoff die Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol zu Benzol bei Verwendung eines Katalysatorsystems aus Eisen-Calciumoxid-Bimsstein durch Bildung von Eisen(III)-oxid-Hydrat ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ).

Der Zeolith Fe-ZSM 5 hat im Gegensatz zu den Systemen Eisen-Calciumoxid-Bimsstein und Eisenoxalat-Zeolith durch seine Gerüststruktur keine frei liegenden Eisen- und Eisenoxidoberflächen. Eine Reaktion zu Eisen(III)-oxid-Hydrat wird durch den Einbau im Kristallverbund verhindert. Dementsprechend sollte eine Zugabe von Sauerstoff nicht zur Passivierung der aktiven Zentren führen.

Um den Einfluß von Sauerstoff auf den Dehalogenierungsprozeß mit Fe-ZSM 5 zu untersuchen, wird der Versuch wie beschrieben unter Stickstoffbedingungen gestartet. Nach einer Stunde (Bildung von 100 % Benzol) wird über den Bypass 7 Vol.-% Sauerstoff zu dem Volumenstrom gegeben. Dabei wird der Gesamtvolumenstrom mit  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  konstant gehalten. Die erste Messung zeigt noch eine Bildung von 100 % Benzol. Doch bei den folgenden Messungen ist zu sehen, daß die Bildung von Benzol im Laufe eines Tages auf null absinkt. Entscheidend ist aber, daß die Konzentration von Monochlorbenzol nicht ansteigt. Meßtechnisch (GS-MCD) sind nur Sauerstoff und Chlorwasserstoff in der Gasphase nachzuweisen. Nach 15 Stunden ist ein Umsatz von 100 % einer nicht bekannten schwerflüchtigen organischen Verbindung zu beobachten.

In der folgenden Abbildung ist der Konzentrationsverlauf der Bildung von Benzol bzw. Phenol und die Abnahme von Monochlorbenzol vor und nach der Sauerstoffzugabe sowie nach der Entfernung des Sauerstoffs aus dem Anströmgas dargestellt.

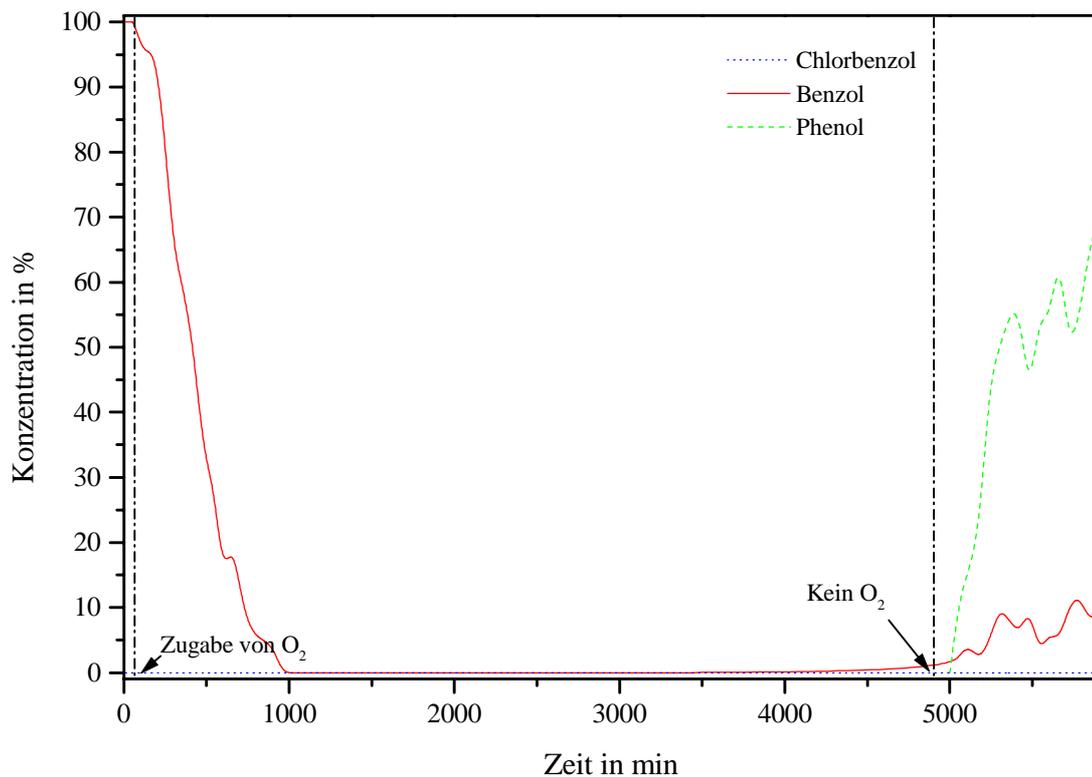


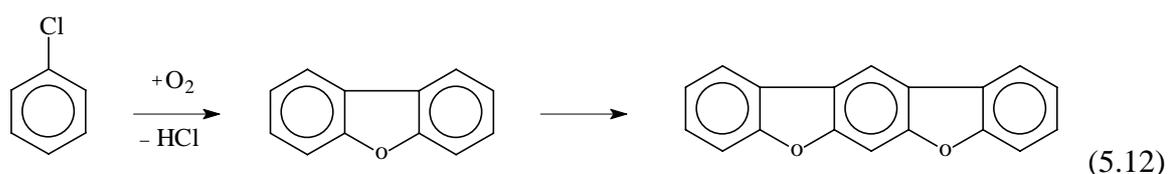
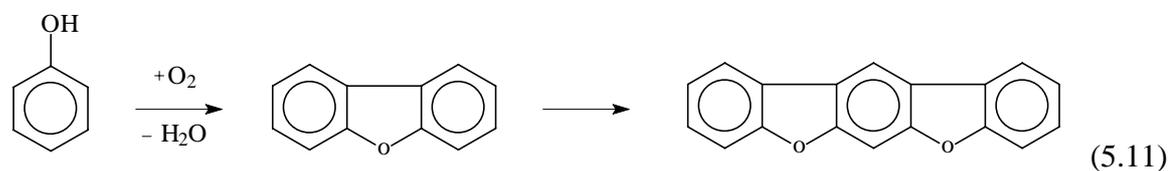
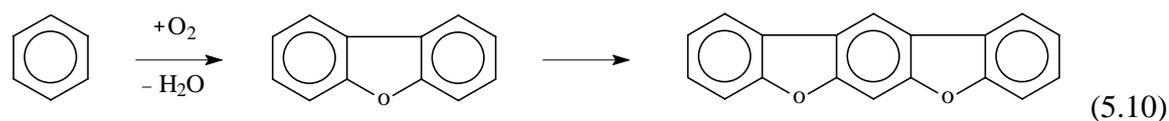
Abbildung 5.21: Einfluß von O<sub>2</sub> auf die Dehalogenierung mit dem System Fe-ZSM 5

Da neben Sauerstoff und Chlorwasserstoff gaschromatographisch in der Gasphase keine weiteren Verbindungen (wie Monochlorbenzol oder dessen Derivate) festgestellt werden, ist davon auszugehen, daß sich im Festbettreaktor eine neue schwerflüchtige organische Komponente gebildet haben muß. Auch eine Totaloxidation von Monochlorbenzol ist auszuschließen. Die Masse 44 für Kohlendioxid wird nur in sehr geringen Mengen mit dem Massendetektor nachgewiesen. Die Mengen in diesen Konzentrationen können auch aus dem technischen Stickstoff oder aus der Preßluft der Institutsversorgung stammen. Erst nach Herausnahme des Sauerstoffs aus dem Gesamtvolumenstrom tritt wieder eine Bildung von Benzol bzw. Phenol ein (Abbildung 5.21).

Im Laufe des Versuchs bilden sich am Ende des Reaktorquarzrohres im kalten Teil feine weiße Nadeln. Es ist zu vermuten, daß es sich um das neugebildete schwerflüchtige organische Produkt handelt. Dieser Vorgang wurde, wenn auch in sehr geringem Ausmaß, schon bei der Dehalogenierung von Monochlorbenzol am Fe-ZSM 5 im Stickstoffstrom beobachtet.

Nach Beendigung des Versuchs wird dieser Rückstand zur Bestimmung vollständig in Chloroform gelöst. Die Untersuchung der weißen Substanz wird, wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben, durchgeführt. Nach Auftrennung mittels Gaschromatographen und Auswertung der Massenspektren stellt sich heraus, daß es sich um Dibenzofuran und Benzo[2,1-b:3,4-b']bisbenzofuran handelt. Eine *de novo* Synthese zu polychlorierten Dibenzofuranen hat nicht stattgefunden.

Da beide Verbindungen in dehalogener Form vorliegen, müssen sie entweder Folgeprodukte der Dehalogenierung von Monochlorbenzol zu Benzol (Gleichung 5.10) oder der Hydroxylierung von Benzol zu Phenol (Gleichung 5.11) sein oder durch Dehalogenierung direkt aus dem Monochlorbenzol gebildet worden sein (Gleichung 5.12).



Die Bildung der Furane wird demnach durch die Gegenwart von Sauerstoff begünstigt. Das Entstehen der Furane in geringen Mengen im reinen Stickstoffstrom läßt sich auf die Bildung von Sauerstoff aus Wasser an den aktiven Zentren des Fe-ZSM 5 begründen. Der Mechanismus der Sauerstoffbildung wird in Abschnitt 5.5 schematisch dargestellt.

### 5.3.2 Temperaturverhalten der Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Fe-ZSM 5

Berger und Habekost [7, 8] haben für die Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol im System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein eine optimale Temperatur von 400 °C festgelegt. Parallel dazu haben Panov et al. bei der Umsetzung von Benzol mit N<sub>2</sub>O zu Phenol an einem Fe-ZSM 5 Katalysator unter ähnlichen Bedingungen gute Umsätze von 30 % in einem Temperaturbereich von 300–350 °C erzielt [38, 44].

Es ist zu überprüfen, ob mit dem System Fe-ZSM 5 als Katalysator bei der Dehalogenierung von Monochlorbenzol ein ähnliches Temperaturverhalten wie bei dem System Eisen-Calciumoxid-Bimsstein oder bei der Umsetzung von Benzol mit N<sub>2</sub>O zu Phenol vorliegt.

In der folgenden Abbildung 5.22 ist das Temperaturverhalten der Dehalogenierung von Monochlorbenzol von 25 bis 400 °C dargestellt. Die Durchführung des Versuches ist in Abschnitt 4.4.2 beschrieben.

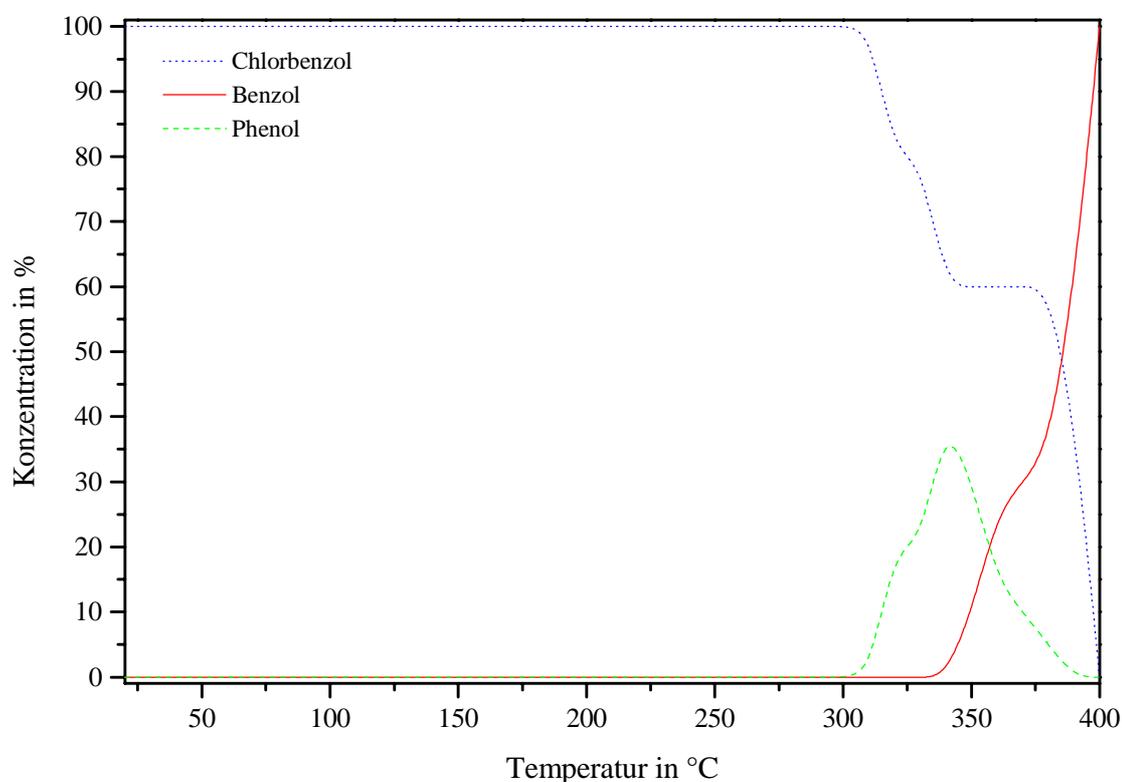
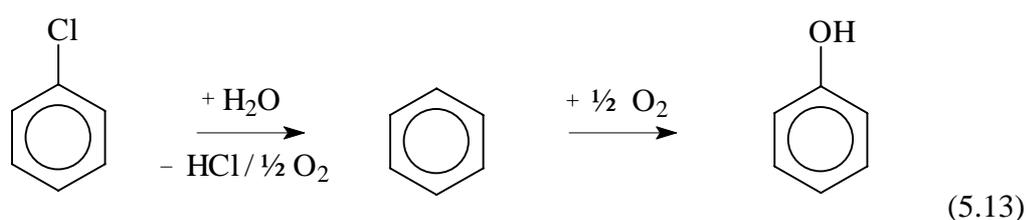


Abbildung 5.22: Temperaturverhalten der Dehalogenierung von Chlorbenzol in Gegenwart von Fe-ZSM 5

Die Dehalogenierung beginnt bei einer Temperatur von 300 °C. Zuerst wird nur Phenol gebildet. Bei 340 °C kommt es zum Maximum. Der Umsatz von Monochlorbenzol zu Phenol beträgt hier 30 %. Nach dem Maximum geht die Konzentration von Phenol bei 400 °C auf null % zurück. Ab einer Temperatur von 330 °C wird die Bildung von Benzol beobachtet. Die Bildung von Benzol steigt kontinuierlich bis 400 °C auf 100 % an. Die Konzentration von Monochlorbenzol nimmt ab 300 °C ab. In einem Temperaturfenster von 340–370 °C bleibt die Konzentration mit nahezu 60 % unverändert. Erst über 370 °C fällt sie bis 400 °C schnell auf null % ab.

Im Temperaturbereich von 300 bis 330 °C wird das Monochlorbenzol länger an die aktive Oberfläche des Zeolithen gebunden. Daher kommt es nicht nur zur Reaktion von Monochlorbenzol zu Benzol, sondern das Benzol hat ebenfalls die Möglichkeit sofort zu Phenol weiter zu reagieren. Daher wird bei weniger als von 330 °C kein Benzol in der Gasphase nachgewiesen (Gleichung 5.13).

Dies haben auch Panov et al. festgestellt. Ihre Untersuchungen zur Umsetzung von Benzol zu Phenol haben ergeben, daß die Reaktion von Benzol in Gegenwart von N<sub>2</sub>O schon bei Raumtemperatur stattfindet. Es kommt aber nicht zur Desorption des Phenols. Erst bei Temperaturen von 300 °C ist aus diesem Grund eine größere Freisetzung von Phenol zu beobachten [2, 10, 42, 49].



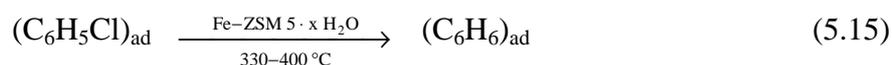
Ab einer Temperatur von 330 °C beginnt langsam die Desorption des Benzols, bevor es zum Phenol weiterreagieren kann. Mit steigender Temperatur adsorbieren die organischen Verbindungen immer kürzer auf der aktiven Oberfläche. Ab 400 °C ist die Adsorptionszeit so gering, daß nur Benzol entsteht. Für die Weiterreaktion zum Phenol ist diese Adsorptionszeit nicht ausreichend.

Interessant ist der Sattelpunkt bei der Abnahme des Monochlorbenzols im Temperaturbereich von 340–370 °C. In diesem Bereich bleibt die Konzentration des Monochlorbenzols mit 60 % unverändert. Die Dehalogenierungsreaktion scheint zu stagnieren. Diese Stagnation des Abbaus ist möglicherweise durch den Einfluß von Wasser auf die Reaktion und auf die Konkurrenz der Reaktionen von Monochlorbenzol zu Benzol einerseits und von Benzol zu Phenol andererseits zurückzuführen.

Zum einen ist das für die Reaktion notwendige Wassermolekül bei steigender Temperatur aufgrund des entgegenwirkenden Dehydroxylierungsprozesses nur noch in geringen Konzentrationen an der aktiven Oberfläche adsorbiert. Diese Konzentration reicht aber nicht aus, das Monochlorbenzol vollständig umzusetzen (Gleichung 5.14).



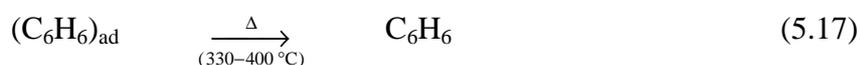
Erst mit deutlichem Temperaturanstieg und mit Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Dehalogenierung kann dem Dehydroxylierungsprozeß des Wasser im Zeolithen entgegengewirkt werden (Gleichung 5.15). Ab diesem Zeitpunkt (370 °C) nimmt die Konzentration von Monochlorbenzol wieder ab.



Zum anderen sind die adsorbierten Benzol- und Phenol-Moleküle bei diesen Temperaturen noch relativ fest an die aktive Oberfläche gebunden. Ein Teil des Benzols reagiert zum Phenol weiter oder blockiert die Oberfläche solange, bis es mit einem aktiven Sauerstoffatom in Verbindung gebracht wird (Gleichung 5.16). Das Phenol verbleibt bei diesen Temperaturen länger an den aktiven Zentren.



Die Desorption des Benzols von der aktiven Oberfläche wirkt bei steigender Temperatur der Bildung von Phenol entgegen (Gleichung 5.17).



Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist im Temperaturbereich 340–370 °C nicht mehr von der Dehalogenierungs- bzw. von der Hydroxylierungsreaktion abhängig, sondern wird durch die Adsorption und Desorption der Reaktionspartner, hauptsächlich aber wohl durch den Dehydroxylierungsprozeß des Wassers bestimmt. In diesem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol an der aktiven Oberfläche des Katalysators aufgrund der entgegenwirkenden Reaktion der Desorption und der Dehydroxylierung scheinbar nur noch in einem geringen Maße von der Temperatur abhängig.

Dadurch hat die Erhöhung der Temperatur im Bereich von 340–370 °C keinen Einfluß auf den Abbau von Monochlorbenzol. Aus diesem Grund haben Panov et al. unter diesen Bedingungen (350 °C, Fe-ZSM 5, Benzol, N<sub>2</sub>O) nie Umsätze über 30 % Phenol erreicht.

Bildet man die Summe der Konzentrationen der beiden Produkte (Benzol und Phenol) und vergleicht diese mit der Konzentration von Monochlorbenzol, so wird die scheinbare Temperaturunabhängigkeit der Reaktion noch deutlicher (Abbildung 5.23).

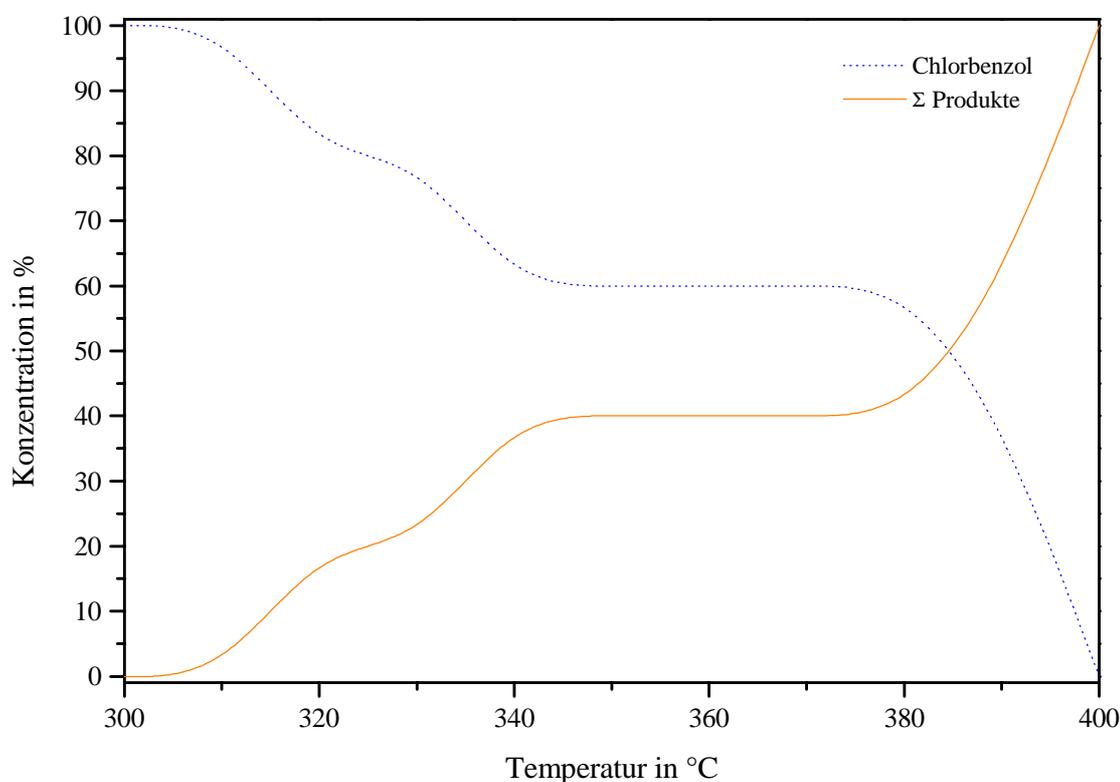


Abbildung 5.23: Vergleich Monochlorbenzol und  $\Sigma$  Produkte im ausgewählten Temperaturbereich

Durch Erhöhung der Temperatur wird nur langsam die Konzentration vom Phenol zum Benzol verschoben, wobei sich die Summe der Produkte aufgrund des Wassermangels auf der aktiven Oberfläche aber nicht ändert. Erst ab einer Temperatur von 370 °C dominiert wieder die Bildung von Benzol aus Monochlorbenzol und Wasser an der aktiven Oberfläche gegenüber dem Dehydroxylierungsprozeß und der Bildung von Phenol. Ab diesem Punkt kann wieder mehr Monochlorbenzol an den aktiven Zentren dehalogeniert werden.

Aus diesem Grund steigt die Konzentration von Benzol von diesem Zeitpunkt wieder bis 400 °C steil auf 100 % an, und die Konzentration von Monochlorbenzol nimmt proportional ab. Hier ist eine erhebliche Temperaturabhängigkeit der Gesamtreaktion zu erkennen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist wieder die chemischen Oberflächenreaktion und nicht mehr die Adsorption und Desorption der Reaktionspartner. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Reaktion von Monochlorbenzol mit Wasser zu Benzol an der aktiven Oberfläche (siehe auch Abschnitt 5.5). Es ist daher bei der Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol entscheidend, eine Reaktortemperatur von mindestens 400 °C einzuhalten, um einen hohen Wirkungsgrad des Katalysators, einen Umsatz von 100 % und eine hohe Selektivität der Reaktion zu erreichen.

### 5.3.3 Verweilzeitverhalten der Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Fe-ZSM 5

Zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens und damit verbunden der Optimierung des Umsatzes der Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol in Gegenwart von Fe-ZSM 5 werden in mehreren Versuchen zehn verschieden beladene Reaktorvolumina  $V_R$  von 4–40 cm<sup>3</sup> mit Monochlorbenzol inkl. H<sub>2</sub>O bei 400 °C zur Reaktion gebracht. Wie aus Abbildung 5.24 zu erkennen ist, erhöht sich der Umsatz mit zunehmendem Reaktorvolumen. Dabei wird bei einem Stickstoffvolumenstrom von 15 ml · min<sup>-1</sup> und einer Monochlorbenzolkonzentration von 17,5 ppm annäherungsweise eine S-Kurvenfunktion der Dehalogenierungsreaktion in Abhängigkeit von der Größe des beladenen Reaktorvolumens beobachtet.

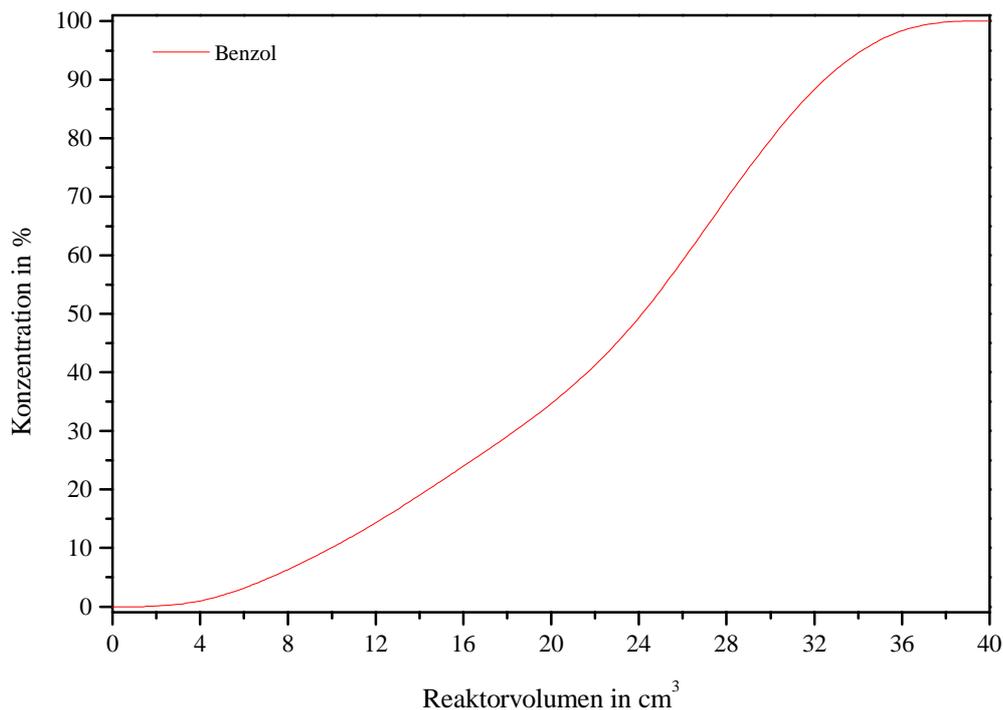


Abbildung 5.24: Einfluß des Reaktorvolumens auf die Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Fe-ZSM 5

Die Verweilzeit ist bei konstantem Volumenstrom proportional zum Reaktorvolumen. Bei Erhöhung des Reaktorvolumens von 4 bis 40 cm<sup>3</sup> steigt auch die Verweilzeit von circa 10 auf 100 Sekunden.

Der für die Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Fe-ZSM 5 erhaltene Kurvenverlauf ist nicht zu erklären. Wahrscheinlich spielt hier ebenso, wie beim Temperaturverhalten der Reaktion, das Wasser auf der aktiven Oberflächen eine nicht zu spezifizierende Rolle. Weiterhin ist zu vermuten, daß die Gasphase mit zunehmenden Reaktorvolumen schneller auf Betriebstemperatur kommt und daher besser an der Oberfläche reagieren kann.

Bei einer spezifischen Oberfläche des Fe-ZSM 5 von 270 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> (Bestimmung der BET-Oberfläche siehe Abschnitt 3.7.2) bedeutet die Zunahme des Reaktorvolumens in 4 cm<sup>3</sup>-Schritten (entspricht 2 g-Schritte Fe-ZSM 5) eine Erhöhung der aktiven Oberfläche um 540 m<sup>2</sup> je Schritt.

Bei einer Konzentration von 17,5 ppm Monochlorbenzol und 15 ml · min<sup>-1</sup> Volumenstrom muß demnach die Oberfläche mindestens 5.000 m<sup>2</sup> betragen, damit ein Umsatz,

hier unabhängig von der Selektivität, von 100 % erreicht wird. In diesem Fall entspricht dies einer durchschnittlichen Verweilzeit von 100 Sekunden im Reaktor.

Unter diesen Betriebsbedingungen hat der Katalysator Fe-ZSM 5 eine Dehalogenierungsleistung von 0,018 g Monochlorbenzol pro Stunde. Weitere Dehalogenierungsleistungsdaten sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Technische Daten*	Monochlorbenzol
Molmasse in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	112,56
relative Dichte	1,1117
Konzentration in ppm	17,5
Kat.-Leistung in $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	0,018
Kat.-Leistung in $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$	0,432
Kat.-Leistung in $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$
Kat.-Leistung in $\text{mol} \cdot \text{d}^{-1}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$
*Katalysatormaterial:	20,0 g Fe-ZSM5
*Verweilzeit im Reaktor:	durchschnittlich 3 Minuten
*Reaktortemperatur:	400 °C
*Volumenstrom	15 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Tabelle 5.3.3: Daten für den maximalen Umsatz von Monochlorbenzol in Gegenwart von Fe-ZSM 5

#### 5.4 Charakterisierung des Reaktormaterials Fe-ZSM 5 nach der Reaktion

Die äußere Form des Katalysatormaterials verändert sich im Laufe des Langzeitversuches nicht. Es wird lediglich ein gewisser Grad der Verkokung an der sichtbaren Oberfläche des Katalysators festgestellt. Diese leichte Schwarzfärbung verschwindet aber sofort, wenn Sauerstoff bei 400 °C in den Gesamtvolumenstrom eingespeist wird ( $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$ ).

Zur Charakterisierung des Fe-ZSM 5 vor und nach der Reaktion werden verschiedene Untersuchungen durchgeführt.

### 5.4.1 Röntgendiffraktometrische Pulveraufnahme

Zur Überprüfung, ob sich die Struktur des Katalysatormaterials während der Dehalogenierungsreaktion verändert hat, wird nach dem Langzeitversuch eine röntgendiffraktometrische Pulveraufnahme vom Katalysatormaterial gemacht. Die folgende Abbildung 5.25 zeigt das Spektrum des Katalysatormaterials Fe-ZSM 5 vor und nach der Reaktion. Zur besseren Vergleichbarkeit ist das Spektrum 'Fe-ZSM 5 nach Langzeitversuch' in der absoluten Intensität um 500 Einheiten nach oben verschoben.

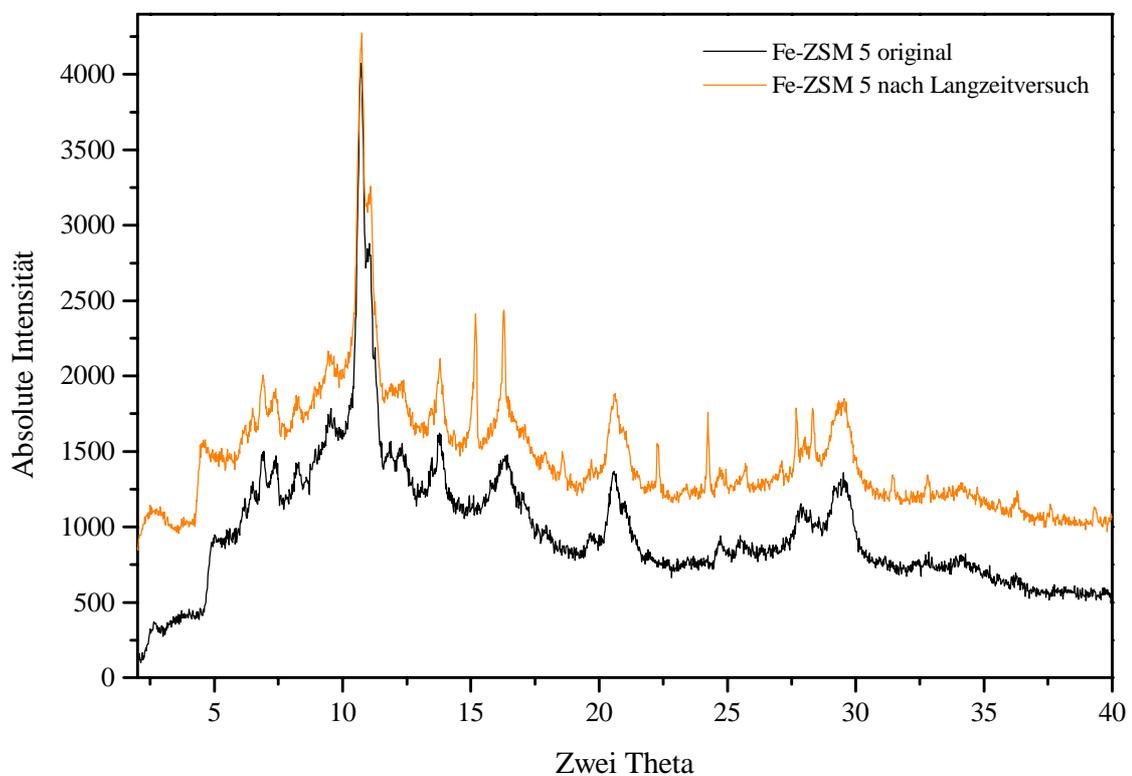


Abbildung 5.25: Diffraktometrische Pulveraufnahme vom Fe-ZSM 5 vor und nach dem Langzeitversuch

Grundsätzlich ist festzustellen, daß das Grundgerüst des Fe-ZSM 5 nach einer Reaktorlaufzeit von vier Monaten bestehen bleibt. Die charakteristischen Banden bei 7,2/11,0/14,0/16,6/22,6 und 29,6 Zwei Theta sind eindeutig erhalten geblieben.

Wie aus der röntgendiffraktometrischen Pulveraufnahme zu erkennen ist, hat während der Reaktion ein geringer Anteil des Katalysatormaterials seine Struktur verändert. Neben den charakteristischen Banden der Originalsubstanz treten bei dem im Langzeitversuch ver-

wendeten Fe-ZSM 5-Katalysatormaterial neue Banden auf. Die relevanten Hauptbanden liegen bei 15,2/18,5/22,2/27,7 und 28,3 Zwei Theta.

In der folgenden Abbildung 5.26 ist das Differenzspektrum des Fe-ZSM 5 vor und nach dem Langzeitversuch im charakteristischen Bereich von 14,0 bis 40,0 Zwei Theta abgebildet. Zur besseren Identifikation der entstandenen Substanz sind im Differenzspektrum die errechneten Intensitäten in relativen Größen (in Prozent) angegeben.

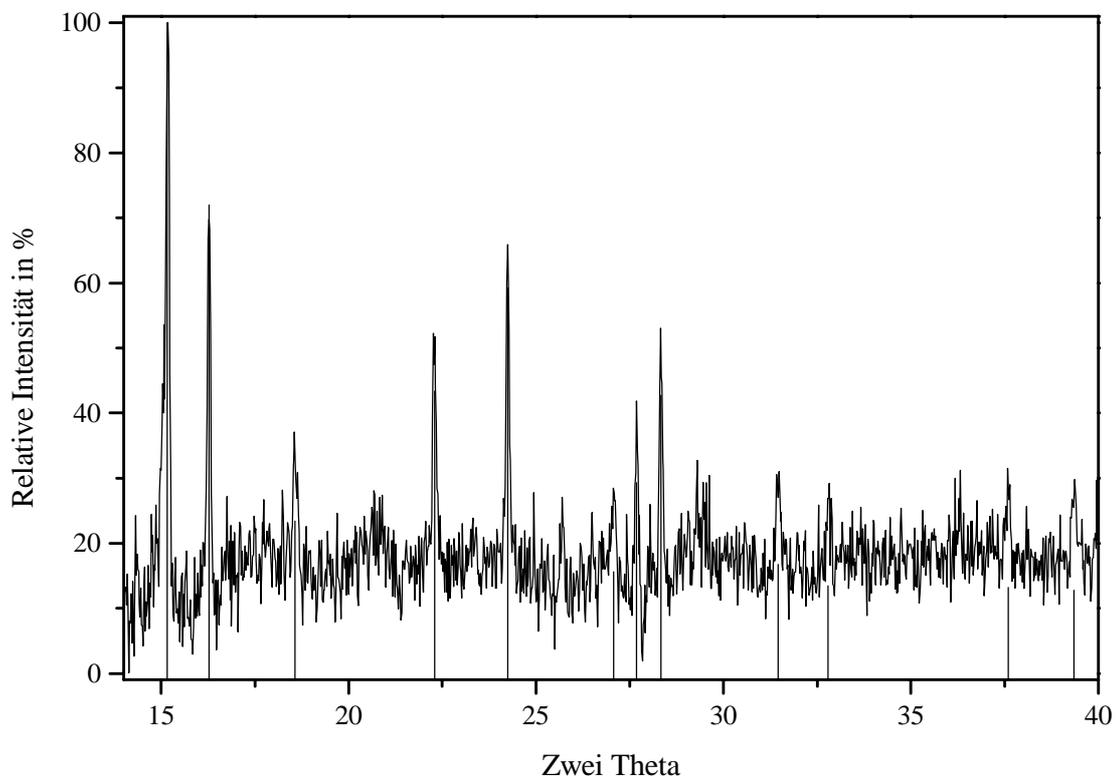


Abbildung 5.26: Differenz der Pulveraufnahmen von Fe-ZSM 5 vor und nach dem Langzeitversuch

Ein Vergleich der neu entstandenen Banden mit einer Spektrensammlung [71] ergibt, daß sich der Fe-ZSM 5 in ein monoklines Eisen-Silikat-System ( $\text{Fe}_{24}\text{Si}_4\text{O}_{43}(\text{OH})_2$ ) namens Macaulayite [31, 71] umgewandelt hat.

Infolge der Freisetzung von gasförmigem Chlorwasserstoff bei der Dehalogenierungsreaktion ist es auch möglich, daß anstelle von  $\text{OH}^-$ -Ionen  $\text{Cl}^-$ -Ionen in das monokline Eisen-Silikat-System ( $\text{Fe}_{24}\text{Si}_4\text{O}_{43}\text{Cl}_2$ ) eingebaut sind. Ein Beweis kann hier anhand der röntgendiffraktometrischen Pulveraufnahme nicht geliefert werden, da  $\text{OH}^-$ -Ionen (152 pm) und  $\text{Cl}^-$ -Ionen (181 pm) ähnliche Durchmesser aufweisen.

Sicher kann aber nachgewiesen werden, daß der eisenhaltige Zeolith Fe-ZSM 5, über einen längeren Zeitraum betrachtet, unter den gegebenen Betriebsbedingungen angegriffen wird. Wie schon in Abschnitt 5.2.5 erwähnt, ist zwar die Säurebeständigkeit von Zeolithen mit niedrigem Austauschvermögen und hohem Si/Al-Verhältnis bzw. hohem Si/Fe-Verhältnis, wie beim Fe-ZSM 5, gegenüber denen mit niedrigem Si/Al-Verhältnis, wie beim A-Zeolith und X-Zeolith, stärker ausgeprägt, doch ist über den langen Zeitraum eine Veränderung durch den starken sauren Charakter des Chlorwasserstoffs nicht auszuschließen.

Durch die Gegenwart von Wasser sowie Chlorwasserstoff und einer Temperatur von 400 °C kann man hier von einem sehr sauren Medium sprechen. Dementsprechend läßt sich im Kondenswasser des Abgasstroms ein pH-Wert von null messen. Es ist deshalb zu erwarten, daß sich das kristalline Eisensilikat mit Zeolithstruktur durch das Chlor in ein monoklines Eisen-Silikat-Hydroxid-System bzw. Eisen-Silikat-Chlorid-System umwandelt.

Die absolute Intensität der Banden bei 15,2/18,5/22,2/27,7 und 28,3 Zwei Theta läßt keine genaue Aussage zu, in welchem Umfang der Fe-ZSM 5 in das monokline Eisen-Silikat-System umgewandelt wird. Der Umsatz des Systems kann durch die Bandenintensität in eine Größenordnung von maximal zehn Prozent einstuft werden. Allerdings wurde nur circa ein Prozent des im Langzeitversuch verwendeten Fe-ZSM 5 untersucht.

Das Ergebnis ist dementsprechend in dieser Größenordnung nicht auf das gesamte Reaktormaterial anwendbar. Sollte das Katalysatormaterial unter diesen Bedingungen großtechnisch eingesetzt werden, muß die Umwandlung des Zeolithen demnach durch Neutralisierung des Chlorwasserstoff unterbunden werden.

#### 5.4.2 Elementaranalyse

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung wird neben der röntgendiffraktometrischen Pulveraufnahme eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, siehe auch Abschnitt 3.7.2) durchgeführt. Anhand dieser Elementaranalyse kann geklärt werden, in welcher Weise sich die chemische Zusammensetzung des Katalysatormaterials während der Dehalogenierungsreaktion verändert.

Die folgende Tabelle 5.4.1 zeigt die chemische Zusammensetzung des Katalysatormaterials Fe-ZSM 5 zum einen, wie in der Offenlegungsschrift von 1980 angegeben, und zum anderen, wie vor sowie nach dem Langzeitversuch durch die Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt.

Komponenten	Gewichtsanteile in Prozent		
	Offenlegungsschrift [60]	Fe-ZSM 5 vor LZV*	Fe-ZSM 5 nach LZV*
Na <sub>2</sub> O	0,42	–	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,90	9,10	8,70
SiO <sub>2</sub>	88,60	62,00	61,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	28,00	27,30
H <sub>2</sub> O	7,44	0,64	2,08
K <sub>2</sub> O	–	0,04	0,04
CaO	–	0,04	0,04
TiO <sub>2</sub>	–	0,08	0,08
SO <sub>3</sub>	–	0,10	0,14
sowie die folgenden Substanzen		in mg · kg <sup>-1</sup>	in mg · kg <sup>-1</sup>
MnO	–	100	100
BaO	–	40	40
Cl	–	1.000	15.000
Cr	–	20	20
Ni	–	21	21
Zn	–	70	66

\* LZV = Langzeitversuch

Tabelle 5.4.1: Vergleich der chemische Analysen von Fe-ZSM 5 vor und nach dem Langzeitversuch

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, weichen die Angaben der Offenlegungsschrift und die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse für Eisen-, Silicium- und Aluminiumoxid deutlich voneinander ab.

Es ist daher zu vermuten, daß bei der Herstellung der granulierten Fe-ZSM 5-Stäbchen ein aluminiumoxidhaltiger Binder verwendet wurde. Die Unterschiede können auch, insbesondere in Bezug auf das Eisenoxid, auf mögliche veränderte Herstellungsmethoden zurückgeführt werden. Es ist nicht anzunehmen, daß die in der Offenlegungsschrift beschriebene Herstellungsmethode im technischen Produktionsprozeß unverändert angewandt wurde. Hier handelt es sich nicht um Naturzeolithe mit einer definierten Zusammensetzung, sondern um synthetisierte Zeolithe mit unterschiedlichen und nicht immer einfach einzustellenden Strukturen. Die Herstellung künstlicher Zeolithe hängt stark von den vorliegenden Betriebsbedingungen und den eingesetzten Ausgangssubstanzen ab.

Es läßt sich jedoch feststellen, daß sich das Katalysatormaterial Fe-ZSM 5 im Laufe der Dehalogenierungsreaktion in der chemischen Zusammensetzung nicht deutlich verändert. Die geringfügigen Unterschiede in den Angaben der Gewichtsprozent für Eisen-, Silicium- und Aluminiumoxid vor und nach der Reaktion sind auf Schwankungen im Katalysatormaterial und besonders auf den höheren Wassergehalt zurückzuführen. In Summe hat der Gewichtsanteil der Komponenten Eisen-, Silicium- und Aluminiumoxid nach dem Dehalogenierungsversuch um 1,60 % abgenommen. Der Wasseranteil ist dagegen um 1,44 Gew.-% angestiegen.

Eine entscheidende Veränderung ist der Anstieg der Chlorkonzentration von 1.000 auf 15.000 mg · kg<sup>-1</sup>. Ein Teil des abgespaltenen Chlors verbleibt demnach im Kristallverbund. Das Chlor reagiert demzufolge einerseits, wie schon in Abschnitt 5.2.6 beschrieben, mit Wasser zu Chlorwasserstoff und wird andererseits in den Poren und im Kanalsystem des Zeolithen gespeichert.

Das Chlorwasserstoffgas bildet in Gegenwart von Wasser in der Gasphase hoch konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure). Diese Salzsäure wirkt direkt auf das Eisen-Aluminium-Silikat-Gerüst des Zeolithen ein. Es ist daher anzunehmen, daß das mit der röntgendiffraktometrischen Pulveraufnahme nachgewiesene monokline Eisen-Silikat-Hydroxid bei der hohen Chlorkonzentration als monokline Eisen-Silikat-Chlorid-Modifikation mit ähnlicher Gitterstruktur vorliegt.

Geht man davon aus, daß der Eisen(III)-oxid-Anteil am Katalysatormaterial zu Beginn des Langzeitversuches 9,10 Gewichtsprozent beträgt (siehe Tabelle 5.4.1), so entspricht dies bei einer Einsatzmenge von 20,0 g Fe-ZSM 5 einer Masse von 1,82 g oberflächenaktivem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bei einer Katalysatorleistung von  $3,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$  (vergleiche Seite 82) werden in 120 Tagen circa 50 g Monochlorbenzol von dieser Eisen(III)-oxid-Menge dehalogeniert.

Legt man nun den maximalen Umwandlungsgrad von zehn Prozent bei der Reaktion vom Fe-ZSM 5 zum monoklinen Eisen-Silikat-Chlorid-System zu Grunde (siehe Abschnitt 5.4.1), werden in einem Zeitraum von 120 Tagen bei einer Katalysatorleistung von 50 g Monochlorbenzol maximal 0,182 g aktives  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter diesen Betriebsbedingungen verbraucht.

Unter Berücksichtigung, daß der Anteil des Chlors in Bezug auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im System  $\text{Fe}_{24}\text{Si}_4\text{O}_{43}\text{Cl}_2$  nur bei 0,167 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Si}_{0,333}\text{O}_{0,667}\text{Cl}_{0,167}$ ) liegt, kann die maximale Menge von 0,182 g aktivem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht verbraucht worden sein. Anhand der tatsächlich nachgewiesenen Chlorkonzentration von  $15.000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (entspricht 0,015 Gew.-%) und dem festgestellten Eisen(III)-oxid-Anteil von 8,7 Gew.-% (siehe Tabelle 5.4.1) kann bei der Umwandlung in das  $\text{Fe}_{24}\text{Si}_4\text{O}_{43}\text{Cl}_2$ -System nur das der Chlormenge entsprechende sechsfache Eisen(III)-oxid umgewandelt worden sein. Bei vollständigem Umsatz von Chlor zum Eisen-Silikat-Chlorid-System sind das nur maximal 0,09 Gew.-% bzw. 0,018 g Eisen(III)-oxid.

Durch die Elementaranalyse wird darüber hinaus festgestellt, daß das hohe Si/Al-Verhältnis bzw. das hohe Si/Fe-Verhältnis durch die Zugabe des Binders und durch das möglicherweise geänderte Herstellungsverfahren nicht mehr gegeben ist. Das vorliegende Mol-Verhältnis Si zu Al und Fe beträgt nur 1,7. Damit ist, wie in Abschnitt 5.2.5 beschrieben, die Säurebeständigkeit des Fe-ZSM 5 nicht mehr so stark ausgeprägt. Der Fe-ZSM 5 wird gegen einen Säureangriff anfällig.

### 5.4.3 Bestimmung der BET-Oberfläche

Um die Auswirkungen der chemischen und strukturellen Veränderungen des Fe-ZSM 5 in Bezug auf die BET-Oberfläche zu untersuchen, wird nach dem Langzeitversuch eine Adsorptions-/Desorptionsisotherme von dem Katalysatormaterial aufgenommen; zum einen ohne Sauerstoffbehandlung (direkt nach der Dehalogenierungsreaktion) und zum anderen mit Nachbehandlung durch Sauerstoff bei 400 °C, wie in Abschnitt 3.7.2 beschrieben.

Zur Messung der Isothermen des Fe-ZSM 5 ohne Sauerstoffbehandlung wurden 0,5289 g (Fe-ZSM 5 ohne O<sub>2</sub>), zur Messung mit Sauerstoffbehandlung 0,5646 g (Fe-ZSM 5 mit O<sub>2</sub>) in ein Probengefäß eingewogen. Der Wasserverlust betrug beim Fe-ZSM 5 ohne O<sub>2</sub> 3,12 Gew.-% (entspricht 0,165 g) und beim Fe-ZSM 5 mit O<sub>2</sub> 3,55 Gew.-% (entspricht 0,201 g).

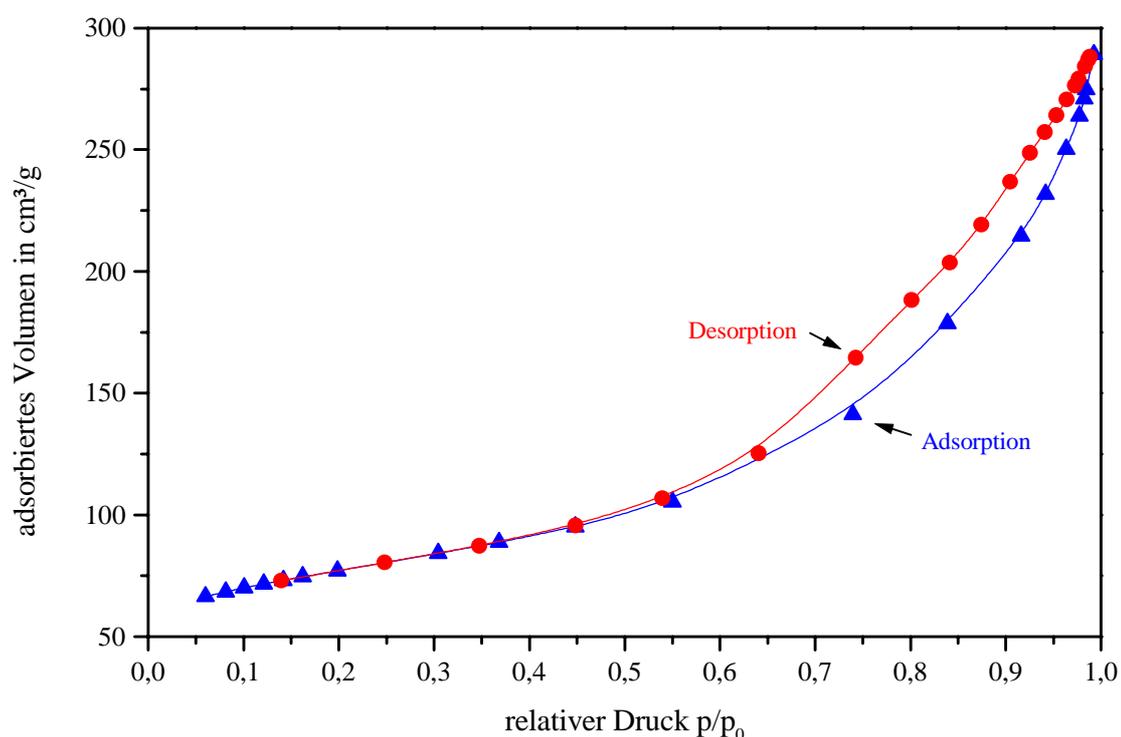


Abbildung 5.27: BET-Oberfläche von Fe-ZSM 5 vor dem Langzeitversuch

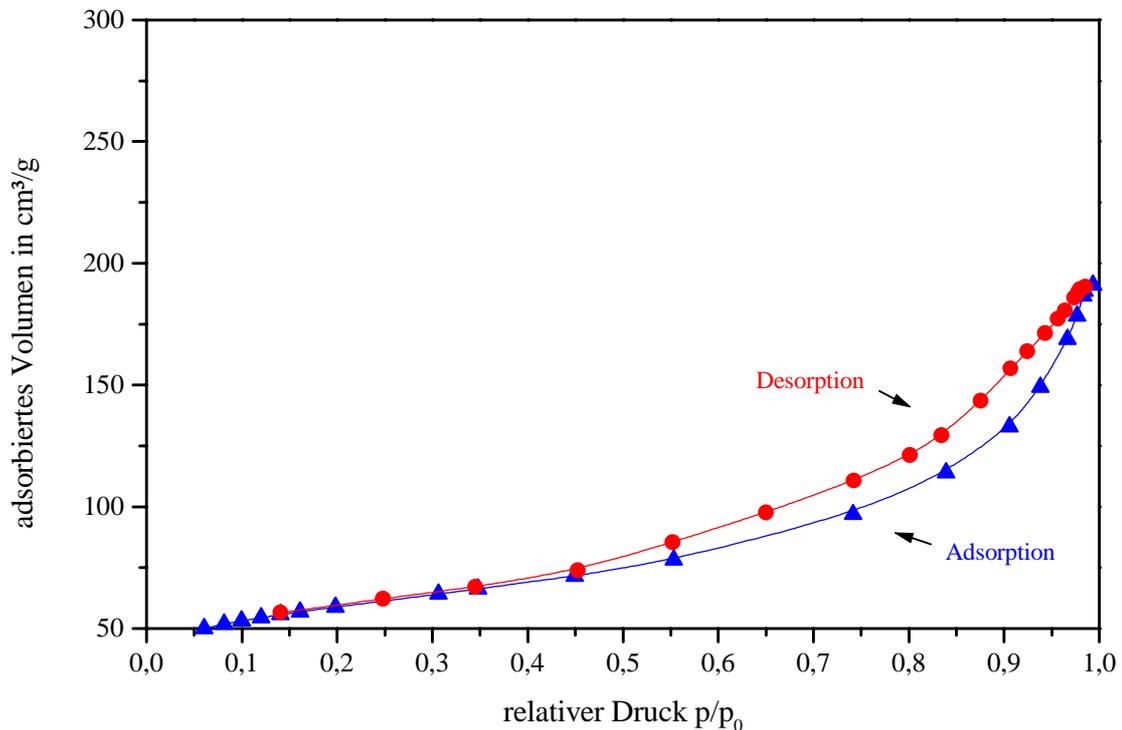


Abbildung 5.28: BET-Oberfläche von Fe-ZSM 5 nach dem Langzeitversuch ohne Sauerstoffbehandlung

Wie aus den Abbildungen 5.27 und 5.28 zu erkennen ist, nimmt die BET-Oberfläche des Fe-ZSM 5 von  $268 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  vor der Reaktion auf  $206 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  nach der Reaktion ab. Damit verringert sich die aktive Oberfläche um 24 %. Es liegt aber weiterhin ein mikroporöses System mit einer hohen spezifischen Oberfläche vor.

Die Abnahme der BET-Oberfläche läßt sich durch eine Verkokung des Katalysatormaterials erklären. Monochlorbenzol wird dabei nicht nur zu Benzol, Phenol und Dibenzofuran umgesetzt, sondern auch teilweise durch weitere Oxidation darüber hinausgehend ge-crackt. Die Rückstände lagern sich auf der Oberfläche des Katalysators als 'hard carbon' ab und blockieren die aktiven und aciden Zentren für die Dehalogenierungsreaktion [3, 4, 17]. Zu einer Totaloxidation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  kommt es bei den geringen Sauerstoffkonzentrationen jedoch nicht. Die Verkokung ist neben dem Mangel an Wasser an der Oberfläche (Abbildung 5.20) der Hauptgrund dafür, daß der Umsatz nach etwa 15 Tagen von 100 % auf durchschnittlich 80 % sinkt (Abbildung 5.19). Über einen längeren Zeitraum ist aufgrund der fortschreitenden Verkokung daher mit einem weiteren Umsatzrückgang zu rechnen.

Die Adsorptions-/Desorptionsisotherme des Fe-ZSM 5 nach dem Langzeitversuch mit Sauerstoffbehandlung ist nahezu identisch mit jenen Isothermen und der Oberfläche der Originalsubstanz (siehe Abbildung 5.29). Die spezifische Oberfläche des Fe-ZSM 5 mit Sauerstoffbehandlung beträgt  $269 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Blockierung der Oberfläche durch die Verkokung ist damit vollständig reversibel.

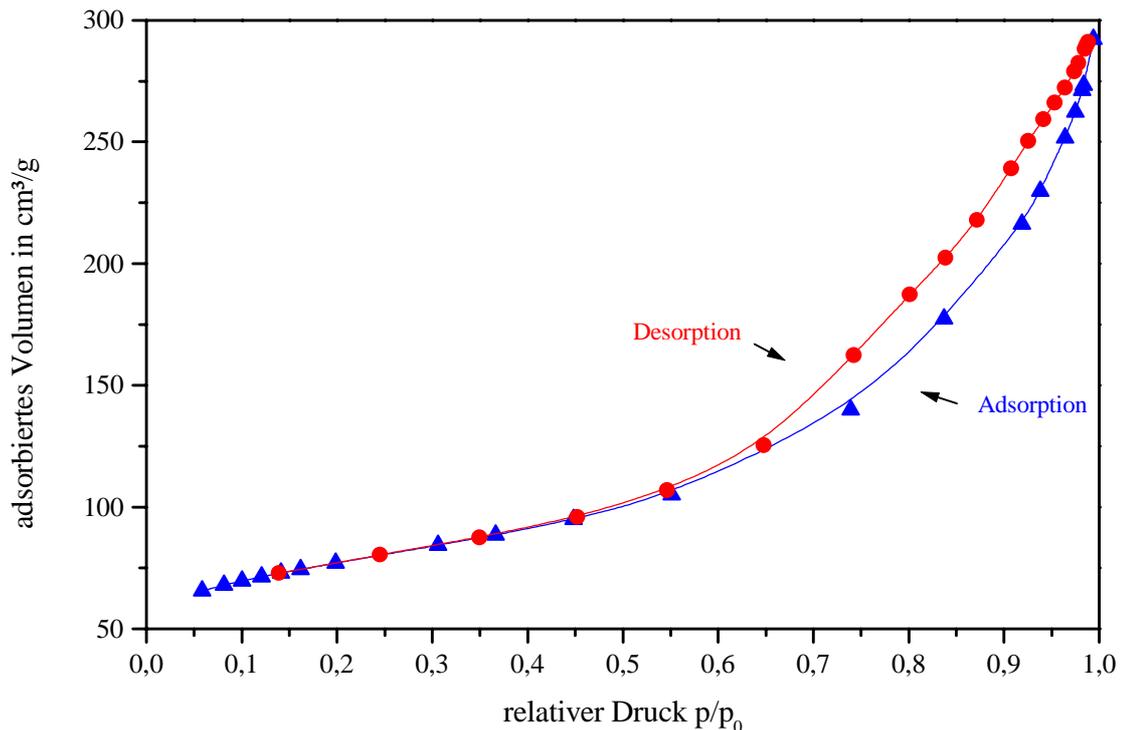


Abbildung 5.29: BET-Oberfläche von Fe-ZSM 5 nach dem Langzeitversuch mit Sauerstoffbehandlung

Durch eine gezielte Zugabe von Sauerstoff in bestimmten Zeitabständen ließe sich die Oberfläche auch während der Reaktion von Crack-Rückständen befreien. Damit würden die aktiven Zentren auf Dauer für die Dehalogenierungsreaktion zur Verfügung stehen.

Es ist aber anzunehmen, daß wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben, ein Teil der aktiven Zentren des Zeolithen durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff zerstört wird. Eine Verminderung der aktiven Zentren, die für die Dehalogenierungsreaktion notwendig sind, ist jedoch schwer nachzuweisen. Die Zerstörung macht sich erst bei dem eindeutigen und nicht reversiblen Rückgang der Selektivität und des Umsatzes bemerkbar.

#### 5.4.4 Untersuchung des Fe-ZSM 5 auf schwerflüchtige organische Verbindungen

Zur Untersuchung des Fe-ZSM 5 nach dem Langzeitversuch auf möglicherweise entstandene schwerflüchtige organische Verbindungen wie polychlorierte Dibenzodioxine, polychlorierte Dibenzofurane, polychlorierte Biphenyle und polyaromatische Kohlenwasserstoffe werden zwei verschiedene Methoden angewendet.

Im ersten Schritt wird das mit Sauerstoff behandelte Reaktormaterial, wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben, zum einen mit Chloroform und zum anderen mit Cyclohexan extrahiert. Dabei werden jeweils circa 5 g des Katalysatormaterials mit je 20 ml der Lösungsmittel vermennt und gut geschüttelt. Nach diesem Vorgang werden die Lösungsmittel auf circa 5 ml mittels Rotationsdestillation eingengt. Die Extrakte werden danach mittels GC-MSD untersucht.

Beim Lösungsmittel Cyclohexan wird neben dem Lösungsmittel keine weitere Substanz nachgewiesen. Beim Lösungsmittel Chloroform werden Phenol und Dibenzofuran in geringen Spuren festgestellt.

LM* Cyclohexan	LM* Chloroform
–	Spuren von Phenol Spuren von Dibenzofuran

\* LM = Lösungsmittel

Tabelle 5.4.2: GC-MSD Untersuchung des Fe-ZSM 5 nach dem Langzeitversuch auf schwerflüchtige organische Verbindungen nach Extraktion mit Cyclohexan bzw. Chloroform

Gaschromatographisch werden keine schwerflüchtigen organischen Verbindungen nachgewiesen. Zur Kontrolle wird in einem zweiten Schritt eine Untersuchung in einer Thermowaage durchgeführt. Bei einer signifikanten Massenabnahme besteht die Möglichkeit, die Thermowaage mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FT-IR) zu koppeln. Auf diese Weise können mögliche desorbierende Substanzen genau identifiziert werden. Die Spektren des Katalysatormaterials Fe-ZSM 5 vor und nach dem Langzeitversuch sind in den folgenden Abbildungen 5.30 und 5.31 dargestellt.

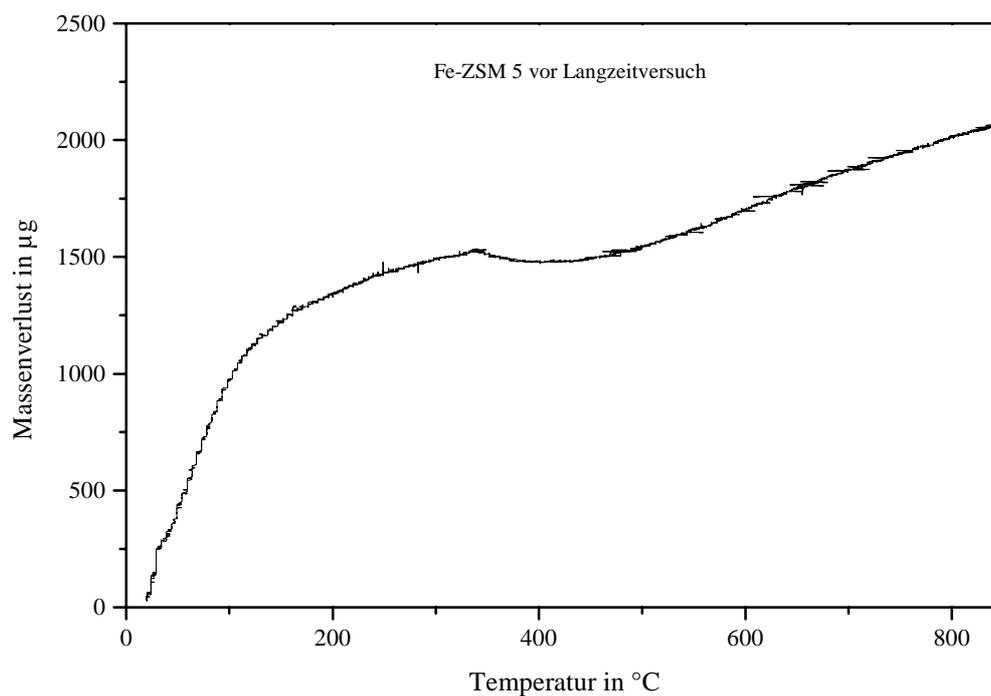


Abbildung 5.30: Massenverlust von Fe-ZSM 5 vor dem Langzeitversuch in einer TGA

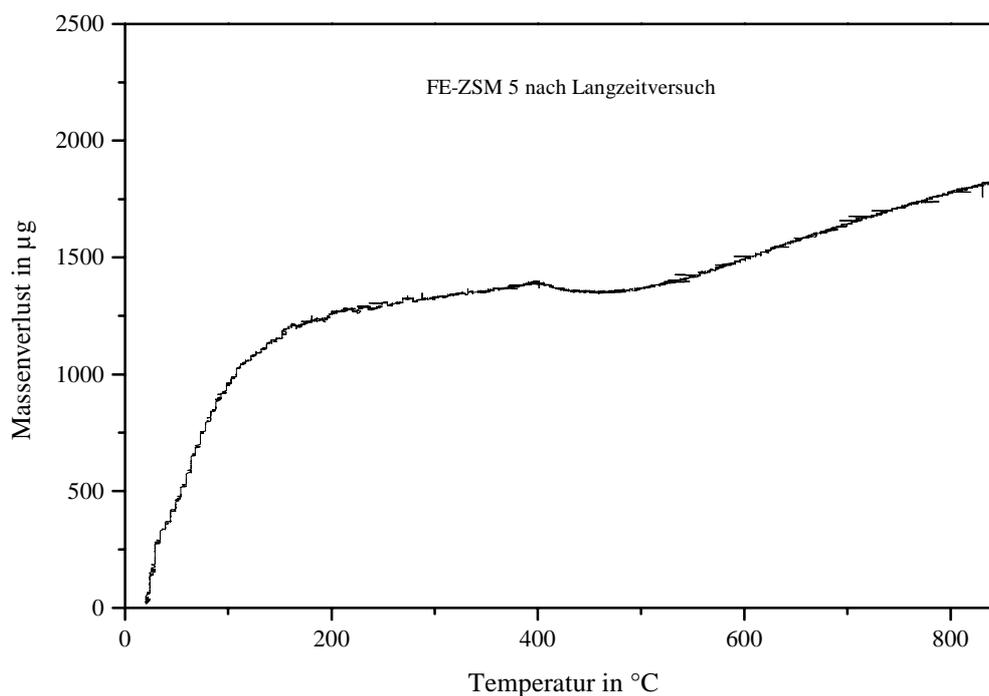


Abbildung 5.31: Massenverlust von Fe-ZSM 5 nach dem Langzeitversuch in einer TGA

Wie aus den Abbildungen 5.30 und 5.31 deutlich zu erkennen ist, unterscheiden sich die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen nur im Endmassenverlust. Im Übrigen ist der Verlauf der Kurven identisch. Der unterschiedliche relative Massenverlust der beiden Proben ist mit den verschiedenen Einwaagemengen zu erklären.

In einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis circa 200 °C verliert der Zeolith in beiden Fällen einen Großteil des im Poren- und Kanalsystem gespeicherten Wassers. Im dem Bereich von 200 °C bis 500 °C ist keine deutliche Massenabnahme zu beobachten. Erst ab 500 °C nimmt die Masse wieder kontinuierlich ab. Ab dieser Temperatur gibt der Zeolith das stärker an der Oberfläche gebundene Wasser ab. In der angewandten Technik werden deshalb künstlich hergestellte Zeolithe bei einer Temperatur von 650 °C in großen Drehrohröfen durch Trocknung aktiviert (Entfernung von Kristallwasser).

Anhand der Massenverlustspektren der TGA läßt sich gut beobachten, daß in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 500 °C der Massenverlust sehr gering ist. In diesem Bereich wird weniger Wasser an die Umgebung abgegeben. Das noch an der Oberfläche der Zeolithe gespeicherte Wasser steht nahezu vollständig für die Dehalogenierungsreaktion zur Verfügung. Für die wasserspendende Wirkung des Zeolithen bei der Dehalogenierungsreaktion ist dies der optimale Bereich, da keine Konkurrenzreaktionen wie z. B. durch Wasserabgabe an die Gasphase (Dehydroxylierungsprozeß) stattfinden. Erst jenseits dieses Bereiches wird wieder weiteres Kristallwasser desorbiert.

## 5.5 Klärung des Mechanismus der Dehalogenierungsreaktion

Zur Klärung des Mechanismus der Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol zu Benzol und der weiter folgenden Reaktionen zu Phenol und Dibenzofuran werden die in den vorangegangenen Versuchen erhaltenen Ergebnisse eingebracht. Darüber hinaus werden spezielle Versuche mit den Zwischenprodukten Benzol und Phenol durchgeführt.

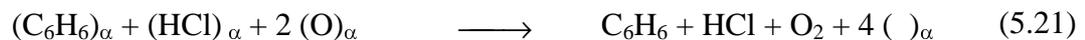
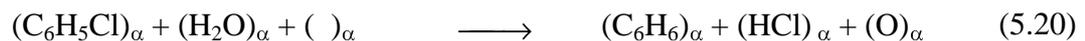
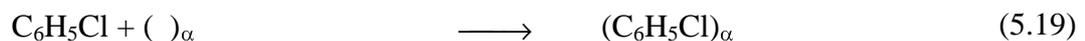
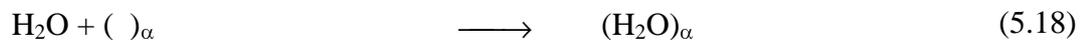
Aus den bisherigen Ergebnissen läßt sich bereits sagen, daß Wasser bei der Dehalogenierungsreaktion eine entscheidende Rolle spielt. Im Katalysatorsystem Fe-ZSM 5 wird das Wasser den anderen Reaktionspartnern vermutlich an den aktiven Zentren des Zeolithen zur Verfügung gestellt.

Nach Panov et al. [45, 46], die sich mit der Umsetzung von  $N_2O$  an Zeolithen beschäftigten, entstehen die aktiven Zentren in den Zeolithen aus den nicht vierwertigen Übergangsmetallen in mischoxidischer Form. Die verbrückende OH-Gruppe, deren Proton die durch die nicht vierwertigen Kationen entstandene negative Ladung ausgleicht, bewirkt bei einigen Zeolithen eine starke Brønsted-Acidität. Sie gelten damit als starke Festkörpersäuren. Durch eine thermische Behandlung, die Teil der Zeolithsynthese ist, kommt es zur Dehydroxylierung des Zeolithen. Aus den Protonen und dem Sauerstoff des Gitters wird Wasser herausgelöst und es entstehen Fehlstellen im Gitter mit koordinativ ungesättigtem Eisen. Durch diese Fehlstellen erhält der Zeolith eine hohe Gitter-Lewis-Acidität [80]. Panov et al. bezeichnen diese aktiven Zentren als  $\alpha$ -Zentren.

Da sowohl  $N_2O$  als auch  $H_2O$  Lewis-Basen sind, haben sie das Bestreben, sich an diese aktiven  $\alpha$ -Zentren anzulagern. Während das  $N_2O$ -Molekül dabei in  $N_2$  und ein oberflächengebundenes Sauerstoffatom zerfällt, bleibt das Wassermolekül vorerst an dem aktiven Zentrum gebunden. Es ist zu vermuten, daß erst in Gegenwart von Monochlorbenzol das Wasser in oberflächengebundene Wasserstoffatome und Sauerstoffatome zerfällt. Daraufhin kommt es zum Austausch von Chlor und Wasserstoff im adsorbierten Monochlorbenzol. Dabei bilden sich Benzol und Chlorwasserstoff. Bei Temperaturen von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  desorbieren diese Moleküle relativ schnell von der Oberfläche. Die oberflächengebundenen Sauerstoffatome rekombinieren zu  $O_2$ .

Die Physisorption von Sauerstoff an Fe-ZSM 5 ist schwächer als die Physisorption an Vanadium- oder Molybdänoxiden. Während für die O<sub>2</sub>-Desorption von der Oberfläche der Vanadium- und Molybdänoxide 188 bis 245 kJ · mol<sup>-1</sup> aufgebracht werden müssen [12], werden nach Panov et al. im System Fe-ZSM 5 nur circa 20 bis 40 kJ · mol<sup>-1</sup> benötigt. Bei Reaktortemperaturen von 400 °C desorbiert nach Motz [56] ein Großteil des Sauerstoffes in molekularer Form von der aktiven Oberfläche.

Die folgenden Gleichungen 5.18–5.21 stellen, in Anlehnung an Panov et al., einen möglichen Reaktionsweg dar.

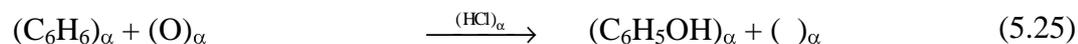


Nach der Umsetzung von Monochlorbenzol zu Benzol und der Desorption von Benzol, Chlorwasserstoff sowie Sauerstoff von der Katalysatoroberfläche kann sich, an das freigewordene  $\alpha$ -Zentrum, das für die Dehalogenierungsreaktion notwendige Wasser wieder anlagern. Unter diesen Bedingungen wird nur Benzol gebildet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist wahrscheinlich, wie in Abschnitt 5.3.2 angenommen, die Reaktion von Monochlorbenzol und Wasser zu Benzol auf der Oberfläche (Gleichung 5.20).

Bei Fe-ZSM 5 handelt es sich um einen Zeolithen, der neben Silicium in erster Linie nur dreiwertige Atome (Al, Fe) in der Gerüststruktur enthält. Diese dreiwertigen Atome erzeugen, wie auf Seite 95 beschrieben, eine hohe Lewis-Acidität. Hier lagern sich Lewis-Basen wie H<sub>2</sub>O oder N<sub>2</sub>O an. Das Proton hat im Falle des Wassers nur eine schwache Bindung zum Sauerstoff. Die resultierende Brønsted-Acidität ist aber geringer als bei Zeolithen mit niedrigem Si/Al- oder Si/Fe-Verhältnis [56]. Damit ist der Fe-ZSM 5 ein Zeolith mit hoher Lewis-Acidität und geringer Brønsted-Acidität. Durch die Dehydroxylierung bei Temperaturen von 400 °C wird die Lewis-Acidität weiter erhöht und die Brønsted-Acidität weiter verringert.

Durch Untersuchungen von Burch et al. [16, 18] wurde festgestellt, daß eine gewisse Brønsted-Acidität Voraussetzung für die Reaktion von Benzol mit  $N_2O$  zu Phenol in Gegenwart von Fe-ZSM 5 ist.

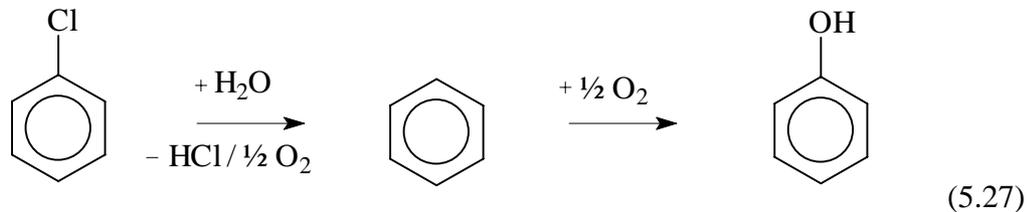
Die Voraussetzung, daß eine gewisse Brønsted-Acidität vorhanden sein muß um Phenol zu bilden, erklärt, warum zu Beginn der Dehalogenierung keine Oxidation von Benzol zu Phenol zu beobachten ist. Erst durch die Freisetzung von Chlorwasserstoff und die dadurch resultierende Salzsäure entsteht eine Brønsted-Acidität im Katalysatormaterial. Nach einiger Zeit sind damit, je nach Katalysatorsystem, die nötigen Voraussetzungen für die Bildung von Phenol gegeben. Die folgenden Gleichungen (5.22–5.26) stellen, in Anlehnung an Panov et al., einen möglichen Reaktionsweg dar.



Beim Katalysatorsystem Eisen-Calciumoxid-Bimsstein und Fe-ZSM 5 ist die nötige Brønsted-Acidität im Katalysatormaterial erst nach circa 40 Stunden erreicht. Im System Eisenoxalat-A-Zeolith dagegen wird die Bildung von Phenol schon nach 4 Stunden beobachtet. Der Grund ist, daß ein Na A-Zeolith aufgrund seiner Struktur die nötige Brønsted-Acidität für die Bildung von Benzol zu Phenol schon aufweist.

Nach Erreichen der erforderlichen Brønsted-Acidität reagiert das noch oberflächengebundene Benzol mit dem oberflächengebundenen Sauerstoff zu Phenol, das danach von dem  $\alpha$ -Zentrum desorbiert.

Demnach lässt sich die Dehalogenierungsreaktion von Monochlorbenzol zu Benzol und die Hydroxylierung von Benzol zu Phenol schematisch wie folgt darstellen (Gleichung 5.27):



Die Bildung von Benzol aus Monochlorbenzol wurde in den vorangegangenen Abschnitten mehrfach belegt. In einem Versuch wird der Folgereaktionsschritt von Benzol zu Phenol überprüft. Dafür wird anstelle von Monochlorbenzol Benzol in die Gasanreicherungs-zelle gefüllt und der Versuch unter den gleichen Bedingungen wie bei der Dehalogenierungsreaktion durchgeführt. Zunächst wird kein Umsatz von Benzol zu Phenol beobachtet. Erst nach der Zugabe von konzentrierter Salzsäure in den Wassersättiger wird nach circa zwei Tagen die Bildung von Phenol festgestellt (Abbildung 5.32).

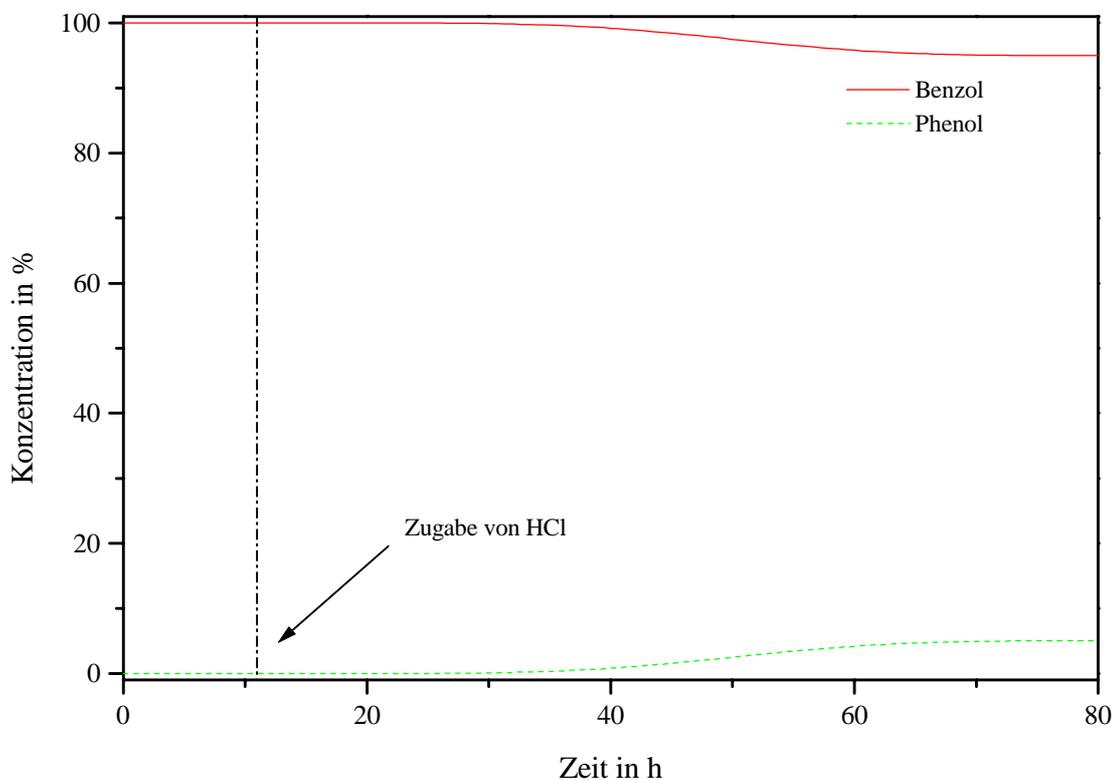


Abbildung 5.32: Bildung von Phenol aus Benzol und Wasser in Gegenwart von Fe-ZSM 5

Die Reaktion von Benzol zu Phenol ist unter diesen Bedingungen nur schwach ausgeprägt. Grund dafür ist ein Mangel an Oberflächensauerstoff. Durch die bei der Dehalogenierungsreaktion vorangegangene Bildung von Benzol und Chlorwasserstoff aus Wasser und Monochlorbenzol steht dem Benzol das so entstandene Sauerstoffatom direkt zur Verfügung. Ohne die Dehalogenierungsreaktion muß der Oberflächensauerstoff direkt unter einem größeren energetischen Aufwand aus dem Wasser generiert werden. Dieser Schritt ist auch im Vergleich zu der Spaltung von  $\text{N}_2\text{O}$  energetisch aufwendiger [33] und daher nicht vollständig.  $\text{N}_2\text{O}$  dagegen ist bei niedrigen Temperaturen metastabil und zerfällt bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  in die einzelnen Elemente [33] (Gleichungen 5.28 und 5.29).

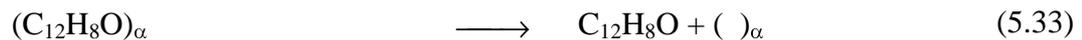
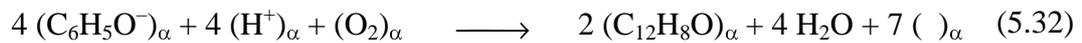
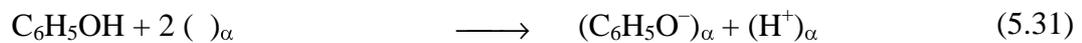


Generell ist die Bildung von Phenol aus Benzol unter diesen Betriebsbedingungen möglich.

Ein weiteres Folgeprodukt ist Dibenzofuran. In den vorangegangenen Abschnitten wurde davon ausgegangen, daß die Bildung von Dibenzofuran unter Sauerstoffeinwirkung aus Phenol gefördert wird. In einem Versuch wird überprüft, unter welchen Bedingungen Dibenzofuran gebildet wird. Dafür wird anstelle von Monochlorbenzol Phenol in die Gasanreicherungszone gefüllt und der Versuch unter den gleichen Bedingungen wie bei der Dehalogenierungsreaktion durchgeführt. Zur besseren Anreicherung von Phenol im Volumenstrom wird die Gasanreicherungszone auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Zunächst wird keine Bildung von Dibenzofuran beobachtet. Erst nach der Zugabe von 7 Vol.-% Sauerstoff wird am kalten Teil des Reaktorausganges die Bildung eines weißen Feststoffs festgestellt. Die nachfolgende gaschromatographische Untersuchung ergibt, daß es sich um Dibenzofuran handelt.

Ein möglicher Reaktionsweg läßt sich über die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser formulieren. Es ist davon auszugehen, daß sich Sauerstoff als Lewis-Base an die aktiven Zentren des Zeolithen anlagert. Im Gegensatz zur Umsetzung von Sauerstoff in der Gasphase verlaufen viele Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff, der an aktive Zentren gebunden ist, mehr oder weniger ungehemmt [33].

Die Protonen werden in der Dehalogenierungsreaktion von der entstandenen Salzsäure bzw. von dem Phenol selbst für die Bildungsreaktion von Dibenzofuran bereitgestellt. Dabei geht Phenol in das Phenolat-Anion ( $K_a \approx 10^{-10}$ ) über. Das Phenolat-Anion wird ebenso an die aktive Oberfläche gebunden wie der Sauerstoff. An der aktiven Oberfläche erfolgt dann die Dimerisierung zweier Phenolat-Anionen unter Abgabe von zwei Elektronen zu Dibenzofuran und die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser. Die Reaktion kann schematisch wie folgt aussehen (Gleichung 5.30–5.33):



Aus diesem Grunde kann die Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Sauerstoff in der Gasphase nicht direkt meßtechnisch verfolgt werden, da das entstandene Phenol mit  $\text{O}_2$  zu Dibenzofuran weiterreagiert. Dibenzofuran hat einen Siedepunkt von 287–288 °C, kristallisiert deshalb im kalten Teil des Reaktors aus und kann daher nicht gaschromatographisch im Abströmgas nachgewiesen werden. In geringem Umfang wird sogar die weitere Reaktion von Dibenzofuran zu Benzo[2,1-b:3,4-b']bisbenzofuran beobachtet (Gleichung 5.11).

Daß auch bei der Dehalogenierungsreaktion ohne Sauerstoff im Volumenstrom geringe Mengen an Dibenzofuran gebildet werden, liegt daran, daß der oberflächengebundene Sauerstoff bei 400 °C vor der Reaktion mit Benzol rekombiniert und analog der Gleichungen 5.30–5.33 mit dem Phenol bzw. Phenolat-Anion zu Dibenzofuran weiterreagiert.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die heterogen katalysierte Dehalogenierung von chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase anhand der Modellsubstanz Monochlorbenzol an verschiedenen eisenhaltigen Katalysatorsystemen untersucht. Dabei standen die Beschreibung der Reaktionspfade, ihre Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen, der Einfluß makrokinetischer Phänomene und die schematische Klärung des Reaktionsmechanismus im Vordergrund.

Die Dehalogenierungsversuche erfolgten in einem Festbettreaktor mit einem Gesamtvolumenstrom von  $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die Reaktortemperatur betrug konstant  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Als Trägergas diente Stickstoff. In einigen Versuchen wurde der Sauerstoffgehalt zwischen 0 und 7 Vol.-% variiert. Die Anreicherung des Volumenstroms mit Monochlorbenzol und Wasser erfolgte über Sättiger. Durch ein Bypass-System konnten Monochlorbenzolkonzentrationen von 11, 14 und 17,5 ppm eingestellt werden. Die Konzentration von Wasser im Anströmgas betrug entweder 0,0 oder 0,03 oder 0,036 Vol.-%. Die Analytik der gasförmigen Substanzen erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatographen und einem Massenspektrometer als Detektor.

Im ersten Teil der Versuchsreihe wird für die Dehalogenierungsreaktion ein System aus Eisenpulver, Calciumoxid, Wasser und Bimsstein als Katalysator verwendet. Bei diesem System läßt sich die Dehalogenierung von Monochlorbenzol zu Benzol beobachten. Die Katalysatorleistung ist allerdings zeitlich begrenzt, so daß die Reaktion nur wenige Stunden anhält. Grund für diesen Abbruch ist das Vorhandensein von Sauerstoff und ein Mangel an Wasser an der aktiven Oberfläche. Sauerstoff blockiert dabei reversibel die Eisenoberfläche. Durch Herausnahme von Sauerstoff aus dem Volumenstrom und die gezielte Anreicherung von geringen Mengen Wasser im Anströmgas kann die Reaktion über Tage beobachtet werden. Zuviel Wasser im Katalysatorgemisch oder im Anströmgas unterbindet die Reaktion. Unter diesen Bedingungen wird nach 40 Stunden Betriebszeit neben Benzol auch Phenol nachgewiesen, dessen Anteil am Produktgemisch in Laufe der Zeit auf 100 % ansteigt. Wasser ist demnach für die Dehalogenierungsreaktion essentiell.

Calciumoxid/-hydroxid wirkt in diesem System als Wasserspeicher und Wasserspender. Bimsstein fungiert als Trägermaterial für das Gemisch Eisen-Calciumoxid/-hydroxid, um die Durchströmbarkeit im Festbett zu erhalten. Der Katalysator aus Eisenpulver, Calciumoxid, Wasser und Bimsstein bildet insgesamt ein sehr inhomogenes und gegen Sauerstoff anfälliges System.

Zeolithe können in granulierter Form sowohl als Wasserspender fungieren als auch aufgrund ihrer Form eine gute Durchströmbarkeit des Festbettes bei geringen Druckverlusten gewährleisten. Die Form des Eisens spielt hierbei eine wichtige Rolle. In Gegenwart eines Zeolithen kommt es beim Einsatz von Eisenspänen, Edelstahlspänen bzw. eisenhaltigen Raschig-Ringen zu keiner Dehalogenierungsreaktion. Bei der Verwendung von Eisenpulver wird für einen Zeitraum von drei Tagen ein durchschnittlicher Umsatz von 50 % erreicht. Die räumliche Nähe des Eisens mit der wasserspendenden Oberfläche des Zeolithen ist hierbei nicht ausreichend gegeben.

Zur Optimierung des räumlichen Kontaktes wird Eisen(II)-oxalat-Dihydrat durch chemische Reaktion auf der Oberfläche des Zeolithen zu einem Gemisch von  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$  disproportioniert. Nach anfänglichem Umsatz von 100 % läßt sich die Dehalogenierungsreaktion bei diesem Katalysatormaterial zum ersten Mal, wenn auch nur mit einem durchschnittlichen Umsatz von 25 %, über einen Zeitraum von 35 Tagen verfolgen. Die Katalysatorlaufzeit wird demnach durch das direkt auf die Oberfläche des Zeolithen aufgebraachte System von  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$  positiv beeinflusst.

Der relativ geringe Wirkungsgrad dieses System läßt sich mit der Blockierung des Poren- und Kanalsystems durch Eisen bzw. Eisenoxid erklären. Der Reaktion stehen nicht genügend aktive Oberflächenplätze zur Verfügung. Es ist davon auszugehen, daß nicht das elementare Eisen, sondern eher das Eisenoxid die Dehalogenierungsreaktion katalysiert.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird deshalb ein kristallines Eisensilikat mit Zeolithstruktur (Fe-ZSM 5) eingesetzt. Im Fe-ZSM 5 liegt nur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und kein elementares Eisen vor. Die Dehalogenierungsreaktion läuft in Gegenwart des Fe-ZSM 5 über einen Zeitraum von 200 Stunden zu 100 % ab. Neben Benzol und Phenol wird auch Chlorwasserstoff und Sauerstoff nachgewiesen. Dabei ist es gleichgültig, ob Monochlor- oder Dichlorbenzol als

Ausgangssubstanz eingesetzt wird. Bei beiden Substanzen wird ein Umsatz von 100 % beobachtet.

Ein Langzeitversuch mit Fe-ZSM 5 zeigt, daß dieser Katalysator in der Lage ist, über einen Zeitraum von 120 Tagen 80 % des Monochlorbenzols umzusetzen. Auch in diesem System wirkt sich die Erhöhung des Wassergehalts von 0,03 auf 0,036 Vol.-% positiv aus (90 % Umsatz). Es wird angenommen, daß Monochlorbenzol an den aktiven Zentren (Lewis-Säure) mit Wasser (Lewis-Base) unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Benzol reagiert. In einer Folgereaktion bildet sich aus Benzol, unter Einwirkung von Brønsted-Säuren, und dem an der Oberfläche verbleibenden Sauerstoff Phenol.

In weiteren Versuchen werden die Betriebsbedingungen variiert. Im System Fe-ZSM 5 hat die Anwesenheit von Sauerstoff keinen Einfluß auf den Umsatz der Dehalogenierungsreaktion, es findet jedoch eine Verschiebung der Produktzusammensetzung statt. In Gegenwart von Sauerstoff reagiert Benzol zu Phenol und dies wiederum sofort zu Dibenzofuran weiter. Dabei wird nach 15 Stunden eine Ausbeute von 100 % Dibenzofuran erreicht.

Die Dehalogenierung von Monochlorbenzol beginnt oberhalb von 300 °C und ist bei 400 °C vollständig zu beobachten. Das Temperaturverhalten der Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart von Fe-ZSM 5 weist im Bereich von 340 bis 370 °C eine Besonderheit auf. In diesem Bereich hat die Temperatur scheinbar keinen Einfluß auf die Dehalogenierung von Monochlorbenzol. Die Konzentration von Monochlorbenzol bleibt hier konstant. Dieses Phänomen ist hier nicht eindeutig zu klären. Entscheidend ist vermutlich der Einfluß von Wasser sowie die Konkurrenz der Reaktionen Monochlorbenzol → Benzol und Benzol → Phenol an der aktiven Oberfläche.

Eine Erhöhung der Verweilzeit bewirkt eine Erhöhung des Monochlorbenzolumsatzes. Der Einfluß des Wassers auf die Reaktion scheint sich auch hier deutlich auszuwirken.

Die Charakterisierung des Fe-ZSM 5 nach dem Langzeitversuch hat ergeben, daß sich die chemische Zusammensetzung nicht grundsätzlich ändert. Es wird jedoch eine erhöhte Konzentration von Chlor nachgewiesen. Die Struktur des Zeolithen wird durch das stark saure Medium verändert.

Im Fe-ZSM 5 hat sich ein gewisser Teil in ein monoklines Eisen-Silikat-Chlorid-System umgewandelt. Diese Umwandlung hat sich nicht negativ auf die spezifische Oberfläche ausgewirkt. Es ist aber anzunehmen, daß dadurch die aktiven Zentren des Zeolithen zerstört werden. Einen erheblichen Einfluß auf die spezifische Oberfläche hat die Verkokung. Circa 24 % der Oberfläche werden während des Langzeitversuches deaktiviert. Diese Desaktivierung läßt sich durch die Zugabe von Sauerstoff wieder aufheben.

Während des Langzeitversuchs werden neben Benzol, Phenol, Dibenzofuran und Benzo[2,1-b:3,4-b']bisbenzofuran keine weiteren organischen Verbindungen gebildet. Eine *de novo* Synthese von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen ist auszuschließen.

Mit den vorliegenden Ergebnissen ist die Charakterisierung des Reaktionssystems der Dehalogenierung von Monochlorbenzol durch eisenhaltige Katalysatoren nahezu abgeschlossen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Dehalogenierung von Monochlorbenzol bei einer Temperatur von 400 °C in Gegenwart von Wasser an einem Fe-ZSM 5-Katalysator über 120 Tage zu 90 % abläuft.

In weiterführenden Versuchen ist es notwendig, den Einsatz von Fe-ZSM 5-Katalysatoren in Labor- oder Feldversuchen zur Dehalogenierung von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen zu untersuchen. Dabei spielt das Verhalten der an Flugaschen adsorbierten polychlorierten Dibenzodioxine und polychlorierten Dibenzofurane eine wichtige Rolle.

Darüber hinaus ist eine Klärung der Oberflächenreaktion durch eine computergesteuerte Modellsimulation sinnvoll. Damit könnte explizit die Rolle des Wassers, der aktiven Zentren und der Bindung von Monochlorbenzol an die Oberfläche beschrieben werden. Die Bildung von Benzol und die Folgereaktion zu Phenol und Dibenzofuran könnten dann auf diesem Weg dargelegt werden.

## 7 Literatur

1. 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes vom 23. Januar 1990 (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfall und ähnliche brennbare Stoffe, 17. BImSchV, Bundesgesetzblatt Teil 1, Jahrgang 75 (1992))
2. Aleksandrova, T. N.; Kharitonov, A. S.; Panov, G. I.; Paukshits, E. A.; Sheveleva, G. A.; Sobolev, V. I.:  
Evidence for Participation of the  $\alpha$ -Form of Oxygen in Benzene Oxidation to Phenol on Fe-ZSM 5 Zeolite  
Kinet. Katal., **35/2**, Seiten 296–298 (1994)
3. Anderson, J. R.; Chang, Y. F.; Western, R. J.:  
Retained and Desorbed Products from Reaction of 1-Hexene over H-ZSM 5: Routes to Coke Precursors  
J. Cat, **118**, Seiten 466–482 (1989)
4. Anderson, J. R.; Dong, Q. N.; Chang, Y. F.; Western, R. J.:  
Retained Products from the Reaction of Benzene and Toluene over H-ZSM 5  
J. Cat, **127**, Seiten 113–127 (1991)
5. Atkins, P.W.:  
Physikalische Chemie  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990)
6. Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.:  
Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie Band 1  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York (1992), 2. Auflage
7. Berger, A.; Habekost, A.:  
Entfernung von Dioxinen aus der Müllverbrennung mit Hilfe der DCR-Technologie, Teil 1  
Praxis der Naturwissenschaften-Chemie, **8/45**, Seiten 39–43 (1996)
8. Berger, A.; Habekost, A.:  
Entfernung von Dioxinen aus der Müllverbrennung mit Hilfe der DCR-Technologie, Teil 2  
Praxis der Naturwissenschaften-Chemie, **1/46**, Seiten 40–45 (1997)
9. Berger, A.:  
Dehalogenierung von Monochlorbenzol an Eisen  
Unveröffentlichte Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover

10. Bolshov, V. A.; Panov, G. I.; Volodin, A. M.:  
The Role of Surface  $\alpha$ -Oxygen in Formation of Cation Radicals at Benzene Adsorption on ZSM 5 Zeolite  
J. Phys. Chem., **98**, Seiten 7548–7550 (1994)
11. Bölsing, F.; Hakim, A.:  
DCR Technologie zur Immobilisierung und Detoxifizierung von Schadstoffen  
Z. Naturforschung, **33b**, 632 (1987)
12. Boreskow, G. K.; Popovskii, V. V.; Sazonov, V. A.:  
Proc. 4<sup>th</sup> Int. Congr. Catal., Moscow 1968,  
Academia i Kiado, **Vol. 1**, Seite 439, Budapest (1971)
13. Borwitzky, H.; Holtmeier, A.:  
Dioxine – Eine Einführung und Übersicht zum Kenntnisstand  
Institut an der Universität GH Duisburg (1994)
14. Bottini, A. T.; Roberts, J. D.:  
J. Am. Chem. Soc., **79**, Seiten 1458–1460 (1957)
15. Breitmeier, E.; Jung, G.:  
Organische Chemie I, Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionstypen  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York (1986)
16. Bruch, R.; Howitt, C.:  
Direct Partial Oxidation of Benzene to Phenol on Zeolite Catalysts  
Appl. Cat A, General **86**, Seiten 139–146 (1992)
17. Bruch, R.; Howitt, C.:  
Factors Affecting the Deactivation of Various Zeolites Used as Catalysts for the  
Direct Partial Oxidation of Benzene to Phenol  
Appl. Cat A, **106**, Seiten 167–183 (1993)
18. Bruch, R.; Howitt, C.:  
Investigation of Zeolite Catalysts Direct for the Partial Oxidation  
of Benzene to Phenol  
Appl. Cat A, **103**, Seiten 135–162 (1993)
19. Davids, P.; Lange, M.:  
Die Großfeuerungsanlagen-Verordnung, Technischer Kommentar  
VDI Verlag, Düsseldorf (1984)

20. Dekant, W.; Vamvakas, S.:  
Toxikologie für Chemiker und Biologen  
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin Oxford (1994)
21. Duisburger Umweltthemen Spezial 2:  
Dioxine, Erläuterungen und Informationen, Meßergebnisse und Bewertungen  
Stadt Duisburg, Umweltdezernat (1994), 2. Auflage
22. Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz  
(Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) vom 27. Februar 1986  
Gemeinsames Ministerialblatt, Jahrgang **95**, 202 (1986)
23. Fiedler, H.:  
Quellen von PCDD/PCDF und Konzentrationen in der Umwelt  
Organohalogen Compd. **22**, Seiten 7–21 (1995)
24. Fiedler, H.:  
Thermal Formation of PCDD/PCDF  
A Survey. Hazardous Waste & Hazardous Materials (im Druck)  
(1997)
25. Fiedler, H.; Fricke, K.; Vogtmann, H.:  
Bedeutung polychlorierter Dibenzo-*p*-dioxine und polychlorierter Dibenzofuran  
in der Abfallwirtschaft  
Organohalogen Compd. **17**, ECO-Informa Press, Bayreuth (1994)
26. Fitzer, E.; Fritz, W.; Emig, G.:  
Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik  
Springer Verlag, Heidelberg Berlin (1994), 4. Auflage
27. Fritz, W.; Kern, H.:  
Umweltschutz Entsorgungstechnik – Reinigung von Abgasen  
Vogel Buchverlag, Würzburg (1992), 3. Auflage
28. Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverun-  
reinigungen, Geräuschen, Erschütterungen und ähnlichen Vorgängen (Bundes-  
Immissionsschutzgesetz) vom 15. März 1974, BGBl. I, S. 721, mit Änderungen vom:  
4. März 1982, BGBl. I, S. 281  
4. Oktober 1984, BGBl. I, S. 1950  
21. April 1986 BGBl. I, S. 554  
24. April 1986 BGBl. I, S. 567  
25. Juli 1986 BGBl. I, S. 1165  
26. November 1986 BGBl. I, S. 1089

29. Griffin, R. D.:  
A New Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion  
*Chemosphere* **15**, 1987–1990 (1986)
30. Häfele, M.:  
Gasphasenhydroxylierung von Benzol mit Distickstoffmonoxid an Katalysatoren vom Pentasil Typ  
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1997)
31. Handbook Selected Power Diffraction Data  
International Centre for Diffraction Data  
United States (1978)
32. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.:  
Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York (1987)
33. Hollemann, A. F.; Wiberg, E.:  
Lehrbuch der anorganischen Chemie  
Walter de Gruyter, Berlin New York (1985)
34. Huheey, J. E.:  
Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität  
Walter de Gruyter, Berlin New York (1988)
35. Hutzinger, O.; Fiedler, H.:  
Emission of Dioxins and Related Compounds from Combustion and Incineration Sources, Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds  
NATO/CCMS Report No. **172** (1988)
36. Hutzinger, O.; Fiedler, H.:  
Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes. In: Dioxin Perspectives, Pilot Study and International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Chapter 3, Seiten 435–516  
NATO/CCMS Volume 16, Plenum Press, New York (1991)
37. Informationsschrift des Verbandes kommunaler Städtereinigungsbetriebe:  
Heft 6, Dioxine in der Abfallbeseitigung  
Verband kommunaler Städtereinigungsbetriebe, Köln (1984)

38. Ione, K. G.; Kharitonov, A. S.; Panov, G. I.; Romannikov, V. N.; Sheveleva, G. A.; Sobolev, V. I.; Vostrikova, L. A.:  
Preparation of Phenol or Phenol Derivates  
US 5110995 (1993)
39. Jänisch, N.:  
Grundlagenuntersuchungen zur Entstickung und Entschwefelung von Rauchgasen durch Calciumcyanamid  
Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover (1999)
40. Kast, W.:  
Adsorption aus der Gasphase; Ingenieurwiss. Grundlagen u. techn. Verfahren  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim Basel Cambridge New York (1988)
41. Kharitonov, A. S.; Panov, G. I.; Paukshits, E. A.; Romannikov, V. N.; Sheveleva, G. A.; Sobolev, V. I.:  
Ferrisilicate Analogs of ZSM 5 as Catalysts for One-Step Oxidation of Benzene to Phenol  
Appl. Cat. A, General **98**, Seiten 33–43 (1993)
42. Kharitonov, A. S.; Panov, G. I.; Paukshits, Y.A.; Sobolev, V. I.:  
Stoichiometric Reaction of Benzene with  $\alpha$ -Form of Oxygen on Fe-ZSM 5 Zeolithes. Mechanism of aromatics hydroxylation by  $N_2O$   
J. Mol. Cat., **84**, Seiten 117–124 (1993)
43. Kharitonov, A. S.; Panov, G. I.; Romannikov, V. N.; Sheveleva, G. A.; Vostrikova, L. A.:  
Oxidation of Benzene to Phenol bei Nitrous Oxide over Fe-ZSM 5 Zeolithes  
Appl. Cat. A, General **82**, Seiten 31–36 (1992)
44. Kharitonov, A. S.; Panov, G. I.; Sobolev, V. I.:  
Oxidative Hydroxylation using Dinitrogen Monoxide: a Possible Route for Organic Synthesis over Zeoliths  
Appl. Cat. A, General **98**, Seiten 1–20 (1993)
45. Kharitonov, A. S.; Panov, G. I.; Sobolev, V. I.:  
The Role of Iron in Decomposition on ZSM 5 Zeolithe and Reactivity of the Surface Oxygen Formed  
J. Mol. Cat., **61**, Seiten 85–97 (1990)
46. Kharitonov, A. S.; Panov, G. I.; Romannikov, V. N.; Sobolev, V. I.; Volodin, A. M.:  
Decomposition of  $N_2O$  Catalyzed by ZSM 5 Type Zeolites, the Role of Iron  
Kin. Cat., **34**, Seiten 797–800 (1993)

47. Klemm, E.; Reitzmann, A.; Buchholz, S.; Zanthoff, H.:  
Zur Rolle von Oberflächensauerstoff in der heterogen-katalysierten Hydroxylierung von Benzol zu Phenol mit N<sub>2</sub>O  
Chemie Ingenieur Technik, **70**, Seiten 1017–1020 (1998)
48. Knerr, R.:  
Lexikon der Physik  
Lexikographisches Institut, München (1986)
49. Kovalenko, O. N.; Kharitonov, A. S.; Pankratiev, Y. N.; Panov, G. I.; Sobolev, V. I.:  
Anomalously Low Bond Energy of Surface Oxygen an Fe-ZSM 5 Zeolite  
Mendeleev Commun., Seite 29 (1993)
50. Lersch, P.:  
Über die Umsetzung vom Methylchlorid an Zeolithen zu Kohlenwasserstoffen  
Dissertation, Fachbereich Chemie Universität GH Essen (1989)
51. Lexikon der Chemie  
Grundlagen, Chemische Elemente, Organische Chemie, Grundstoffe und Verfahren  
Lexikographisches Institut, München (1987)
52. Lexikon der Mathematik:  
Mathematik für Beruf, Schule und Alltag  
Lexikographisches Institut, München (1984)
53. Macbeth, A. K.:  
J. Chem. Soc, **121**, Seiten 1116–1121 (1922)
54. MAK-Werte-Liste  
ZH 1/401  
Carl Heymanns Verlag, Köln
55. Meier, M. W.:  
Molecular Sieves  
Society of Chemical Industry, London (1968)
56. Motz, J. L.:  
Heterogen katalysierte direkte Aromatenfunktionalisierung mit N<sub>2</sub>O  
Dissertation, RWTH Aachen (1995)
57. Oehme, M. (Hrsg.):  
Handbuch Dioxine, Quellen-Vorkommen-Analytik  
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin (1998)

58. Oelmann, M.:  
Heterogene katalytische Dehydrohalogenierung von Chlor- und Bromalkanen  
an Aktivkoks  
Dissertation, Technische Hochschule Aachen (1979)
59. Offenlegungsschrift DE 196 34 406 A1:  
Verfahren zur Umsetzung von Aromaten mit  $N_2O$  zu den korrespondierenden  
Hydroxyaromaten  
HOECHST AG (1996)
60. Offenlegungsschrift DE 28 31 611:  
Kristalline Eisensilikate mit Zeolithstruktur  
BASF AG (1980)
61. Organikum  
Organisch-chemisches Grundpraktikum  
Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin (1990)
62. PCB-Belastung in Gebäuden  
Hrsg.: Katalyse e. V., Institut für angewandte Umweltforschung  
Bauverlag GmbH, Wiesbaden Berlin (1995)
63. Puppe, L.:  
Zeolithe, Eigenschaften und Technische Anwendungen  
Chemie in unserer Zeit, 20. Jahrgang 1986, Nr. 4  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1986)
64. Regen, O.:  
Chemisch-technische Stoffwerte  
Verlag Harri Deutsch, Seiten 172–173 (1987)
65. Reimann, S.:  
Laufende Dissertation  
Institut für Technische Chemie, Universität Hannover (2000)
66. Rotzoll, G.:  
Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen  
Vorlesung am FB Chemie, Universität Hannover (1998)
67. Schäfer, K.; Synowietz, C.:  
Chemiker Kalender  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg NewYork Tokyo (1984), 3. Auflage

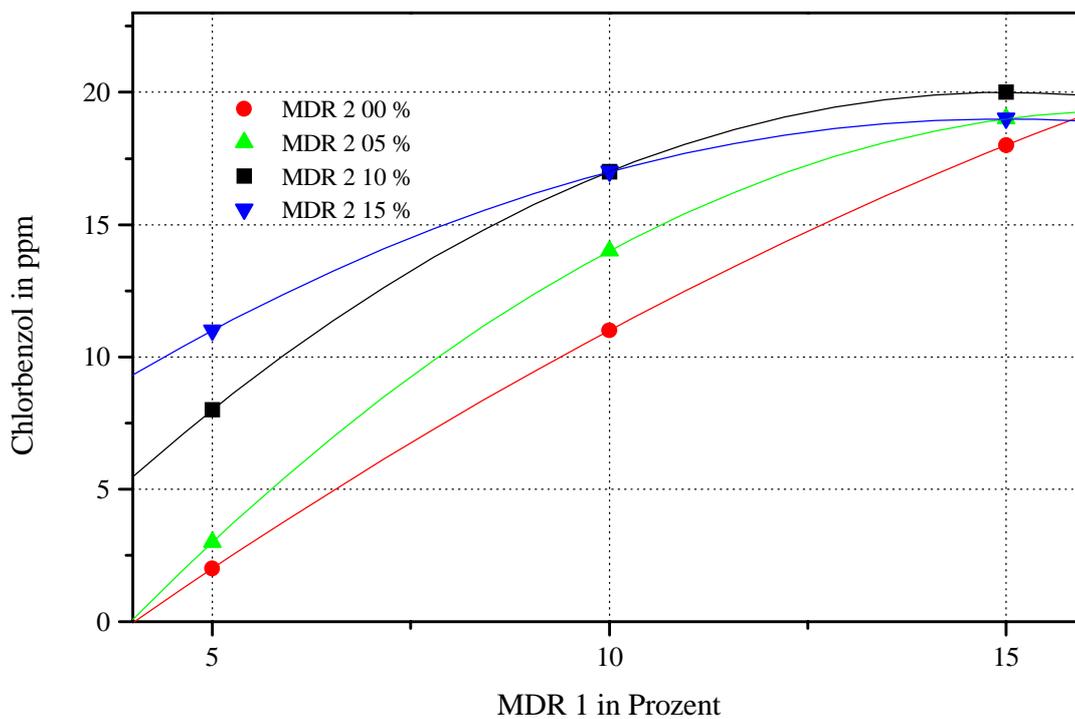
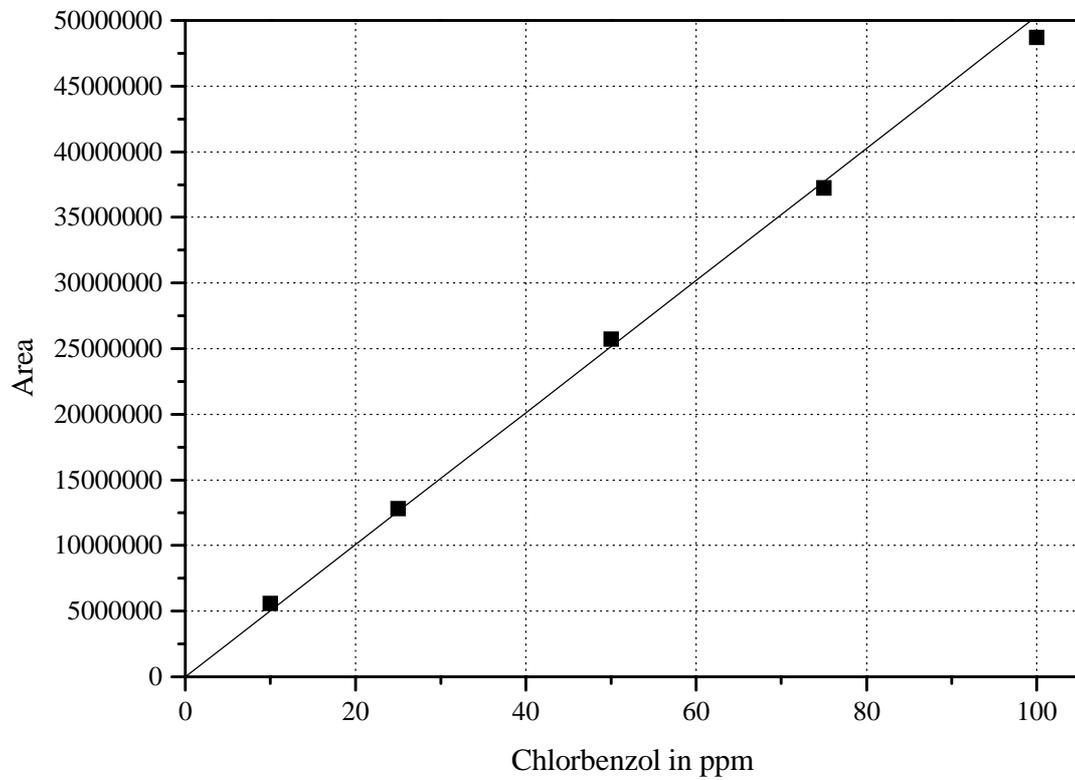
68. Schügerl, K.; Renken, A.; Helmrich, H.:  
Technische Reaktionsführung I, Makrokinetik  
Institut für Technische Chemie der Universität Hannover
69. Schügerl, K.; Rotzoll, G.:  
Technische Reaktionsführung II/III, Reaktortechnik  
Institut für Technische Chemie der Universität Hannover
70. Spahl, R.; Dorn, I. H.; Horn, H. C.; Hess, K.:  
Entsorgungspraxis Heft 5, Seite 329 (1993)
71. Spektrensammlung – PDF Datei  
American Society for Testing and Materials  
United States (1999)
72. Stützle, R.; Hagenmaier, H.; Hasenkopf, O.; Schetter, G.:  
VGB Kraftwerkstechnik 71 (11), 1039–1042 (1991)
73. Sykes, P.:  
Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1976)
74. Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft  
Weka Verlag, Kissing (1974)
75. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie  
Zeolithe  
Band 24, Seiten 575–578 (1983), 4. Auflage
76. Umweltbundesamt:  
Daten zur Umwelt, Der Zustand der Umwelt in Deutschland  
Erich Schmidt Verlag, Berlin (1997)
77. Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher  
Stoffe, Zubereitung und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz  
(Chemikalienverbotsverordnung - ChemVerbotsV)  
BGBl. I, Seiten 1720 ff (1993)
78. Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terpheny-  
len und zur Beschränkung von Vinylchlorid (PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung)  
BGBl. I, Seite 1482, (1989)
79. Vollhardt, K. P. C.:  
Organische Chemie  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim Basel Cambridge New York (1990)

80. Ward, J.:  
The Nature of Active Sites on Zeolites  
J. Cat., **9**, Seiten 225–236 (1967)
81. Wedler, G.:  
Lehrbuch der Physikalischen Chemie  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim New York (1987)
82. Wellhöner, H.:  
Toxikologie für Chemiker  
Vorlesung am FB Chemie, Universität Hannover (1994)
83. Wiley, J.:  
Wiley Mass Spectral DataBase 1990  
Formatted by Hewlett Packard (1992)
84. Wittsiepe, J.:  
Arbeitsgruppe Dioxine / Dioxine – Was ist das?  
[www.dr.j.Wittsiepe.de](http://www.dr.j.Wittsiepe.de) (1999)
85. Zoratti, M.; Bunnett, J. F.:  
J. Org. Chem., **25**, Seiten 1769–1776 (1980)

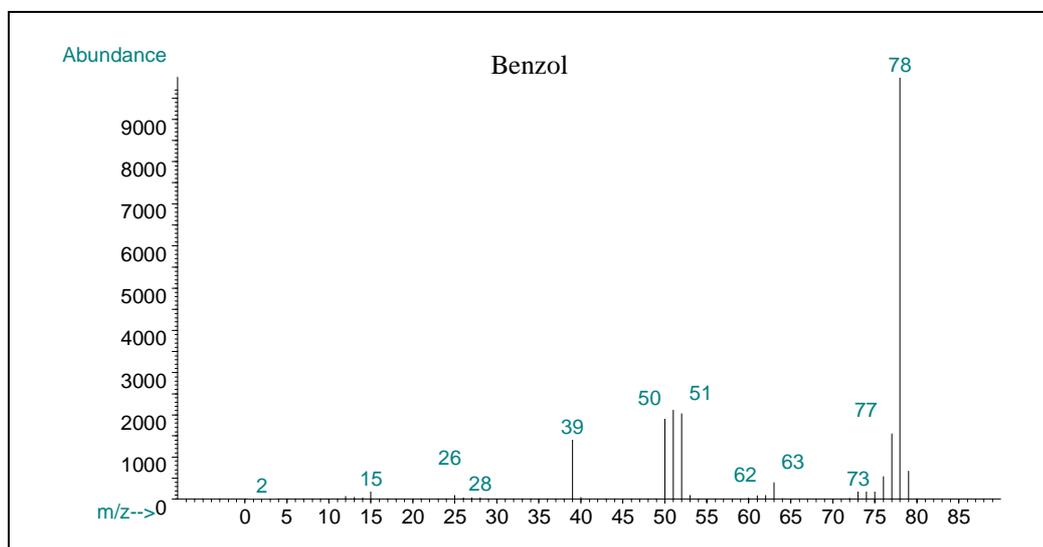
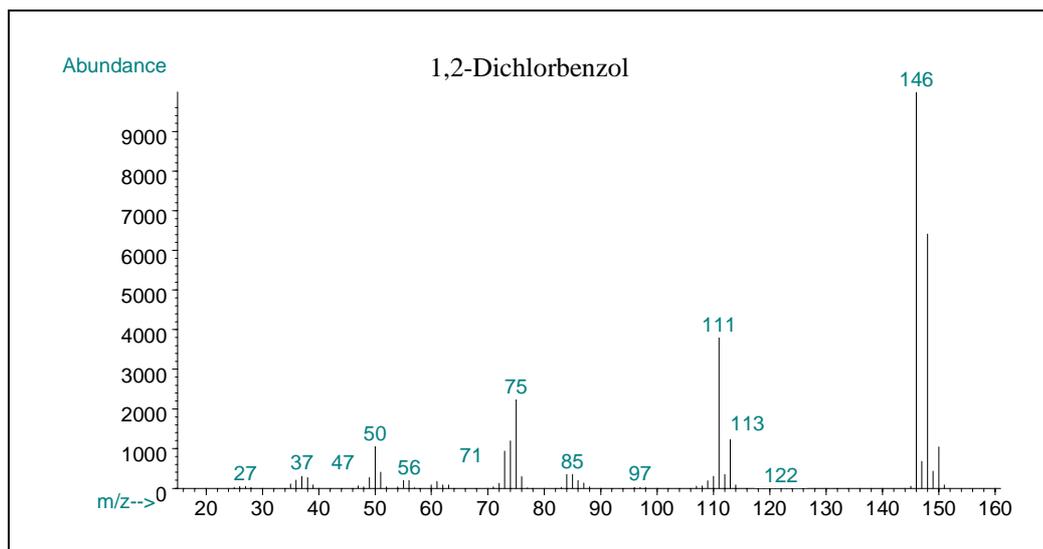
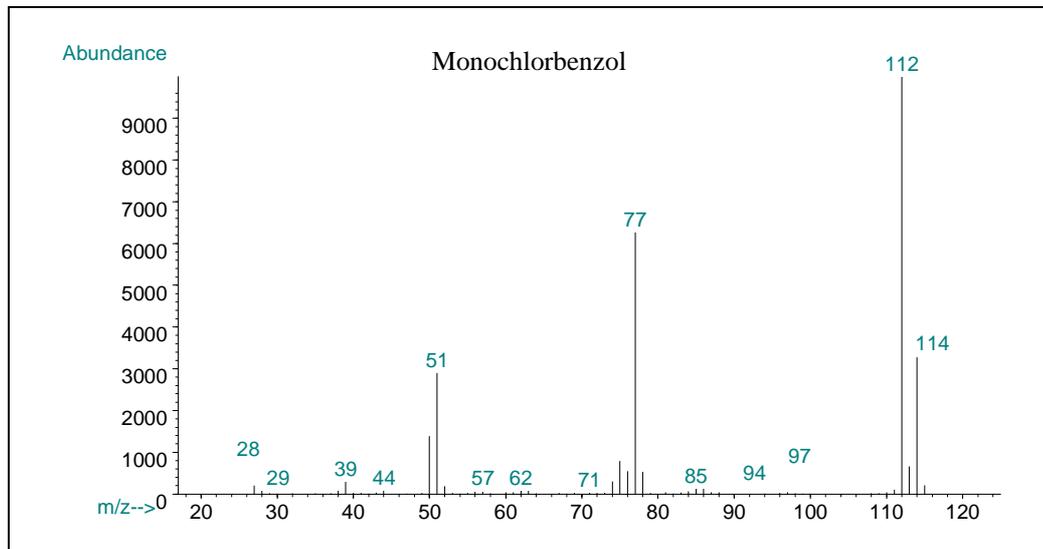
## 8 Symbolverzeichnis

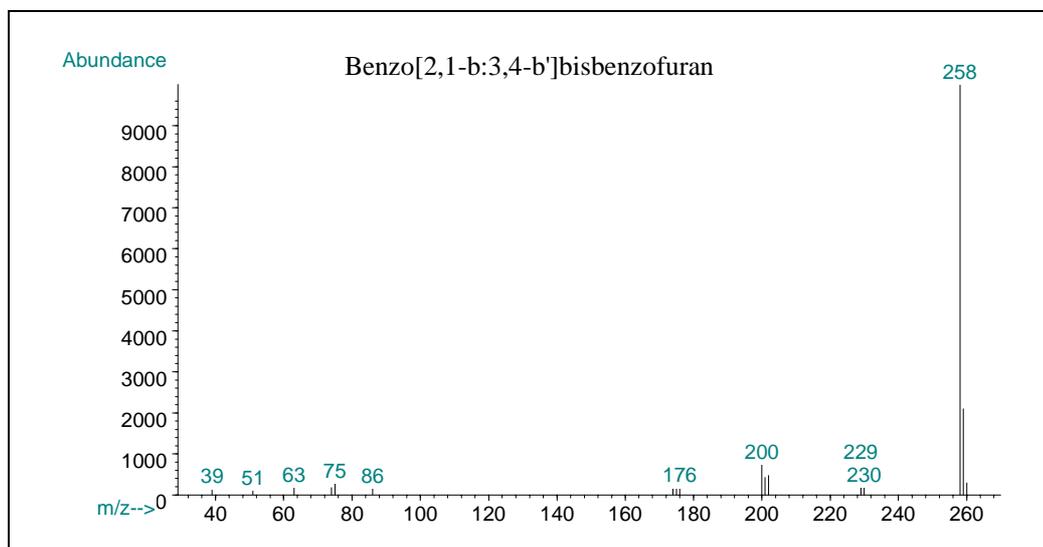
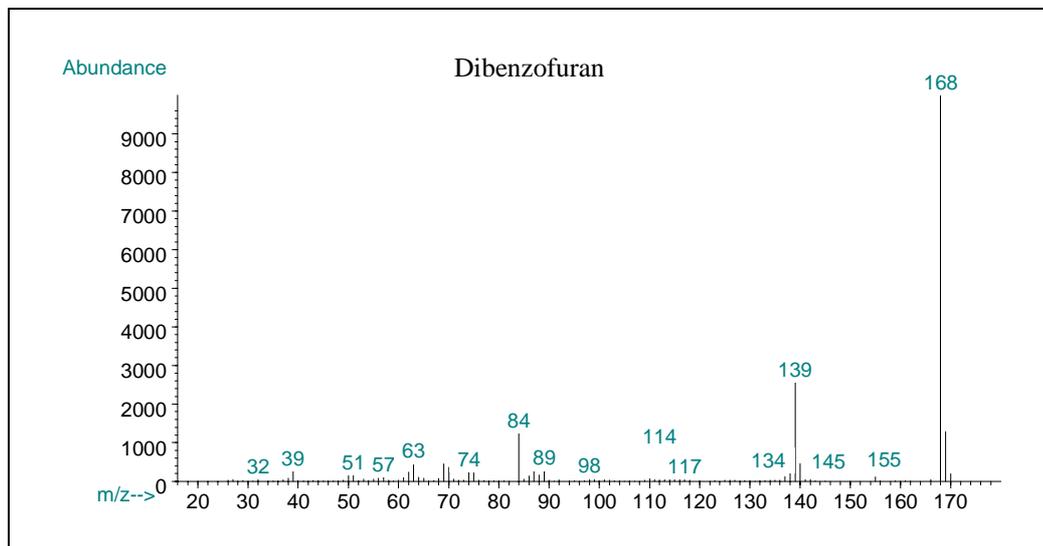
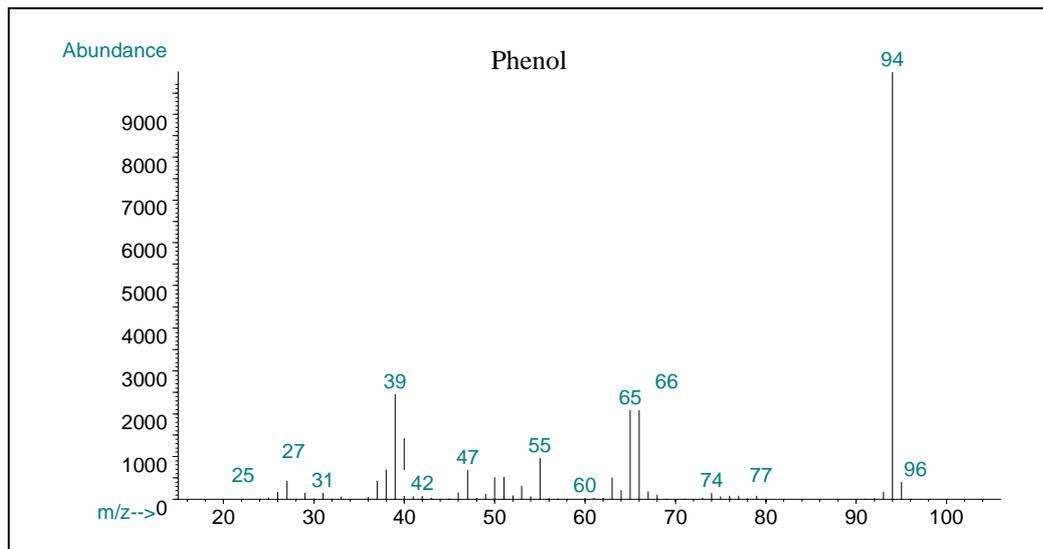
$c_{xy}$	Konzentration der Komponente XY [ppm]
$D_{\text{eff}}$	effektiver Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$d$	Durchmesser [m]
$E_A$	Aktivierungsenergie [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$h$	Höhe [m]
$k$	Geschwindigkeitskonstante [(reaktionsabhängig)]
$L$	Länge [m]
$M_r$	Molgewicht [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$m$	Masse [kg]
$p$	Druck [Pa]
$R$	universelle Gaskonstante [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
$T$	Temperatur [K]
$t$	Zeit [s]
$V_F$	Volumen der fluiden Phase [ $\text{m}^3$ ]
$V_S$	Volumen der festen Phase [ $\text{m}^3$ ]
$\dot{V}$	Volumenstrom [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\varepsilon_0$	Zwischenkornvolumen
$\eta$	Wirkungsgrad des Katalysators
$\varphi$	Thielemodul bzw. Katalysatorkennzahl
$\rho_{\text{Sch}}$	Schüttdichte [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$\rho_w$	wahre Dichte [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$\tau$	Verweilzeit [s]

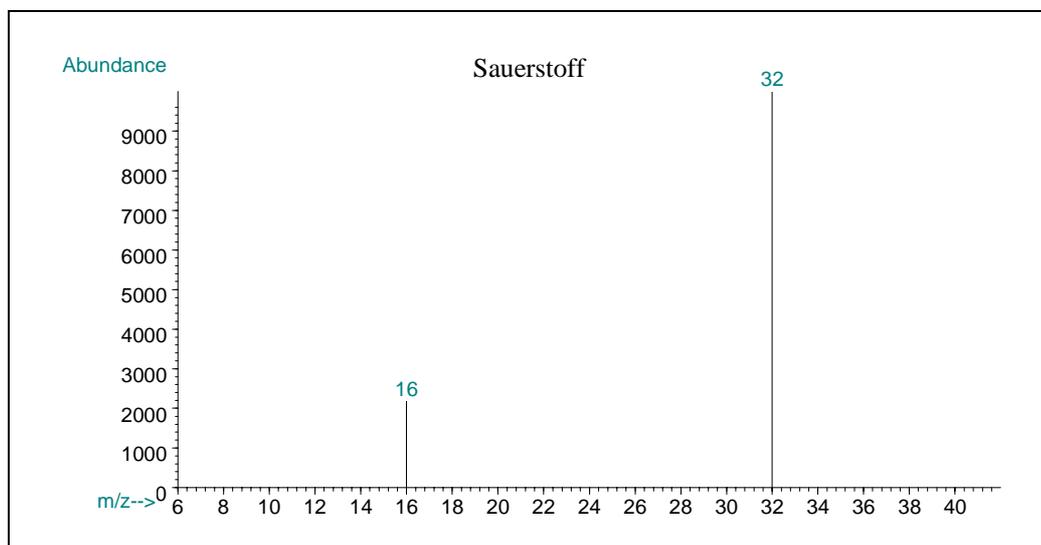
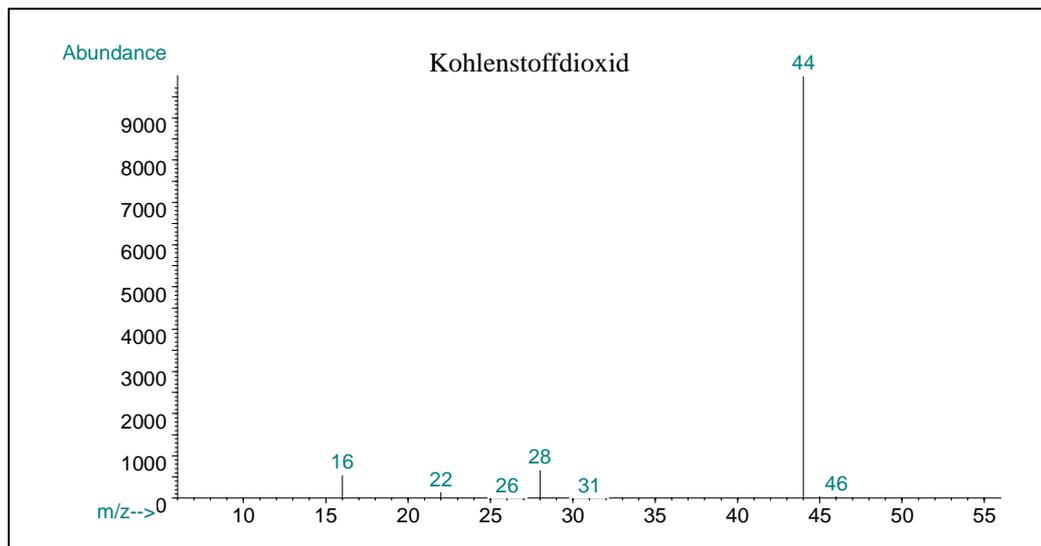
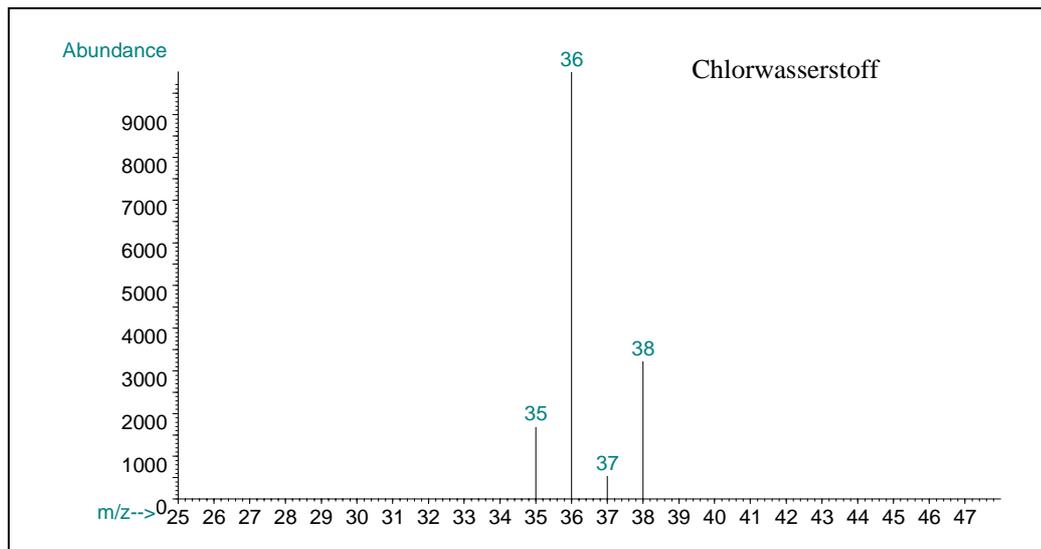
## Anhang A: 5-Punktkalibrierung von Monochlorbenzol



## Anhang B: Massenspektrensammlung









## [Inlet B Temperature Program Information]

Oven Track: Off  
Initial Temp.: 200 C  
Initial Time: 480.00 min  
Total Program Time: 480.00 min

## [Inlet A Pressure Program Information]

Constant Flow: Off  
Initial Pres.: 3.0 psi  
Initial Time: 480.00 min  
Total Program Time: 480.00 min  
Pressure Units : psi

## [Inlet A Flow Settings]

Column length: 30.00 m  
Column diameter: 0.530 mm  
Gas: He  
Vacuum compensation: On  
Pressure: 0.0 psi  
Flow: 0.0 ml/min  
Linear velocity: 0.0 cm/sec

## [Inlet B Pressure Program Information]

Constant Flow: On 1.0 psi at 40 C  
Pressure Units: psi

## [Inlet B Flow Settings]

Column length: 30.00 m  
Column diameter: 0.250 mm  
Gas: He  
Vacuum compensation: On  
Pressure: 1.0 psi  
Flow: 0.4 ml/min  
Linear velocity: 23.9 cm/sec  
Split flow: 30 ml/min  
Split ratio: 30.0

## [Auxiliary Channel C Information]

Comment:  
Pressure Program:  
Initial Pres.: 0.0 psi  
Initial Time : 480.00 min  
Total Program Time: 480.00 min

## [Auxiliary Channel D Information]

Comment:  
Pressure Program:  
Initial Pres.: 0.0 psi  
Initial Time : 480.00 min  
Total Program Time: 480.00 min

[Auxiliary Channel E Information]

Comment:

Pressure Program:

Initial Pres.: 0.0 psi  
Initial Time : 480.00 min  
Total Program Time: 480.00 min

[Auxiliary Channel F Information]

Comment:

Pressure Program:

Initial Pres.: 0.0 psi  
Initial Time : 480.00 min  
Total Program Time: 480.00 min

GC Temperature Information[GC Zone Temperatures]

Inj. A: 250 C Off  
Inj. B: 200 C  
Det. A: 50 C Off  
Det. B: 280 C  
Aux.: 50 C Off

[Oven Parameters]

Oven Equib Time: 0.00 min  
Oven Max: 325 C  
Oven: On  
Cryo: Off  
Ambient: 25 C  
Cryo Blast: Off

[Oven Program]

Initial Temp.: 100 C  
Initial Time: 480.00 min  
Rate (C/min): 0.00  
Next Run Time: 480.00 min

Injector Information

Injection Source: Manual

[Purge Information]

PurgeA/B

Init. Value: Off  
On Time: 1.00  
Off Time: 0.00

END OF ACQUISITION PARAMETERS

DATA ANALYSIS PARAMETERS

Method Name: D:\ALEX\ISOTHM1A.M

Percent Report Settings

Sort By: Signal

Output Destination

Screen: Yes

Printer: No

File: No

Integration Events: AutoIntegrate

Generate Report During Run Method: Yes

Signal Correlation Window: 0.020

Qualitative Report Settings

Peak Location of Unknown: Apex

Library to Search: nbs75k.l

Integration Events: AutoIntegrate

Report Type: Summary

Output Destination

Screen: Yes

Printer: No

File: No

Generate Report During Run Method: No

Quantitative Report Settings

Report Type: Summary

Output Destination

Screen: Yes

Printer: No

File: No

Generate Report During Run Method: No

Reference Window: 10.00 Percent

Non-Reference Window: 5.00 Percent

Correlation Window: 0.02 minutes

Default Multiplier: 1.00

Default Sample Concentration: 0.00

Compound Information

---

\*\*\* Empty Quantitation Database \*\*\*END OF DATA ANALYSIS PARAMETERS

## GS-MSD Methode zur Untersuchung der Reaktorabgase / Scan-Modus

### TOPLEVEL PARAMETERS

Method Information For: D:\ALEX\ISOTHM6A.M

Method Sections To Run:       Save Copy of Method With Data  
                                   Pre-Run Cmd/Macro  
                                   Data Acquisition  
                                   Data Analysis  
                                   Post-Run Cmd/Macro

Method Comments: Isotherme Analyse von Chlorbenzol/Benzol/Phenol / Scan-Modus

### END OF TOPLEVEL PARAMETERS

### ACQUISITION PARAMETERS

#### General Information

Inlet:                            GC  
Tune File:                    ATUNE.U  
Acquisition Mode:            Scan

#### MS Information

Solvent Delay:                0.00 min  
EM Absolute:                   False  
EMV Offset:                    200.0  
Resulting Voltage:            2600.0

#### [Scan Parameters]

Low Mass:                      30  
High Mass:                     3000  
Threshold:                     500  
Sampling #:                    2 A/D Samples 4

#### [Real Time Plot Parameters]

Time Window:                 10 min  
Iconize Real Time Display:   False  
Plot 1 type:                    Total ion  
Scale minimum:                 0  
Scale maximum:                2000000  
Plot 2 type:                    No plot

#### GC Inlet Information

##### [Inlet A Temperature Program Information]

Oven Track:                    Off  
Inlet A:                        Off

## [Inlet B Temperature Program Information]

Oven Track: Off  
Initial Temp.: 200 C  
Initial Time: 10.00 min  
Total Program Time: 10.00 min

## [Inlet A Pressure Program Information]

Constant Flow: Off  
Initial Pres.: 3.0 psi  
Initial Time: 10.00 min  
Total Program Time: 10.00 min  
Pressure Units : psi

## [Inlet A Flow Settings]

Column length: 30.00 m  
Column diameter: 0.530 mm  
Gas: He  
Vacuum compensation: On  
Pressure: 0.0 psi  
Flow: 0.0 ml/min  
Linear velocity: 0.0 cm/sec

## [Inlet B Pressure Program Information]

Constant Flow: Off  
Initial Pres.: 5.0 psi  
Initial Time: 10.00 min  
Rate(psi/min): 0.00  
Total Program Time: 10.00 min  
Pressure Units: psi

## [Inlet B Flow Settings]

Column length: 30.00 m  
Column diameter: 0.250 mm  
Gas: He  
Vacuum compensation: On  
Pressure: 0.0 psi  
Flow: 0.0 ml/min  
Linear velocity: 0.0 cm/sec  
Split flow: 30 ml/min

## [Auxiliary Channel C Information]

Pressure Program:  
Initial Pres.: 0.0 psi  
Initial Time : 10.00 min  
Total Program Time: 10.00 min

## [Auxiliary Channel D Information]

Pressure Program:  
Initial Pres.: 0.0 psi  
Initial Time : 10.00 min  
Total Program Time: 10.00 min

[Auxiliary Channel E Information]

Comment:

Pressure Program:

Initial Pres.: 0.0 psi

Initial Time : 10.00 min

Total Program Time: 10.00 min

[Auxiliary Channel F Information]

Comment:

Pressure Program:

Initial Pres.: 0.0 psi

Initial Time : 10.00 min

Total Program Time: 10.00 min

GC Temperature Information[GC Zone Temperatures]

Inj. A: 250 C Off

Inj. B: 200 C

Det. A: 50 C Off

Det. B: 280 C

Aux.: 50 C Off

[Oven Parameters]

Oven Equib Time: 0.00 min

Oven Max: 325 C

Oven: On

Cryo: Off

Ambient: 25 C

Cryo Blast: Off

[Oven Program]

Initial Temp.: 100 C

Initial Time: 10.00 min

Rate (C/min): 0.00

Next Run Time: 10.00 min

Injector Information

Injection Source: Manual

[Purge Information]

PurgeA/B

Init. Value: Off

On Time: 1.00

Off Time: 0.00

END OF ACQUISITION PARAMETERS

DATA ANALYSIS PARAMETERS

Method Name: D:\ALEX\ISOTHM6A.M

Percent Report Settings

Sort By: Signal

Output Destination

Screen: Yes

Printer: No

File: No

Integration Events: AutoIntegrate

Generate Report During Run Method: Yes

Signal Correlation Window: 0.020

Qualitative Report Settings

Peak Location of Unknown: Apex

Library to Search: nbs75k.l

Integration Events: AutoIntegrate

Report Type: Summary

Output Destination

Screen: Yes

Printer: No

File: No

Generate Report During Run Method: No

Quantitative Report Settings

Report Type: Summary

Output Destination

Screen: Yes

Printer: No

File: No

Generate Report During Run Method: No

Reference Window: 10.00 Percent

Non-Reference Window: 5.00 Percent

Correlation Window: 0.02 minutes

Default Multiplier: 1.00

Default Sample Concentration: 0.00

Compound Information

---

\*\*\* Empty Quantitation Database \*\*\*END OF DATA ANALYSIS PARAMETERS

## GS-MSD Methode zur Untersuchung von organischen Rückständen

### TOPLEVEL PARAMETERS

Method Information For: D:\ALEX\PHENOL.M

Method Sections To Run:      () Save Copy of Method With Data  
                                  () Pre-Run Cmd/Macro  
                                  () Data Acquisition  
                                  () Data Analysis  
                                  () Post-Run Cmd/Macro

Method Comments: Rückstandsanalyse

### END OF TOPLEVEL PARAMETERS

### ACQUISITION PARAMETERS

#### General Information

Inlet:                           GC  
Tune File:                    ATUNE.U  
Acquisition Mode:            Scan

#### MS Information

Solvent Delay:                3.00 min  
EM Absolute:                   False  
EMV Offset:                    200.0  
Resulting Voltage:            2600.0

#### [Scan Parameters]

Low Mass:                      40  
High Mass:                     450  
Threshold:                     350  
Sampling #:                    3 A/D Samples 8

#### [Real Time Plot Parameters]

Time Window:                 7 min  
Iconize Real Time Display:   False  
Plot 1 type:                   Total ion  
Scale minimum:                0  
Scale maximum:                2000000  
Plot 2 type:                    No plot

#### GC Inlet Information

##### [Inlet A Temperature Program Information]

Oven Track:                    Off  
Inlet A:                        Off

## [Inlet B Temperature Program Information]

Oven Track: Off  
Initial Temp.: 280 C  
Initial Time: 15.00 min  
Total Program Time: 15.00 min

## [Inlet A Pressure Program Information]

Constant Flow: Off  
Initial Pres.: 7.7 psi  
Initial Time: 0.00 min  
Total Program Time: 15.00 min  
Pressure Units : psi

## [Inlet A Flow Settings]

Column length: 30.00 m  
Column diameter: 0.530 mm  
Gas: He  
Vacuum compensation: On  
Pressure: 15.1 psi  
Flow: 35.8 ml/min  
Linear velocity: 216.7 cm/sec

## [Inlet B Pressure Program Information]

Constant Flow: On 7.1 psi at 40 C  
Pressure Units: psi

## [Inlet B Flow Settings]

Column length: 30.00 m  
Column diameter: 0.250 mm  
Gas: He  
Vacuum compensation: On  
Pressure: 7.1 psi  
Flow: 1.0 ml/min  
Linear velocity: 36.0 cm/sec  
Split flow: 30 ml/min  
Split ratio: 30.0

## [Auxiliary Channel C Information]

Comment:  
Pressure Program:  
Initial Pres.: 0.0 psi  
Initial Time : 15.00 min  
Total Program Time: 15.00 min

## [Auxiliary Channel D Information]

Comment:  
Pressure Program:  
Initial Pres.: 0.0 psi  
Initial Time : 15.00 min  
Total Program Time: 15.00 min

[Auxiliary Channel E Information]

Comment:

Pressure Program:

Initial Pres.: 0.0 psi

Initial Time : 15.00 min

Total Program Time: 15.00 min

[Auxiliary Channel F Information]

Comment:

Pressure Program:

Initial Pres.: 0.0 psi

Initial Time : 15.00 min

Total Program Time: 15.00 min

GC Temperature Information[GC Zone Temperatures]

Inj. A: 280 C Off

Inj. B: 280 C

Det. A: 50 C Off

Det. B: 280 C

Aux.: 50 C Off

[Oven Parameters]

Oven Equib Time: 0.00 min

Oven Max: 325 C

Oven: On

Cryo: Off

Ambient: 25 C

Cryo Blast: Off

[Oven Program]

Initial Temp.: 200 C

Initial Time : 15.00 min

Rate (C/min): 0.00

Next Run Time: 15.00 min

Injector Information

Injection Source: Manual

[Purge Information]

PurgeA/B

Init. Value: Off

On Time: 5.00

Off Time: 0.00

END OF ACQUISITION PARAMETERS

DATA ANALYSIS PARAMETERS

Method Name: D:\ALEX\PHENOL.M

Percent Report Settings

Sort By: Signal

Output Destination

Screen: Yes

Printer: No

File: No

Integration Events: AutoIntegrate

Generate Report During Run Method: Yes

Signal Correlation Window: 0.020

Qualitative Report Settings

Peak Location of Unknown: Apex

Library to Search: nbs75k.l

Integration Events: AutoIntegrate

Report Type: Summary

Output Destination

Screen: Yes

Printer: No

File: No

Generate Report During Run Method: No

Quantitative Report Settings

Report Type: Summary

Output Destination

Screen: Yes

Printer: No

File: No

Generate Report During Run Method: No

Reference Window: 10.00 Percent

Non-Reference Window: 5.00 Percent

Correlation Window: 0.02 minutes

Default Multiplier: 1.00

Default Sample Concentration: 0.00

Compound Information

---

\*\*\* Empty Quantitation Database \*\*\*END OF DATA ANALYSIS PARAMETERS

