

Entwicklung neuer Modellkatalysatoren auf Porenbetonbasis

Untersuchung von Porenbetonabfällen, Herstellung,
Charakterisierung und katalytische Testversuche der Nickel-,
Kupferoxid-, Nickeloxid- und Chromocen-Porenbetonkatalysatoren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

von Dipl.-Chem. Maia Alandjiyska

geboren am 14.05.1975 in Plovdiv

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

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank T. Edelmann

Prof. Dr.-Ing. habil. h.c. Lotar Mörl

Promotionskolloquium am 28.03. 2003

An meiner Familie

Zusammenfassung

Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von Porenbetonabfällen (Staub und Granulat) aus der Produktion der Firma Ytong und die Herstellung von neuen und preiswerten Katalysatoren auf der Basis dieses porösen Materials.

Zu diesem Zweck wurde zuerst eine große Charge von Porenbetonabfällen untersucht, um festzustellen, ob sich das Material als Träger eignet. Die Zusammensetzung und die Struktur wurden durch Röntgendiffraktometrie der verwendeten Fraktionen festgestellt und nach der BET-Methode die spezifische Oberfläche bestimmt. Sehr wichtig war es, auch die Oberflächeneigenschaften der Porenbetonproben zu charakterisieren, und dies geschah mit Hilfe der IR-Spektroskopie, der Thermoanalyse und der Indikatormethode ⁽¹⁻³⁾.

Im nächsten Abschnitt der Arbeit folgte die präparative Katalysatorherstellung auf bestimmten Porenbetonfraktionen als Träger. Aus Literaturquellen ist bekannt, dass die Gruppe der Chemiekatalysatoren hauptsächlich in Prozessen wie Polymerisation mit Katalysatorenanteil 47%, Oxidation mit 18 %, organische Synthese mit 16%, Synthese mit 11% und Hydrierung mit 7% eingesetzt wird ⁽⁴⁾. In dieser Hinsicht wurden Modellgemische auf der Basis von Nickel und von Kupfer-, und Nickeloxiden durch die klassische Tauchimprägnierung erzeugt. Als weiteres Herstellungsverfahren für Kupfer- und Nickeloxidschalenkatalysatoren auf Porenbetonträgern wurde auch die Sprühimprägnierung erfolgreich verwendet.

Ein anderer Teil der präparativen Arbeit befasst sich mit der Heterogenisierung der Metallocene- Chromocen, Nickelocen und Ferrocen als Modellkatalysatoren für Polymerisationsreaktionen ⁽⁵⁾. Zur Beschreibung und Charakterisierung der entwickelten Katalysatoren wurde eine breite Palette von modernen analytischen und spektroskopischen Methoden angewendet ^(1-3, 6).

Um eine absolute Aussage über die Aktivität oder Verwendbarkeit der hergestellten Katalysatoren zu treffen, beschäftigten sich die Arbeitsabschnitte mit Testversuchen wie Reduktion und Oxidation mit CO (mit Kupfer- und Nickeloxide auf Porenbeton) und Polymerisation von Ethylen (mit Chromocen auf Porenbeton). Vollständig wurde auch aufgeklärt, welche Katalysatorarten in realen Reaktionsbedingungen eingesetzt und nach welchem technischen Verfahren diese Katalysatoren hergestellt werden können.

Danksagung

Ich drehe mich herum und erblicke so viele Leute, bei denen ich mich von Herzen bedanken möchte, weil sie mir während meiner Promotionsjahren so sehr in allen möglichen Gebieten halfen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Thomas Edelmann im Chemischen Institut und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl im Institut für Apparate und Umwelttechnik der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg in der Zeit von Dezember 1998 bis September 2002 angefertigt.

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei meinen beiden Doktorvätern sowohl für die interessante Themenstellung und für die nette fachliche Betreuung in den vergangenen Jahren als auch für das Korrekturlesen meiner Arbeit und für die lobenden Gutachten bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl bin ich für die Übernahme der Betreuung des ingenieurtechnischen Teils der Arbeit, nämlich die Testversuche der Porenbetonkatalysatoren, und für die Bereitstellung der technischen und finanziellen Mittel zu Dank verpflichtet.

Für die Ausführung der spektroskopischen und analytischen Untersuchungen möchte ich meinen Dank Herrn Priv. Doz. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Brüser und Frau Ute Gutknecht (IR), Frau Dr. rer. nat. Editha Müller (Thermoanalyse), Frau Dr. rer. nat. Sabine Busse (MS), Herrn Dr. rer. nat. Ulrich Busse (AAS), Frau Ines Sauer (BET-Analyse), Herrn Dr. rer. nat. Jürgen Bläsing (XRD) und Herrn Bernd Garke (ESKA) aussprechen.

Bei Herrn Dr.-Ing. Ekkehard Reimann, Herrn Michael Schmidt und Frau Dr.-Ing. Mirjana Kostova möchte ich mich für die große Hilfe sowohl bei dem Anlageaufbau und bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten als auch bei der Interpretation der Testergebnisse bedanken.

Einen weiteren besonderen Dank sende ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Helmut Alt (Uni Bayreuth) für die Polymerisationstestversuche der Chromocen-Porenbetonkatalysatoren und Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Klaus Köhler (TU München) für die EPR-Untersuchung der obengenannten Katalysatoren.

Für die wunderschönen REM-Aufnahmen der Katalysatoren danke ich Herrn Dr. rer. nat. Ulrich Wendt und seinem Arbeitskreis.

Herrn Jürgen Weißenborn (Werkstattmeister) und Herrn Bernd Köwel (Glasbläser) danke ich für die freundschaftliche Unterstützung bei der Ausfertigung der verschiedenen Details für die experimentellen Arbeiten.

Ein ganz besonders herzlicher Dank geht an Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Helmut Weiß für seine Bereitschaft sich als Vorsitzender der Promostionkommission zu engagieren.

Allen meinen Arbeitskollegen danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und für die viele interessante Diskussionen.

Meine Mutter, mein Vater, alle meine Freunden, besonders meine lieben Freunden vom Chemischen Institut der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg Uta Jeutis, Viola Herrmann, Axel Fischer und Norbert Müller stellten in diesem Abenteuer den Hafen dar. Die Sicherheit, dass die in jedem Augenblick an mich dachten und an auf mich mit offenen Armen warteten und mich auf jeder Weise unterstützt haben, gab mir die Kraft, diesen Jahren in einer anderen Welt so heiter entgegenzutreten und den Mut den Doktorhut endlich aufzusetzen. Meine Lieben ich danke euch!

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Symbolverzeichnis	iv
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Vorwort zum Porenbeton	5
2.1 Industrielle Herstellung des Baustoffes Porenbeton	5
2.2 Das Mineral Tobermorit	6
2.3 Kristallstruktur des Tobermorits	7
2.4 Stand der Forschung zum Thema Tobermorit und Katalyse	10
3 Untersuchungen und ihre Ergebnisse	11
3.1 Charakterisierung der Porenbetonproben	11
3.1.1 Einleitung	11
3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrische Analyse und Chemische Zusammen- setzung	13
3.1.3 Differentialthermoanalytische Untersuchung	21
3.1.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung der Porenbetonproben.....	23
3.1.5 Bestimmung der Art der aktiven Zentren an der Oberfläche.....	31
3.1.6 Untersuchung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Porenbetonproben	41
3.1.7 Messungen zur Bestimmung der Dichte und Porosität	43
3.1.8 Untersuchung der Fähigkeit des Porenbetonmaterials Metall- ionen aufzunehmen und auszutauschen.....	45
3.2 Mikroskopische Aufnahmen	51
4 Katalysatorherstellung	53
4.1 Katalysatorherstellung durch Tauchimprägnierung	53
4.1.2 Präparation von Nickel-Porenbetonkatalysatoren.....	53
4.1.3 Präparation von Kupferoxid- und Nickeloxid-Porenbetonkatalysatoren .	54
4.2. Katalysatorherstellung durch Sprühimprägnierung	62
5 Aktivierung der Tauch- und Sprühmetalloxidkatalysatoren	68
6 Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren	71
6.1 Verteilung von Ni auf der Oberfläche des Porenbetons	71
6.2 Verteilung von CuO und NiO auf der Oberfläche des Porenbetons	73

6.3	Spezifische Oberfläche (BET-Analyse) von CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren.....	76
6.4	Infrarotspektroskopische Untersuchungen von CuO und NiO-Poren-Betonkatalysatoren.....	80
6.5	Differentialthermoanalytische Untersuchung der CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren	84
7	Testversuche	86
7.1	Beschreibung der entwickelten Versuchsanlage	86
7.2	Experimentelle Untersuchungen der Katalysatorreduktion mit Kohlenmonoxid.....	89
7.2.1	Reduktionsablauf	89
7.2.2	Katalysatorregeneration	102
7.3	Experimentelle Untersuchungen der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff.....	104
7.3.1	Oxidationsablauf	105
7.3.2	Ergebnisse der Oxidation des Kohlenmonoxids mit Sauerstoff.....	106
8	Präparative Darstellung von Matalocenen-Porenbetonkatalysatoren	114
8.1	Präparation	117
8.2	Polymerisationsablauf	119
8.3	Charakterisierung der Oberflächen Cr-Spezies	123
8.3.1	EPR-Untersuchung	123
8.3.2	ESKA-Untersuchung	124
8.3.3	IR-spektroskopische Untersuchung	125
9	Experimentelles	130
9.1	Analytik und physikalische Messungen.....	130
9.2	Katalysatordarstellung	132
10	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	135
11	Anhang	142
12	Literaturverzeichnis	160
Lebenslauf		

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole:

a_{CO}	[mmol/g]	Gleichgewichtskapazität des Katalysators bezüglich des Kohlenmonoxids
a_{CO_2}	[mmol/g]	Gleichgewichtskapazität des Katalysators bezüglich des Kohlendioxids
a^{D}_{CO}	[mmol/g]	Durchbruchskapazität des Katalysators
C	[mol/l]	Molarkonzentration der Imprägnierlösung
$C(\text{CO})$	[Vol%]	Konzentration des Kohlenmonoxids
$C(\text{CO}_2)$	[Vol%]	Konzentration des Kohlendioxids
$C(\text{O}_2)$	[Vol%]	Konzentration des Sauerstoffs
$C^{\text{E}}(\text{CO})$	[Vol%]	Eintrittskonzentration des Kohlenmonoxids
$C^{\text{E}}(\text{CO}_2)$	[Vol%]	Eintrittskonzentration des Kohlendioxids
$C^{\text{E}}(\text{O}_2)$	[Vol%]	Eintrittskonzentration des Sauerstoffs
$C_{\text{m}}(\text{CO})$	[Vol%]	mittlere Konzentration des Kohlenmonoxids
$C_{\text{m}}(\text{O}_2)$	[Vol%]	mittlere Konzentration des Sauerstoffs
d	[Å]	Abstand zwischen den Atomen
E_{a}	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie der Reaktion
H_{o}	[mg-Äquiv/g]	Aciditätsfunktion
K_{a}		Gleichgewichtskonstante
K_{I}		Kanzerogenitätsindex
m_{kat}	[g]	Masse des Katalysators in der Bettschicht
n_{CO}	[mmol/min]	die in der Reaktion bis zum Gleichgewicht umgesetzte Menge an Kohlenmonoxid in für t_{R}
n_{CO_2}	[mmol/min]	entstandene Menge Kohlendioxid
n^{D}_{CO}	[mmol/min]	umgesetzte Menge von Kohlenmonoxid für Durchbruchzeit t_{D}
pK_{a}	[mg-Äquiv/g]	Kriterium für Säure-Basengehalt einer Feststoffoberfläche
S_{BET}	[m ² /g]	spezifische Oberfläche nach BET-Methode
t	[min]	Verweilzeit
t_{R}	[min]	Retentionszeit
t_{D}	[min]	Durchbruchzeit

T	[°C]	Temperatur
V	[cm ³ /min]	Volumendurchsatz

Griechische Symbole:

ρ	[g/cm ³]	scheinbare Dichte
ρ_{Kat}	[g/cm ³]	scheinbare Katalysatordichte
Θ	[°]	Messwinkel bei der XRD-Analyse

Indizes:

PB	Porenbeton
Kat. 1.1-1.4	Serie Ni-Porenbetonkatalysatoren, Tauchimprägnierung
Kat. 2.1-2.10	Serie CuO-Porenbetonkatalysatoren, Tauchimprägnierung
Kat. 3.1-3.2	Serie NiO-Porenbetonkatalysatoren, Tauchimprägnierung
Kat. 4.1	CuO-SiO ₂ -Katalysatoren
Kat. 5.1-5.6	Serie CuO-Porenbetonkatalysatoren, Sprühimprägnierung
Kat. 6.1-6.6	Serie NiO-Porenbetonkatalysatoren, Sprühimprägnierung
CuO/PB/T	Bezeichnung für CuO-Porenbetonkatalysatoren, die durch Tauchimprägnierung hergestellt sind
NiO/PB/T	Bezeichnung für NiO-Porenbetonkatalysatoren, die durch Tauchimprägnierung hergestellt sind
CuO/PB/S	Bezeichnung für CuO-Porenbetonkatalysatoren, die durch Sprühimprägnierung hergestellt sind
NiO/PB/S	Bezeichnung für NiO-Porenbetonkatalysatoren, die durch Sprühimprägnierung hergestellt sind
CuO/PB/T/500 °C	Bezeichnung für CuO-Porenbetonkatalysatoren, die durch Tauchimprägnierung hergestellt sind und bei 500 °C aktiviert sind
NiO/PB/T/500 °C	Bezeichnung für NiO-Porenbetonkatalysatoren, die durch Tauchimprägnierung hergestellt sind und bei 500 °C aktiviert sind
CuO/PB/S/500 °C	Bezeichnung für CuO-Porenbetonkatalysatoren, die durch Sprühimprägnierung hergestellt sind und bei 500 °C aktiviert sind
NiO/PB/S/500 °C	Bezeichnung für NiO-Porenbetonkatalysatoren, die durch Sprühimprägnierung hergestellt sind und bei 500 °C aktiviert sind
IndK	Industrieller Katalysator 45 %CuO/SiO ₂ , MgO

1 Einleitung und Problemstellung

Das Phänomen Katalyse beschreibt die Prozesse der chemischen Stoffumwandlung in Anwesenheit von Stoffen, die die Aktivierungsenergie einer bestimmten chemischen Reaktion herabsetzen und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Diese wirksamen Substanzen, die nicht in die stöchiometrische Reaktionsgleichung eingehen, werden als Katalysatoren bezeichnet (Abbildung 1.1) ⁽⁷⁻¹¹⁾.

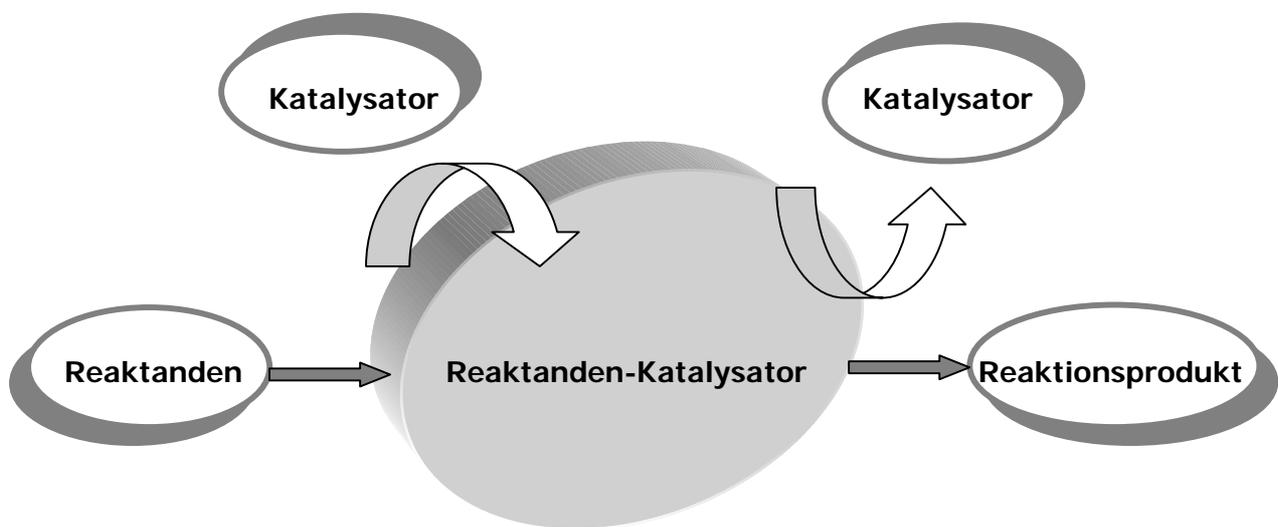


Abbildung 1.1: Reaktionsablauf in Anwesenheit eines Katalysators

Die chemische Industrie mit ihren zahlreichen Produktionen von Chemikalien und verschiedenen Synthesen, die Abgasreinigung, die Entschwefelung und die katalytische Nachverbrennung im Umweltschutz sind heutzutage kaum vorstellbar ohne Katalysatoren. Nach Literaturangaben für das Jahr 1994 wird der Handelswert der Katalysatoren weltweit auf über 5 Milliarden US \$ eingeschätzt, wobei in Europa die größten Mengen von hergestellten Katalysatorstoffen im Bereich der Chemie und der Umwelt eingesetzt werden ⁽¹²⁾.

Die Katalysatoren lassen sich hauptsächlich nach ihrem Aggregatzustand, nach ihrer Zusammensetzung und Struktur, nach Herstellungsverfahren und nach Anwendungsgebieten klassifizieren. Wenn man den Aggregatzustand betrachtet, unterteilen sich die Katalysatoren in zwei große Hauptgruppen: homogene und heterogene Katalysatoren. Seit einigen Jahren hat sich eine neue Richtung entwickelt,

nämlich die sogenannten heterogenisierten Homogenkatalysatoren, die als eine Zwischengruppe angesehen werden können. In der Literatur wurden die Katalysatorarten meistens entweder nach Anwendungsgebieten (Chemiekatalysatoren, Katalysatoren für den Umweltbereich und Erdölkatalysatoren) oder nach dem Typ der Reaktion, an der sie teilnehmen (Oxidations-, Hydrierungs-, Dehydrierungs- und Polymerisationskatalysatoren usw.) gruppiert ⁽¹³⁾.

Die heterogenen Katalysatoren ihrerseits unterteilen sich in Vollkatalysatoren, die durch gemeinsame Fällung von mehreren Komponenten entstehen, und Trägerkatalysatoren, bei denen die Katalysatorstoffe durch Tränken oder Besprühen auf einen inerten Träger gebracht werden. In der Abbildung 1.2 ist eine Unterteilung der Katalysatoren nach Zustand und Anwendungsgebiet im Zusammenhang mit den Herstellungsverfahren dargestellt. So systematisiert liefern die Literaturangaben wichtige Hinweise (bei einer Katalysatorauswahl) über die physikochemischen Eigenschaften der bekannten Katalysatorarten, die Wege bzw. die Kosten für ihre Entwicklung.

In vielen Fällen haben die geträgerten Katalysatoren wegen ihrer besseren Abtrennbarkeit von den Reaktionsprodukten, Festigkeit und kostengünstigen Herstellung im Bezug auf die katalytisch aktiven Komponenten, ein breites Anwendungsspektrum gezeigt. Ein interessanter Aspekt der Katalyse ist nicht nur die Verwendung von bekannten Trägerkatalysatoren in Reaktionsbedingungen, sondern auch deren Herstellung und Entwicklung. Dabei wird nach neuen katalytisch wirksamen Verbindungen auf schon bekannten Trägern wie SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Silikaten, Keramik u.a. oder nach optimalen Trägersynthesen gesucht. Viele synthetische Trägermaterialien zeigen eine streng definierte Struktur und Zusammensetzung und haben meistens eine große innere Oberfläche. Oft sind solche Synthesen aber teuer und aufwendig, was von Nachteil für die ökonomische Bedeutung der Katalysatorgewinnung ist.

Eine moderne Tendenz ist deshalb die Erfindung und Erforschung von innovativen und kostengünstigen porösen Materialien, auf deren Basis neue Katalysatoren produziert werden. Deshalb war das Ziel dieser Arbeit eine Untersuchung und Beschreibung von Granulat- und Pulverabfällen der Produktion der Firma Ytong Holding AG und die Herstellung von neuen und preiswerten Katalysatoren auf der Basis dieses porösen Materials.

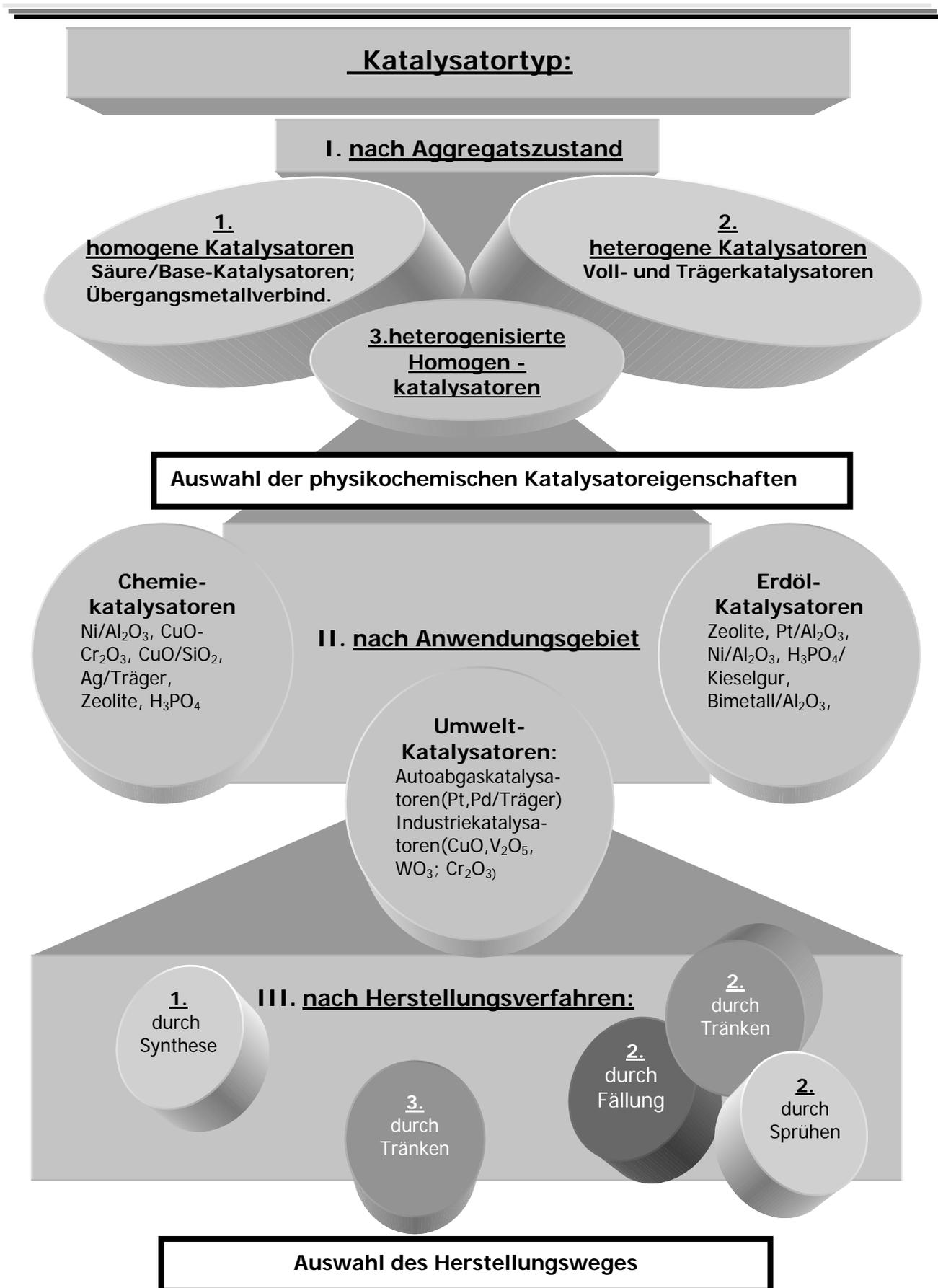


Abbildung 1.2: Katalysatorunterteilung nach Aggregatzustand, Anwendungsgebiet und Herstellungsverfahren ⁽⁷⁻¹¹⁾

Die Motivation für eine solche naturwissenschaftliche Studie war die Möglichkeit zur Wiederverwendung eines granulatformigen und kostengünstigen Abfallprodukts auf Calciumsilikatbasis mit einer porösen Struktur, mit einer relativ großen inneren Oberfläche sowie Adsorptions- und Ionenaustauschmöglichkeiten.

Zuerst wurde eine große Menge einer ausgewählten Charge von Produktionsabfällen durch Röntgendiffraktometrie, Thermoanalyse und IR-Spektroskopie untersucht. Damit wurde die Struktur, die chemische Zusammensetzung und die Art der vorhandenen Oberflächengruppen aufgeklärt. Durch eine Indikatormethode wurde die gesamte Acidität der Materialoberfläche und die Art der aktiven Oberflächenzentren bestimmt. BET-, Dichte- und Porositätsmessungen dienten zur Ermittlung von physikalischen Kenngrößen wie spezifischen Oberfläche, scheinbare Dichte und Porosität.

Aus ausgewählten Korngrößen wurden auf verschiedenen Wegen Modellkatalysatoren für Hydrierungs-, Oxidations- und Polymerisationsreaktionen hergestellt, charakterisiert und getestet. Die entwickelten NiO- und CuO-Tauch- und Schalenkatalysatoren auf Porenbetonbasis wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung in der Reaktion der Kohlenmonoxidoxidation mit handelsüblichen Katalysatoren verglichen und bewertet.

Katalysatoren auf Metallocenbasis wurden in der Ethylenpolymerisation erfolgreich eingesetzt.

Aus den gewonnenen Daten der präparativen Arbeit, den angewendeten Imprägnierungsarten und aus den Testversuchen in Polymerisations- und Oxidationsprozessen sollten realistische Modellkatalysatoren systematisiert werden.

2 Vorwort zum Porenbeton

2.1 Industrielle Herstellung des Baustoffs Porenbeton

Nach Angaben der Firma Ytong wird der Baustoff Porenbeton durch Dampfhärten bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 12 bar in Autoklaven industriell hergestellt ⁽¹⁴⁾. Abbildung 2.1 ist eine Aufnahme eines Ytongsteins dargestellt.



Abbildung 2.1: Aufnahme eines Porenbetonsteins

Hauptrohstoffe sind Quarz, Branntkalk und Zement, woraus flüssiger Feinmörtel entsteht, der mit einem Treibmittel (Aluminiumpulver) aufgebläht wird, damit sich die Poren bilden. Hierbei bildet das Bindemittel, vorwiegend Kalk in Mischung mit Zement, mit dem feingemahlten silikatreichen Zuschlag (Quarzsand) Calciumsilicate. Die mineralische Zusammensetzung des Feststoffgerüsts besteht aus Calciumsilicat-hydrat, vor allem Tobermorit, und Restquarz ⁽¹⁵⁾. Nach Ytong-Angaben beträgt der Gesamtabsatz der Firma für 1998 4905 m³ bei einer Gesamtzahl von 28 Werken. Die Produktionsreste wurden teilweise in die Produktion rückgeführt oder auf Deponien der Klasse I gelagert. In der Richtlinie des Ausschusses für Gefahrstoffe wird die Einstufung der künstlichen Mineralfasern in die genannten Kategorien aufgrund der Faserform und der Biobeständigkeit vorgeschlagen, wobei die Bewertung der Fasern auf der Grundlage eines Kanzerogenitätsindex K_I erfolgt. Dieser ergibt sich für die jeweils zu bewertende Faser aus der Differenz zwischen der Summe der Massegehalte der

Oxide von Natrium, Kalium, Bor, Calcium, Magnesium, Barium and dem doppelten Massengehalt von Aluminium ⁽¹⁶⁾:

$$K_I = \Sigma(\text{Na, K, B, Ca, Mg, Ba-Oxide}) - 2 \times \text{Al-Oxide}$$

Je größer der sich ergebende Index ist, desto größer ist die Löslichkeit der Fasern (Biobeständigkeit) und um so geringer das mögliche Krebspotential, da sich die Fasern im Körper schneller auflösen. Nach dieser Formel werden die Fasern wie folgt eingestuft:

$K_I \leq 30$ in die Kategorie 2

$K_I = 30-40$ in die Kategorie 3

$K_I \geq 40$ keine Einstufung als krebserzeugend

Aus den Firmenangaben für die chemische Zusammensetzung wurde für Porenbeton eine $K_I = 31$ gerechnet und damit gehört das Material zur Kategorie 3 nach der Gefahrstoffverordnung. Die Kategorie 3 umfasst Stoffe, die wegen möglicher krebserregender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben, über die jedoch nicht genügend Informationen für eine befriedigende Beurteilung vorliegen.

2.2 Das Mineral Tobermorit

Synthetisch wird das Mineral Tobermorit durch eine Hydrothermalreaktion zwischen Quarzsand, Branntkalk, Wasser und Zuschlägen (Ton, Asche u.a.) über Calciumsilikat-hydrat(C-S-H)-Phasen hergestellt ⁽¹⁷⁻²²⁾.

Außer durch eine Reaktion im Labor ist das Mineral Tobermorit auch als solches in der Natur vorhanden. In seiner natürlichen Form ist es in Tobermory (woher auch der Name kommt) auf der Insel Mull, in Maroldsweichsach (Bayern, Deutschland), in Schottland, Irland, Israel, Kalifornien und Chile verbreitet ⁽²³⁾. Mehre Arbeitsgruppen, wie die von *Megaw* und *Keylsey*, *Memedov* und *Belov*, und *Wieker*, führten Strukturuntersuchungen an natürlichen und sythetischen Tobermoriten durch.

2.3 Kristallstruktur des Tobermorits

Aus den Strukturuntersuchungen von *Megaw* und *Keylsey* ⁽²⁴⁾, sowie *Memedov* und *Belov* ⁽²⁵⁻²⁶⁾ geht hervor, dass der 11 Å-Tobermorit eine Schichtstruktur besitzt, bei der zwischen den das Calciumsilicat enthaltenden Schichten solche aus Wassermolekülen eingelagert sind. Je nach Wassergehalt kennt man Tobermorite, bei denen diese Silikatschichten in einem Abstand von 9, 11 und 14 Å parallel zueinander angeordnet sind.

Auf Grund der Wollastonitstruktur-Studie von *McConnell* (1954) ⁽²⁷⁾ interpretierten *Megaw und Kelsey* (1956) ⁽²⁵⁾ ihre röntgenografischen Ergebnisse mit dem Vorliegen von Dreiereinfachketten, die sich zwischen Schichten aus verzerrten CaO₆-Oktaedern befinden.

Nach *Memedov* und *Belov* (1958) ⁽²⁶⁾ sind Tobermorite glimmerartige Calciumsilikate, die ähnlich wie Montmorillonit und Vermikulit die Fähigkeit haben, gewisse Mengen von Wasser aufzunehmen und (mono)kristallin zu bleiben. Dabei ändert sich nur ein Parameter der Elementarzelle. Aus ihren Strukturuntersuchungen leiteten sie einen Aufbau des Tobermorits aus Doppelketten ab. Ein Teil der Sauerstoffatome der [SiO₃]_∞-Ketten sind durch OH-Gruppen ausgetauscht. Die Calciumatome sind durch die Sauerstoffatome mit den Siliciumtetraedern verbunden. Zwischen den Schichten sind auch Wassermoleküle eingebaut.

Im Unterschied zu Montmorillonit und Vermikulit erhöht sich der Wassergehalt im Tobermorit stufenweise. Die Parameter **a** und **b** bei allen bekannten natürlichen und synthetischen Modifikationen sind die gleichen: **a** = 2 · 6,56 = 11,3 Å und **b** = 2 · 3,65 = 7,30 Å. Parameter **c** ist unterschiedlich für das 14 Å-Hydrat (Plomberit, 28 Å), das 11 Å-Hydrat (Tobermorit, 22,6 Å), das 10 Å-Hydrat (20,5 Å), und das 9 Å-Hydrat (Riverseidit, 18 Å). In Anwesenheit von Wasser erhöht das 14 Å-Hydrat seinen Zwischenschichtabstand auf 29,2 Å.

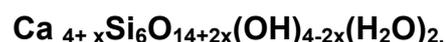
Die 14 Å-, 11 Å-, und 10 Å-Tobermorite wandeln sich bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 300 in die 9 Å-Form um, die sich leicht durch Luftfeuchtigkeit zu 11 Å verändert. Das 9 Å-Hydrat ist bis 700 °C stabil; oberhalb 800 °C wandelt es sich in parallel orientierte Wollastonitfasern mit **a** = 2 · 3,65 Å = 7,30 Å um.

Wenn man den Wassergehalt nicht betrachtet wird, ist deutlich, dass die Struktur von allen Arten von Tobermoriten die gleiche ist: Die rhomboide Elementarzelle besteht aus 4 Einheiten mit der Formel $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Das Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ für 9 Å-Tobermorit beträgt ca. 0,5, bei 11 Å ca. 1 und bei 14 Å ca. 2, 5.

Memedov und Belov ⁽²⁶⁾ zeigten, dass die jede Elementarzelle des 11,3 Å-Tobermorit aus ca. 12 Siliciumtetraedern pro Schicht (4 überlappt und eins einzeln), 20 Kationen (10 überlappte Paare) und ca. 12 OH-Gruppen besteht. Für die Position der Wassermoleküle wurden keine genauen Angaben gemacht.

Wieker (1968) ⁽²⁸⁾ untersuchte die Ionenstruktur des 14 Å-Tobermorits von Crestmore und seine Entwässerungsprodukte. Seine Ergebnisse zeigten, dass bei der Entwässerung des 14 Å-Tobermorits bei etwa 80 °C die 11,3 Å-Modifikation bzw. bei 450 °C die 9 Å-Modifikation entsteht; dabei wird molekulares Wasser abgegeben. Unverändert bleiben dabei die Hydrogenpolysilicatanionen. Ab 600 °C werden Phyllosilicatanionen gebildet.

Hamid hat 1981 mit der XRD-Methode die Struktur des Tobermorits studiert ⁽²⁸⁾. Die Zusammensetzung von nicht-substituierten Tobermoriten kann mit der folgenden Formel dargestellt werden ⁽²⁹⁾:



wobei gilt: $0 < x < 1$.

Tobermorit wird heute zu den Phyllosilicaten gerechnet, ist überwiegend weiß, blassrosa oder cremefarbig, und besteht aus dünnen Blättchen und Täfelchen oder aus feinen Fasern. Die letzteren sind meistens zu seidenglänzenden, radialen Aggregaten oder weichen, flockenartigen bis flaumigen Büscheln und Massen sowie zu faserigen und körnigen Massen verwachsen. Die Struktur besteht aus CaO_2 -Doppelschichten, innerhalb derer Dreierketten und Doppelketten aus $[\text{SiO}_2]$ -Tetraedern verlaufen. Alle Tobermorite besitzen eine (pseudo)rhomboide Symmetrie. Die Tobermorit-Modifikationen unterscheiden sich im gegenseitigen Abstand der CaO_2 -Doppelschichten (in Å gemessenen).

Durch Moleküldynamiksimulationen (MD) wurde die Struktur des Tobermorits auch von Grutzeck et al. (1989)⁽³⁰⁾, Richardson et al. (1993-1994)⁽³¹⁻³²⁾ und Faucon et al. (1996)⁽²⁹⁾ studiert.

Für die molekularen Simulationen wurde angenommen, dass der Tobermorit unendliche Ketten von nicht-überbrückten Si-Tetraedern besitzt, in der die Calciumschichten verlaufen, und dass einige von diesen Calciumschichten „labil“ sind (Abbildung 2.2). In diesen „labilen“ Ebenen findet man nicht statische Verteilung der Calciumatome.

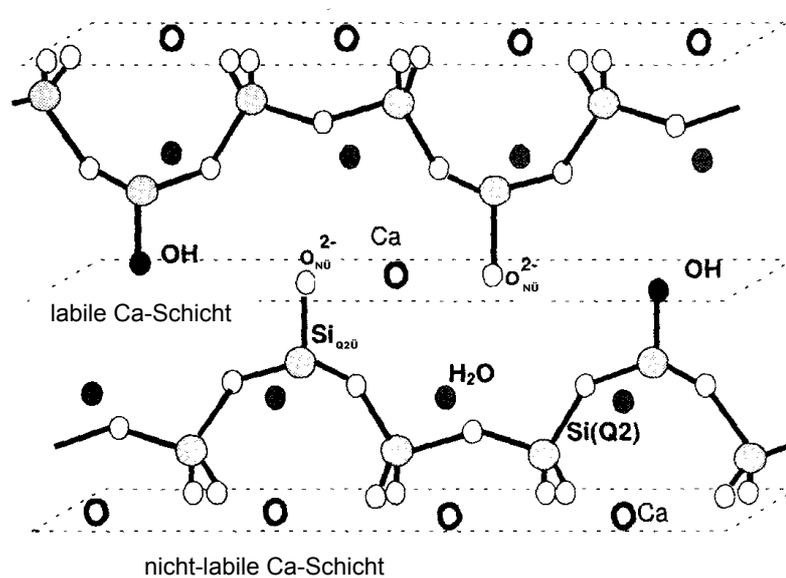


Abbildung 2.2: Moleküldynamiksimulation für nicht-substituierten Tobermorit nach Faucon et al.⁽²⁹⁾

Bei den Al-substituierten Tobermoriten treten in den Ketten von Siliciumtetraedern auch solche mit Aluminium auf. Dabei verändert sich das Bild aus der MD-Simulationen im Bezug auf die „labilen und nicht-labilen“ Ca-Schichten nicht.

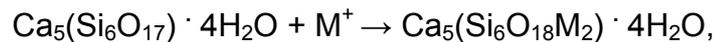
Als normale Tobermorite werden solche bezeichnet, deren basaler Abstand beim Erhitzen auf 300 °C auf 10 Å oder darunter abnimmt und Wasser abgespalten wird, und als anomal solche, bei denen dieser Abstand nicht unter 11 Å sinkt.

2.4 Stand der Forschung zum Thema Porenbeton und Katalyse

Es ist interessant zu erwähnen, dass vor Beginn der vorliegenden Forschungsarbeit in der Literatur noch keine Angaben vorlagen, in denen Porenbeton, Abfälle der Produktion oder synthetische und natürliche Tobermoritarten für eine Anwendung als Katalysatorträger untersucht wurden. Es wurden auch keine Angaben über Katalysatoren oder Adsorbentien auf Porenbetonbasis gefunden.

In der Literatur wird meistens über Struktur und Synthese des Tobermorits berichtet ⁽³⁴⁻³⁸⁾. Einige Forschungsstudien berichten über die Fähigkeit von synthetischen 1,13 nm-Tobermoriten, Metallionen ⁽³⁹⁻⁴⁰⁾ sowohl auszutauschen als auch aufzunehmen.

Die Aufnahme der Metallionen erfolgt nach der folgenden Reaktion:



wobei gilt: $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$.

Die Vorstellung für diesen Prozess ist, dass die Oberflächen-SiOH-Gruppen aus der tetraedrischen $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ -Ketten im Kristallgitter wahrscheinlich über einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus mit den Metallionen reagieren.

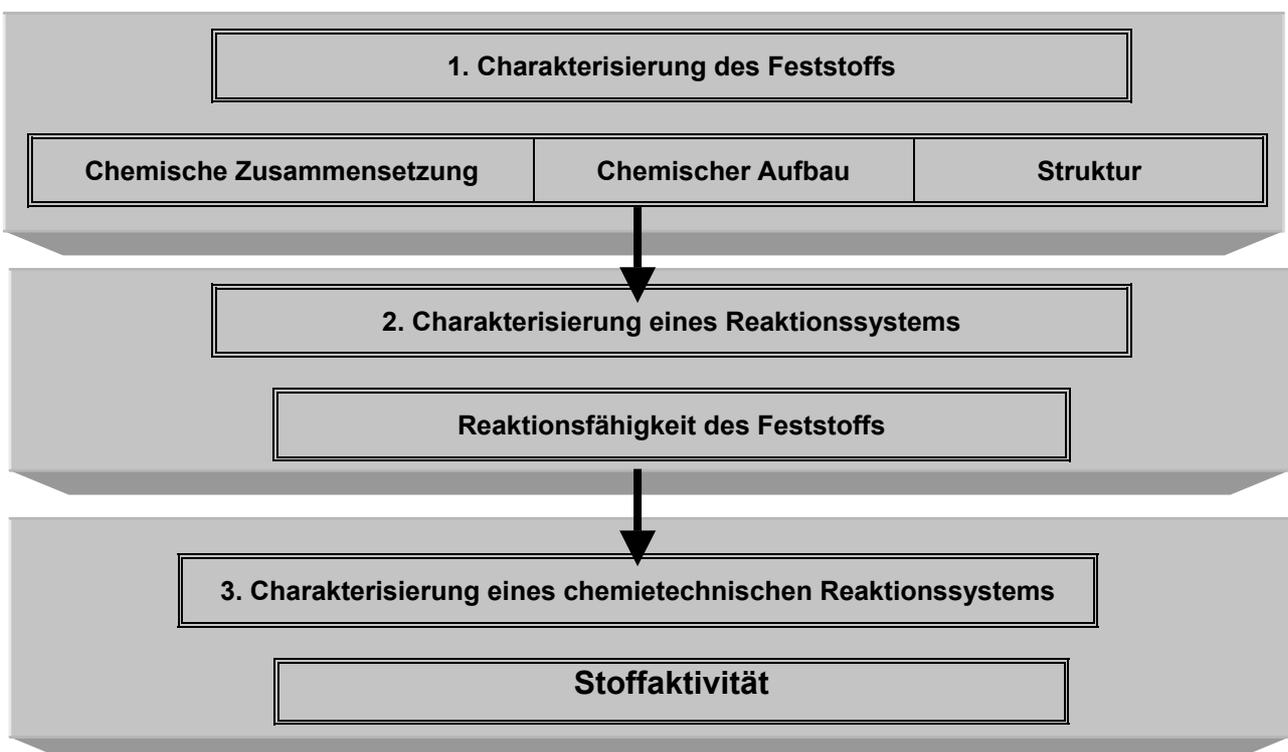
Die $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ -Ketten sind mit CaO-Schichten verbunden und deshalb ist auch ein Austauschprozess möglich. Gleichzeitig werden also die Metallionen aus Alkalimetallhydroxiden hauptsächlich gegen Calciumionen aus den CaO_2 -Schichten und teilweise gegen Siliciumionen, entstanden auf Grund der partielle Hydrolyse der $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ -Ketten, ausgetauscht.

3 Untersuchungen und ihre Ergebnisse

3.1 Charakterisierung der Porenbetonproben

3.1.1 Einleitung

Die Entwicklung von neuen Materialien auf Festkörperbasis für verschiedene Zwecke befasst sich an erster Stelle mit ihrer physikochemischen Charakterisierung. Bis jetzt ist noch nicht definitiv klar, welche chemischen Parameter für dieses chemische „Monitoring“ des Materials am wichtigsten sind. Die meisten Angaben, wie schon im Kapitel 2.3. erwähnt wurde, sind mit der Kristallstrukturbestimmung des Festkörpers verbunden. Die Kristallstruktur liefert aber keine Information darüber, welche physikochemischen Eigenschaften bzw. Oberflächeneigenschaften das Material hat. So gesehen sollte ein möglichst komplexes System zur chemischen Untersuchung verschiedener Materialien folgende Parameter unterteilen: Parameter, die den Stoff (auf dem Niveau Molekül, Makromolekül, Elementarzelle) charakterisieren, und solche, die die Stoffteilnahme an einem einfachen Reaktionssystem beschreiben. Die Grundkenntnisse, in dieser Form zusammengefasst, sind von großer Bedeutung für die Prognose vieler technischen Prozesse (Schema 3.1):



Schema 3.1: Prognose eines chemietechnischen Prozesses ⁽⁴¹⁾

Im Sinne des oben dargestellten Schemas, waren zuerst die Charakterisierung der Struktur, der chemischen Zusammensetzung des Porenbetonträgers und der physikochemischen Eigenschaften sehr wichtig.

Auf Grund der komplizierten Natur der Porenbetonabfälle wurde darauf geachtet, dass möglichst viele der zur Verfügung stehenden klassischen Methoden zur Strukturaufklärung eingesetzt werden. Analytische Methoden wie röntgenpulverdiffraktometrische Analyse, Thermoanalyse und IR-Spektroskopie gehören schon zu den Standarduntersuchungen in der Festkörperchemie.

Eine wesentliche Aussage über die Struktur der untersuchten Porenbetonproben, die einzelnen Phasen und ihren relativen Anteil in den Porenbetonfraktionen lieferte die XRD-Analyse.

Als Charakterisierungsergänzung zu der vollständigen chemischen Zusammensetzung und zu den funktionalen Oberflächengruppen der einzelnen Korngrößen wurden auch die IR-Spektroskopie und die Indikatormethode benutzt. Die Aufnahme von IR-Spektren im Nah-, Mittel-, und Ferninfrarotbereich durch Probenvorbereitungstechniken wie Probengemische mit Polyethylen, KBr-Preßlingen und Mikroskop in Reflexion erweiterte die Interpretation von 350 bis 7000 cm^{-1} . Als eine andere Untersuchungsmöglichkeit erwies sich die Indikatormethode als besonders gut, anhand derer die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von der Korngröße bestimmt wurde.

Die Topographie und die Morphologie der Materialoberfläche wurden durch REM-Aufnahmen beobachtet. Um physikalisch das Material zu charakterisieren, wurden auch Routineverfahren wie BET-, Dichte- und Porositätsmessungen angewendet.

Die Konzentration der Alkaliionen bei den Dissoziations- und Ionenaustauschversuchen wurde durch AAS-Analyse ermittelt.

Als Präsentprobe lag von den Porenbetonabfällen eine Menge von ca. 5 kg vor, die durch Sieben in einzelne Fraktionen geteilt wurde. Die so entstandenen Fraktionen wurden untersucht und für die präparative Arbeit benutzt.

3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrische Analyse und chemische Zusammensetzung

Mit der Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurden sowohl Porenbetonproben ohne Rücksicht auf die Korngröße als auch unterschiedliche durch Sieben entstandene Fraktionen untersucht.

Die Ergebnisse der röntgenpulverdiffraktometrischen Analyse für vorgewählte Porenbetonproben ohne Rücksicht auf die Korngröße sind in Abbildung 3.1 im Vergleich zu einer synthetischen 1,13 nm-Tobermoritprobe mit einem Ca/Si-Verhältnis 0,83 dargestellt.

Die Porenbetonproben, die sowohl aus Ytongsteinen als auch aus Abfallgranulat stammen, enthalten folgende Komponenten:

1,13 nm-Tobermorit [$\text{Ca}_5(\text{OH})\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$],
Quarz [SiO_2],
Calcit [CaCO_3],
Dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$],
Albit [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$],
Caolinit [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$],
Biotit [$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$]
und Orthoklas [KAlSi_3O_8].

Auf Grund der Tatsache, dass der Porenbeton hauptsächlich ein Gemisch aus synthetischen 1,13 nm-Tobermorit und Quarz ist, gibt er im Vergleich zu reinem synthetischem 1,13 nm-Tobermorit nicht nur einen Tobermorit-Reflex bei einem Winkel von $2\theta = 28,9^\circ$, sondern auch einen intensiveren Quarz-Reflex bei $2\theta = 26,6^\circ$.

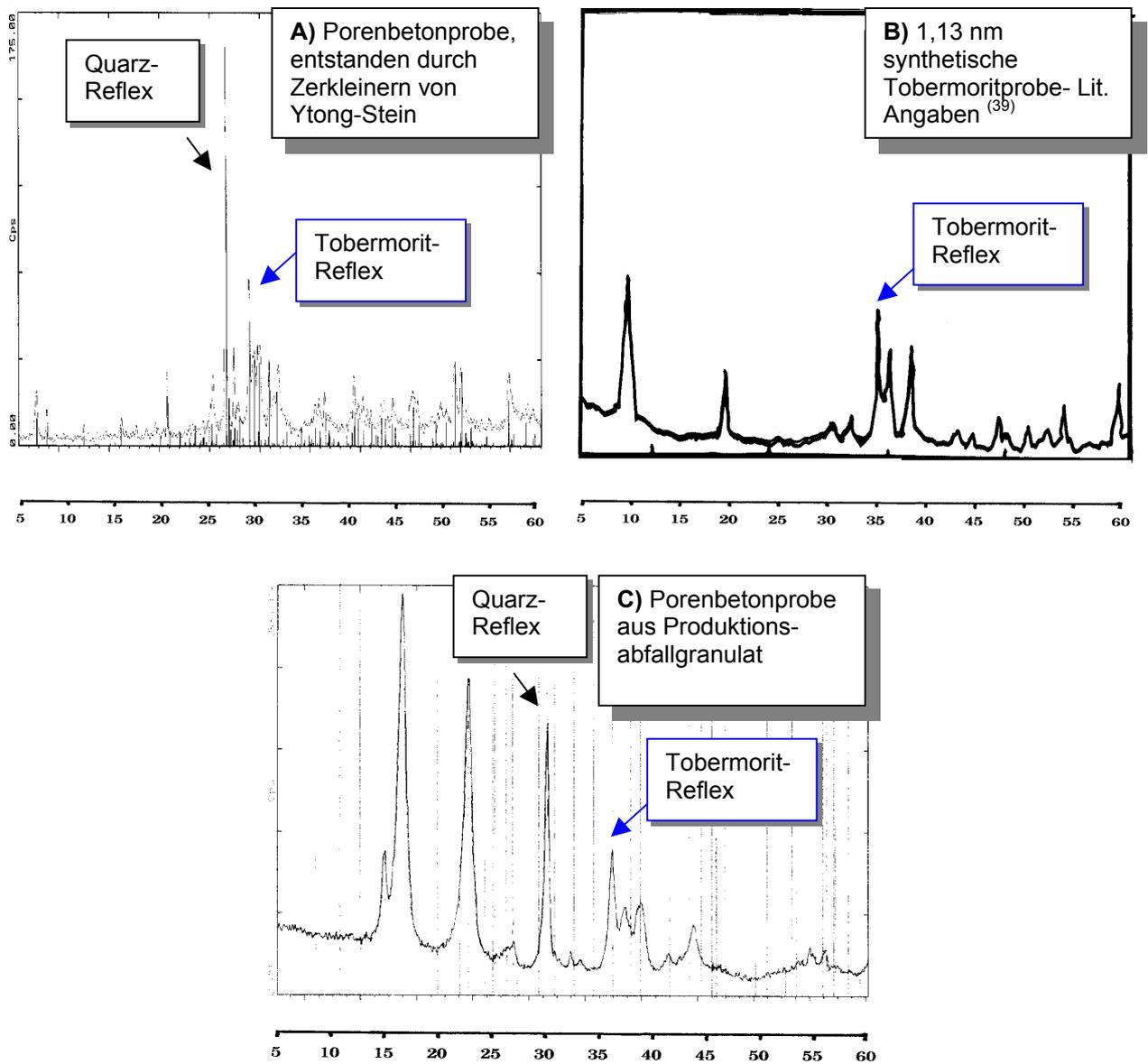


Abbildung 3.1: XRD- Ergebnisse einer Porenbetonprobe aus Ytongsteinen (A), einer Tobermoritprobe (B) und einer Porenbetonprobe aus Produktionsabfallgranulat (C)

Bemerkung: Die intensiven Reflexe bei Winkeln von $2\theta = 21,5^\circ$ und 24° der Porenbetonprobe (C) sind auf Grund der Anwendung einer Parafilmfolie als Befestigungsmittel bei der Untersuchung erschienen

Die Untersuchung einer Porenbetonprobe mit einer Korngröße < 0,200 mm gab ein ähnliches Pulverdiffraktogramm (Abbildung 3.2):

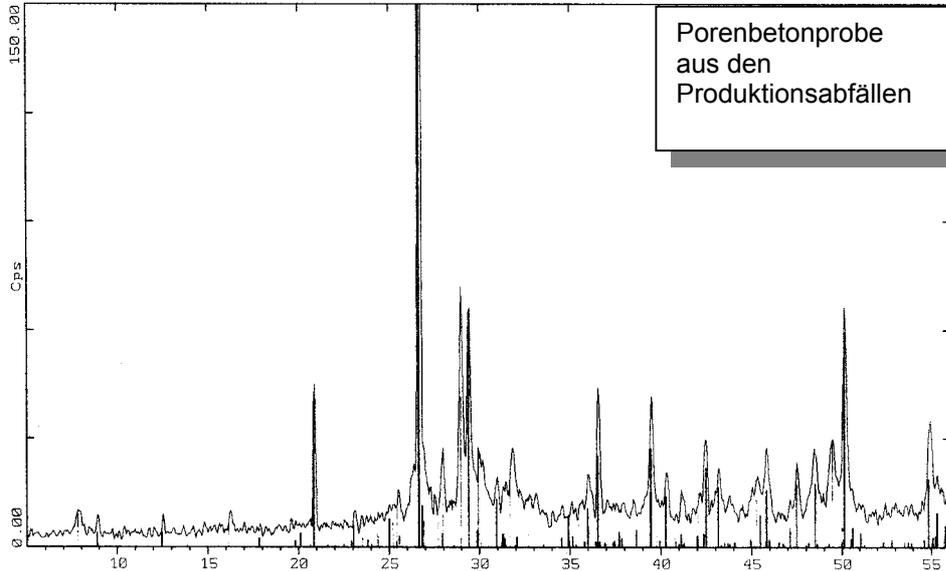


Abbildung 3.2: Pulverdiffraktogramm einer Porenbetonprobe mit Korngröße <0,200 mm

Die halbquantitative Auswertung dieser Probe (Korngröße <0,200 mm) (Tabelle 11.1 Anhang) führte zu den folgenden Ergebnissen für die Peaks höherer Intensität (Tabelle 3.1):

Tabelle 3.1 : Charakteristische Reflexe einer 0,200 mm Porenbetonprobe

<i>d</i> -Wert Å	Intensität
3,08	100
11,3	80
2,98	65
2,82	40
1,84	40
5,4	25
2,00	20

In der Tabelle 3.2 ist die Menge der Porenbetonbestandteile nach halbquantitativer Bestimmung zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Bestandteile einer Porenbetonprobe mit Korngröße <0,200 mm

<i>Mineralname</i>	<i>Relativer Anteil</i>
Quarz (SiO ₂)	+ + + +
11,3 Å-Tobermorit (Ca ₅ (OH) ₂ Si ₆ O ₁₆ · 4H ₂ O)	+ +
Calcit (CaCO ₃)	+
Feldspat (Albit NaAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂)	+
Dolomit (CaMg(CO ₃) ₂)	+
Glimmer	+
Anhydrit (CaSO ₄)	(+)

Es handelt sich also wie erwartet um einen 11,3 Å-Tobermorit und die Bestandteile Quarz, Calcit, Feldspat, Dolomit, Glimmer und Anhydrit. Die charakteristischen **d-Werte in Å** für die Komponente Quarz (3,34), für Tobermorit (11,3) und (3,08), für Calcit (2,98) zeigten, dass diese hauptsächlich in der Probe vertreten sind. bzw. ihre Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen am intensivsten sind.

Anschließend wurden Proben mit Korngrößen < 45 µm; < 200 µm; 315 – 630 µm; 500 – 710 µm; 630 – 800 µm und 1 – 2 mm durch XRD qualitativ untersucht, um die Intensitäten der charakteristischen Signale von Quarz und Tobermorit zu vergleichen (Tabelle 3.3).

Die Muster wurden für die Messung in der Originalkorngröße, d. h. nicht wie üblich gemahlen, mit einer Polyethylenfolie auf dem Probehälter befestigt. Auf diese Weise werden Strukturveränderungen in den Proben, die durch Zerkleinern verursacht werden, vermieden.

Tabelle 3.3: Charakteristische XRD-Reflexe verschiedener Porenbetonproben

Proben:	d-Wert [Å]	Winkel 2θ [°]	Mineralname
< 0,045 mm	3,4925	25,43	Anhydrit
	3,3389	26,63	Quarz
	3,0791	28,96	11,3 Å -Tobermorit
	2,9684	29,40	Calcit
	2,8507	30,93	Dolomit
	2,7991	32,581	Hydrogranat
< 0,200 mm	3,4925	25,43	Anhydrit
	3,3285	26,63	Quarz
	3,0615	28,96	11,3 Å -Tobermorit
	2,9684	29,40	Calcit
	2,8507	30,93	Dolomit
	2,7991	32,58	Hydrogranat
0,315 – 0,630 mm	3,4925	25,43	Anhydrit
	3,3285	26,63	Quarz
	3,0615	28,96	11,3 Å -Tobermorit
	2,9684	29,40	Calcit
	2,8507	30,93	Dolomit
	2,7991	32,58	Hydrogranat
0,500 – 0,710 mm	3,4925	25,43	Anhydrit
	3,3285	26,63	Quarz
	3,0615	28,96	11,3-Å -Tobermorit
	2,9605	29,40	Calcit
	2,8507	30,93	Dolomit
	2,7991	32,58	Hydrogranat
0,630 – 0,800 mm	3,4925	25,43	Anhydrit
	3,3285	26,63	Quarz
	3,0650	28,96	11,3 Å -Tobermorit
	2,9605	29,40	Calcit
	2,8507	30,93	Dolomit
	2,7991	32,58	Hydrogranat
1 – 2 mm	3,4925	25,43	Anhydrit
	3,3852	26,63	Quarz
	3,0615	28,96	11,3 Å -Tobermorit
	2,9684	29,40	Calcit
	2,8507	30,93	Dolomit
	2,7918	32,58	Hydrogranat

Die zur Probenbefestigung verwendete Polyethylenfolie ergab keine charakteristischen Signale in dem untersuchten Bereich und beeinflusste damit nicht die Anordnung der Reflexe der Porenbetonbestandteile. Aus der Tabelle 3.3 ist leicht zu ersehen, dass die unterschiedlichen Korngrößen die gleichen Bestandteile enthalten: Gips, Quarz, 11,3-Tobermorit, Calcit, und Hydrogranat. Die Porenbetonproben unterschiedlicher Partikelgröße zeigten eine Differenz in den Reflexintensitäten des Tobermorits (bei Winkel $2\theta = 28,9^\circ$) und des Quarzes (bei Winkel $2\theta = 26,6^\circ$). Besonders deutlich ist diese Intensitätsdifferenz bei Partikeln mit der Korngröße $<0,045\text{ mm}$ und $1\text{-}2\text{ mm}$ zu erkennen (Abbildung 3.3).

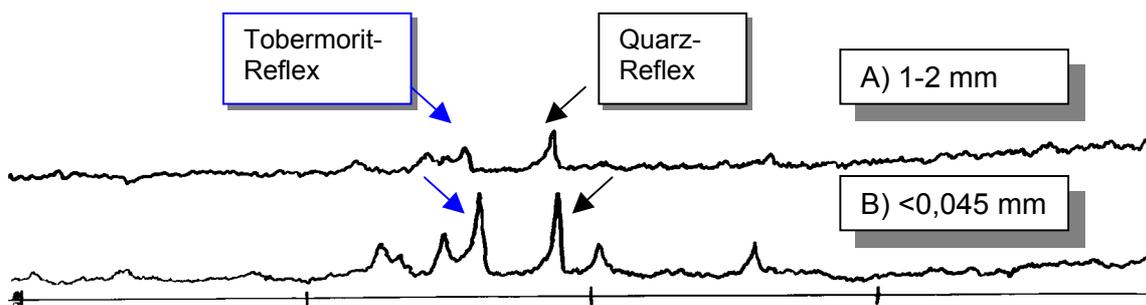


Abbildung 3.3: Pulverdiffraktogramme der Porenbetonproben
1-2 mm (A) und $<0,045\text{ mm}$ (B)

Tabelle 3.4 zeigt die Ergebnisse für den Vergleich der relativen Reflexintensität des Quarzes (I_Q) zur relativen Reflexintensität des Tobermorits (I_T).

Tabelle 3.4: Vergleich der Reflexintensitäten von den Quarz- und Tobermorit

Nr.	Korngröße	I_Q/I_T
1	< 45 µm	1,04
2	< 200 µm	1,5
3	315 – 630 µm	1,5
4	500 – 710 µm	2
5	630 – 800 µm	2
6	1 – 2 mm	2,25

Bei der Korngröße < 45 µm ist die Intensität des Tobermoritreflexes nur unwesentlich stärker als die von Quarz und die charakteristischen Peaks von Anhydrit, Calcit, Dolomit und Hydrogranat sind gut erkennbar. Der Quarzreflex bei < 200 µm und bei 315 – 630 µm hat eine Intensität 1,5-mal stärker als der Tobermoritreflex, bzw. bei 500 – 710 µm und 630 – 800 µm 2 mal stärker. Die untersuchten Proben mit der Korngröße 1 – 2 mm zeigten ein 2,25-mal intensiveres Signal als Quarz. Die Reflexe von anderen Porenbetonbestandteilen bei Partikelkorngrößen ab 200 µm sind entweder nicht deutlich zu bestimmen oder haben eine sehr schwache Intensität.

Bei den untersuchten Porenbetonproben handelt es sich wahrscheinlich um solche mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Beim Material der Korngrößen < 45 µm und 200 µm ist der Anteil von alkalischen Komponenten insgesamt größer als der von Quarz. Beim Sortieren der Porenbetonabfälle in sehr kleine Korngrößen werden einfach die Quarzkristalle abgesiebt. Es ist bekannt, dass die Tobermoritkristalle ca. 14 µm groß sind und das ist auch die Erklärung für den beobachteten Effekt. Dadurch, dass der Anteil des Tobermorits größer ist, wird die Peakintensität höher. Um noch präziser die Ursachen dafür zu definieren, wurde der pKa-Charakter der Materialoberfläche mittels der Indikatormethode untersucht.

Die chemische Zusammensetzung des Porenbetons ist von den ausgewählten Ausgangsmaterialien und vor allem von dem CaO/SiO₂- Verhältnis in dem Gemisch abhängig. Die Ergebnisse einer Porenbetonprobe <200 µm und vom Porenbetonmaterial laut generalisierten Angaben der Firma Ytong Holding AG sind in folgender Tabelle 3.5 dargestellt.

Meistens wird das Ca/Si-Verhältnis im Porenbeton als charakteristischer Parameter bestimmt. Bei den natürlichen Tobermoriten beträgt dieses Verhältnis etwa 0,83, was einem Tobermorit der Formel Ca₅(OH) Si₆O₁₆ · 4H₂O entspricht. Die generalisierten Ergebnisse der Firma Ytong zeigten ein Ca/Si-Verhältnis von 0,49. Die Porenbetonprobe < 200 µm zeigte einen Wert von 0,79 und eine solche ohne Rücksicht auf die Korngröße- zwischen 0,42-0,5, was auf eine Mischung von Tobermorit und Quarz hindeutet und gut mit den Ytong-Angaben übereinstimmt.

Tabelle 3.5: Chemische Zusammensetzung

Bestandteil:	Ytong-Angaben, Menge, [Massen %]	Angaben dieser Arbeit, <0,200 mm, Menge, [Massen %]
CaO	27	36,24
SiO ₂	55	45,68
Al ₂ O ₃	3	2
MgO	1	0,53
Fe ₂ O ₃	1	0,11
Sonstige (Alkalien u.a.)	3	0,22
Glühverlust	10	15,22

Die vorhandenen Alkalien und Aluminiumoxid deuten auf eine Anwesenheit von Alkaliionen in CaO-Schichten und Al-substituierte Tetraeder in den Si-O-Si-Ketten des Tobermorits hin.

3.1.3 Differentialthermoanalytische Untersuchung

Die Differentialthermoanalyse verschiedener Proben wurde im Temperaturbereich von 30 bis 1000 °C in Schritten von 10 °C/min durchgeführt (Abbildung 11.1 Anhang). Als Referenz diente ein Al₂O₃-Standard. Die Schritte der Gewichtsabnahme sind in der Tabelle 3.6 dargestellt.

Alle DSC-TG-Spektren der untersuchten Proben von Porenbetonabfällen zeigten, dass die Kurven der Gewichtsabnahme bei niedrigen Temperaturen bis etwa 400 °C einen flachen, endothermen Bereich besitzen. Im Bereich bis 300 °C sind ein bis zwei endotherme Effekte zu beobachten: ein starkes steiles Minimum unter 100 °C (7,76 ÷ 14,41 J/g) und ein schwaches zwischen 125 -150 °C mit 0,8474 – 1,288 J/g. Die Gewichtsabnahme bis 125 °C ist mit Feuchtigkeitsabgabe verbunden.

Von 300 - 400 °C ist noch ein flacher endothermer Effekt bzw. von 750 bis 800 °C noch ein relativ kleiner endothermer Effekt zu sehen.

Der breite, endotherme Bereich bis etwa 400°C beinhaltet sowohl Calciumsilikathydrate (Tobermorit), als auch mögliche Sulfate. Der Verlauf der DTG-Kurve entspricht einer Abnahme des Zwischenschichtwassers, das in einer Kristallhydratform vorliegt. Ein solcher Tobermorit wird als „normal“ bezeichnet.

Der hochtemperaturendotherme Effekt, der bei 750-800°C auftritt, ist mit einer Wasserabgabe aus den OH-Gruppen verbunden. Der Reflex bei 811 °C entspricht der Calcitentsäuerung. Der Wassergehalt, als Mittelwert berechnet, beträgt 11,4 %. Die exotherme Reaktion (-70 J/g) bei 850 °C zeigt eine Strukturveränderung ohne Gewichtsabnahme. Nach *Memedov und Belov* bildet sich ab 800 °C ein anderes Mineral (Wollostonit).

Tabelle 3.6: Thermische Gewichtsabnahme von Porenbetonproben

<i>Probe Nr</i>	<i>Temperatur, [°C]</i>	<i>Gewichtsabnahme an Luft, [%]</i>	<i>Rest, [%]</i>
1.	bis 125 °C 25 – 625 625 – 1000	2,32 7,41 4,24	85,58
2.	bis 125 °C 125 – 350 350 – 600 600 – 825 bis 1000	2,05 4,73 2,34 4,19 0,40	86,28
3.	bis 125 °C 125 – 400 400 – 625 625 – 825 bis 1000	2,32 5,16 2,29 4,01 0,42	85,58
4.	bis 125 °C 125 – 350 350 – 600 600 – 825 bis 1000	2,05 4,73 2,34 4,19 0,40	86,28
5.	bis 300 300 - 1000	4,84 12,15	83,40
6.	bis 300 300 - 1000	6,41 10,03	83,83
7. Korngröße < 0,200 mm	bis 250 250 – 675 675 – 1000	4,67 5,82 4,22	85,83
8. Korngröße 0,500-0,700 mm	bis 300 300 - 1000	5,83 2,44	91,78

Der Charakter der Gewichtsabnahme der untersuchten Porenbetonproben ist ähnlich dem der $[\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}]$ -substituierten Tobermorite, analysiert von *Komarneni* ⁽³⁷⁾. Das ist auch noch ein Beweis dafür, dass in der Struktur des Porenbetontobermorits auch Alkali- und Aluminiumionen eingebaut sind.

3.1.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung der Porenbetonproben

Zur Charakterisierung von synthetischen und künstlichen Silikatmineralien wird auch die Infrarotspektroskopie sehr erfolgreich angewendet. Diese Methode dient zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung und des Charakters der innemolekularen Bindungen im Mineral. Auf Grund der Anwendung des Porenbetons in der Bauindustrie wird meistens seine Phasenzusammensetzung und Struktur nur mit der XRD-Methode untersucht. Deshalb existieren in der Literatur kaum ausführliche Daten zu infrarotspektroskopischen Untersuchungen von Porenbeton, was die Spektreninterpretation erschwert. Als Vergleichsbasis konnte man aber IR-Spektren von natürlichen und synthetischen Tobermoriten und von Vermikolit und Montmorillonit, die eine ähnliche chemische Struktur wie Calciumsilicathydrate besitzen, verwenden.

Kirkpatrick et al. haben Ramanspektroskopischen Untersuchungen sowohl an den Mineralen Jennit und Tobermorit, als auch an einzelnen Phasen von Calciumsilikathydraten (C-S-H) durchgeführt ⁽⁴²⁾. Die Ramanspektren der C-S-H-Derivate mit unterschiedlichem CaO/SiO₂-Verhältnis im Bereich von 0,88 bis 1,45 und der Tobermorite lieferten ein Modell der Struktur dieser Materialien. Es wurden charakteristische Banden von 1077 bis 280 cm⁻¹ gefunden. Die Bande bei 1077 cm⁻¹ ist als der symmetrischen C–O-Schwingung der Carbonatgruppe und die bei 740 cm⁻¹ ist der Symmetrischen Schwingung der ebenen O–C–O-Einheit zuzuordnen. Das breite Signal von 800 bis 1080 cm⁻¹ ist für die symmetrische Valenz (ν)-Schwingung der Si–O-Tetraeder charakteristisch. Andere Banden für die Siliciumtetraeder werden von 600 bis 700 cm⁻¹ (symmetrische ν -Schwingung der Si–O–Si-Bindung) und von 430 bis 540 cm⁻¹ als innere Deformationsschwingung (δ) der O–Si–O-Einheit beobachtet. Die ν-Schwingung der C–O-Polyeder tritt bei 300 bis 350 cm⁻¹ auf ⁽⁴²⁾.

Entsprechend der obigen Ausführungen wurden IR-Spektren grundsätzlich an Porenbeton-KBr-Preßlingen (im Verhältnis 1:200) im Bereich von 4000 bis 400 cm⁻¹ aufgenommen (Tabelle 3.7). Die Spektren aller untersuchten Proben gaben charakteristische Banden bei 450-500, 670-700, 740, 880-1080, 1400-1500, 1620 und 3408-3540 cm⁻¹ (Abbildung 3.4 und 11.2 Anhang).

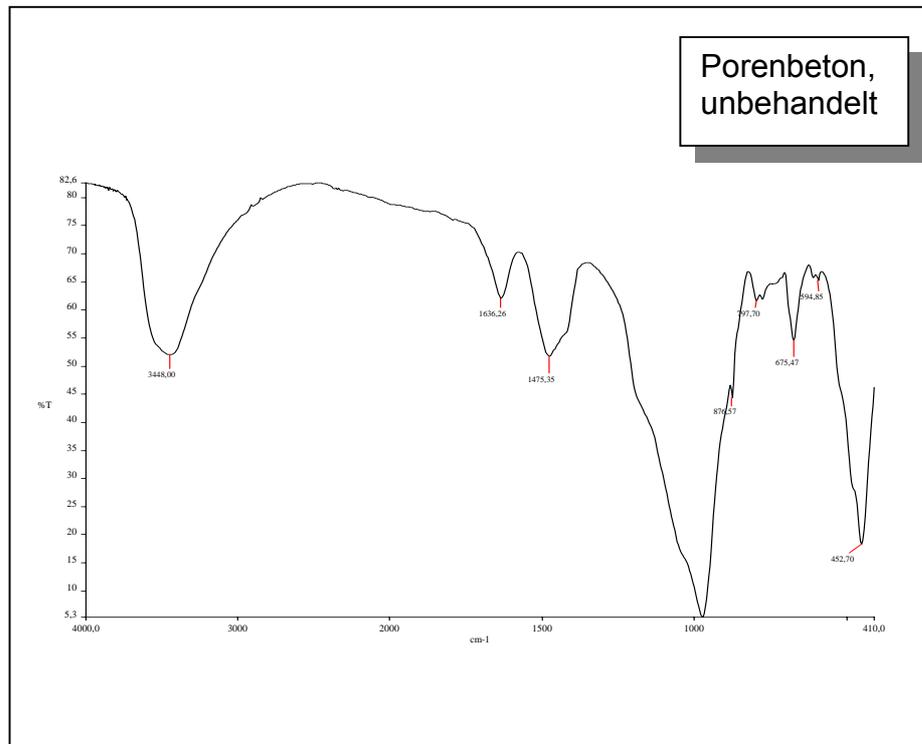


Abbildung 3.4: IR-Spektrum einer Porenbetonprobe

In der Tabelle 3.7 sind die charakteristischen IR-Banden der untersuchten Proben aufgeführt. Die breite Bande bei $970\text{-}974\text{ cm}^{-1}$ und die Bande bei $670\text{-}674\text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $594\text{-}598\text{ cm}^{-1}$ sind infolge der symmetrischen Valenzschwingung der SiO_4 -Tetraeder zu erwarten. Im Bereich von $670\text{-}674\text{ cm}^{-1}$ tritt auch eine Bande auf, die der Deformationsschwingung des CaO-Polyeders entspricht.

Nach *Battatalova* zeigten IR-spektroskopischen Messungen an Zeolithen, dass die ν -Schwingung der SiO_4 -Tetraeder bei 1000 cm^{-1} auftritt ⁽⁴³⁾. Der Effekt der Bandenverschiebung zu kleineren Wellenlängen ist durch den isomorphen Austausch von Siliciumatomen im SiO_4 -Tetraeder durch Aluminium zu erklären. Die δ -Schwingung der O–Si–O-Einheit im SiO_4 -Tetraeder ist bei $450\text{-}453\text{ cm}^{-1}$ zu sehen.

Die charakteristischen Peaks der Carbonatgruppe sind nicht ganz deutlich zu erkennen, weil sie von den breiten Banden des SiO_4 -Tetraeders überdeckt sind. Die „in plane“-Deformationsschwingung der Carbonatgruppe erscheint bei ca. 880 cm^{-1} als Schulter

des Signals des SiO_4 -Tetraeders bei 970 cm^{-1} . Ihre „out plane“ Deformationsschwingung ist bei 740 cm^{-1} zu erkennen.

Das Signal zwischen $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ ist ein charakteristisches Merkmal für synthetische Tobermoritgemische und für Oxide, Hydroxide und Carbonate des Calciums (die auch im Porenbetonmaterial vorhanden sind, wie auch die XRD-Untersuchung bewies). Meistens wurde es als Valenzschwingung der Carbonatgruppe bezeichnet ⁽⁴⁴⁻⁴⁵⁾.

Das Wasser liefert zwei charakteristische Signale. Bei $1618\text{-}1634 \text{ cm}^{-1}$ tritt die δ -Schwingung auf, und die breite Bande zwischen $3000\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 11.3 Anhang) lässt sich der Valenzschwingung ihrer OH-Gruppen und der OH-Gruppe mit intramolekularen H-Brücken zuordnen.

Tabelle 3.7: IR-Banden verschiedener Porenbetonproben

Proben-Nr.	IR-Banden, [cm⁻¹]	Intensität
1.	452 595 674 798 973 1426 1624 3416	vs w sharp w w vs, br w w s
2	452 595 674 798 973 1426 1624 3416	vs w sharp w sharp w vs, br w w s
3. Korngröße < 0,0 45 mm	453 598 670 971 1472 1622 2341 2360 3408	ws w sharp m ws, br w w w w s
4. Korngröße 0,045–0,200 mm	450 670 971 1466 1622 3407 3540	vs m sharp vs, br m m m w
5. Korngröße 0,315–0,630	450 670 970 1422 1623 2360 2877 3412	vs m sharp vs, br w w vw vw m
6. Korngröße 0,630-0,800 mm	450 674 970 1418 1634 2342 2359 3416	vw m, sharp vs, br m w vw vw m

Nach der Methode der Basislinie wurden die Intensitäten der Peaks der Quarzeinheiten (970, 670, 450 cm⁻¹) mit den Intensitäten der Peaks der Calciumverbindungen, wie

z.B. Calcite, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat (ca. 1440 und 600 cm⁻¹) verglichen (Abbildung 12.4 Anhang). Die Intensität der ausgewählten Peaks wurde nach der Gleichung (3-1):

$$I_p = \log I_o / I \quad (3-1)$$

(I_p - Intensität der ausgewählten Bande, I_o - Intensität der Ausgangsstrahlung, I - Strahlungsintensität nach der Probe)

berechnet, und die Ergebnisse sind in der Tabelle 3.8 zusammengefasst:

Tabelle 3.8: Vergleich der Intensität der charakteristischen Peaks für Porenbeton- gemische unterschiedlicher Korngröße

Porenbeton, Korngröße, [mm]	$I_{1440 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{970 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{670 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{600 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{450 \text{ cm}^{-1}}$
< 0,045	0,173	0,147	1,364	0,045	0,685
< 0,200	0,124	0,134	1,364	0,024	0,789
0,315-0,630	0,123	0,131	0,358	0,021	0,788
0,630-0,800	0,084	0,125	1,310	0,022	0,765
1-3 mm	0,108	0,114	1,390	0,017	0,755
Granulat	0,142	0,116	1,490	0,021	0,748

In den groben Fraktionen ist der relative Anteil des Quarzes etwas größer, weshalb die für ihn charakteristischen IR-Signale höhere Intensität besitzen. Auf Grund der Zusammensetzungsunterschiede wurde bei den kleineren Korngrößen eine Tendenz zur Erhöhung der Bandenintensität bei 1440 und 600 cm⁻¹ gefunden.

Proben von Porenbetonabfällen wurden bei 500 °C und 700 °C mit einem Temperaturprogramm von 2 Stunden calciniert. Nach diesem Dehydratationsprozeß wurden wieder IR-Spektren mit Porenbeton/KBr-Tabletten (im Verhältnis 1: 200) aufgenommen. Aus den experimentellen Daten, die in der Tabelle 3.9 dargestellt sind, ist es deutlich

nachzuvollziehen, dass Änderungen im Material stattfinden. Wie die Ergebnisse der Thermoanalyse zeigten, wird bei höheren Temperaturen zuerst molekulares Wasser abgegeben, und dann kondensieren auch die OH-Gruppen. Dabei sinkt die Intensität der Bande zwischen 3000-3600 cm^{-1} , und die Bandenlage verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen. Die Deformationsschwingung des adsorbierten Wassers ändert ihre Lage nicht, aber ihre Intensität nimmt ab. Die Schulter bei 3500 cm^{-1} war bei den calcinierten Proben nicht mehr vorhanden. Nach Trocknung bei 500 °C wurden zwei neue, intensitätsschwache Absorptionsbanden bei 3680 und 3740 cm^{-1} entdeckt. Diese Absorptionsbanden konnten der Valenzschwingung der einzelnen unverbrückten OH-Gruppen und zwei und mehrere Zentren verbrückenden Hydroxylgruppen zugeordnet werden. Isolierte und verbrückte Hydroxylgruppen zeigten sich auch bei den bei 700 °C getrockneten Proben.

Tabelle 3.9: IR-Banden von Porenbetonproben vor und nach Calcination

Probe Nr.	IR-Banden, [cm^{-1}]	Intensität
1. Porenbeton, nicht vorbehandelt	452	vs
	595	m, sharp
	674	w
	798	w
	973	vs, br
	1426	w
	1624	w
2. Porenbeton bei 500 °C calciniert	458	vs
	612	w
	676	m, sharp
	765	w
	986	vs, br
	1446	m
	1636	w
3439	m	
3. Porenbeton bei 700 °C calciniert	458	vs
	670	m, sharp
	764	w
	982	vs, br
	1447	w, sharp
	1499	w, sharp
	1636	w
3436	w, sharp	

Für die präparative Arbeit und für eine spätere Charakterisierung von hergestellten Katalysatoren war es sehr interessant zu wissen, in welcher Form das Wasser, als H₂O-Moleküle oder/und als Oberflächen OH-Gruppen vorliegt. In der recherchierten Literatur über Tobermorit und Porenbeton wurden auch keine definitiven Angaben zu IR-spektroskopischen Untersuchungen über diese Frage gefunden. Es ist bekannt, dass viele Silikatminerale und Gläser adsorbiertes H₂O und Oberflächen-OH-Gruppen (Si-OH) besitzen. Wie schon erwähnt, ist die Schwingung bei 3400 cm⁻¹ charakteristisch für das Wasser. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen von anderen ähnlichen Mineralien oder Gläsern, die Wasser enthalten ⁽⁴⁶⁾. Da die gefundene Bande aber sowohl von H₂O-Molekülen als auch von OH-Gruppen hervorgerufen wird, lässt sich also im Bereich 4000-400 cm⁻¹ keine Antwort auf obige Frage finden. Für die H₂O-Moleküle ist die Bande der Deformationsschwingung δH₂O bei 1618-1634 cm⁻¹ spezifisch. Deshalb wurden als Untersuchungsmethode an Porenbetonproben IR-spektroskopischen Messungen von 10 000 bis 4000 cm⁻¹ realisiert (Abbildung 12.5 Anhang). Alle Proben wurden gemahlen, in einer Quarzküvette gefüllt und durch die Arbeitstechnik Mikroskop in Reflexion analysiert. Durch Beobachtung des IR-Spektrums von 4000 bis 6200 cm⁻¹ lässt sich leicht entscheiden, ob Wassermoleküle mit Banden bei 5200 cm⁻¹ oder OH-Gruppen mit Banden bei 4500 cm⁻¹ vorliegen (Abbildung 3.5). Bei 5200 cm⁻¹ ist die Kombinationsschwingung νOH + δH₂O zu erkennen ⁽⁴⁷⁾. Die Bande bei 4500 cm⁻¹ ist nach *Nikitin et al.* für poröse Gläser die Si-OH Kombinationsschwingung und nicht eine Kombinationsschwingung mit einer Si-O-Bande ⁽⁴⁸⁾.

Winkler und Wilker haben einige Spektren von synthetischem 11Å-Tobermorit mit unterschiedlichen CaO/SiO₂-Verhältnissen im nahen Infrarotgebiet untersucht. Neben molekularem Wasser mit der Kombinationsschwingung bei 5180 cm⁻¹ wurde beim Tobermorit mit einem CaO/SiO₂-Verhältnis von 0,67 eine Bande bei 4480 cm⁻¹ nachgewiesen ⁽⁴⁹⁾. Diese Signale entsprechen nach *Scholze* der Kombinationsschwingung der SiOH-Gruppen. Bei den CaO-reichen Proben dagegen fehlt diese Bande ⁽⁴⁶⁾. In unserem Fall wurden diese Bande bei etwa 4450 cm⁻¹ beobachtet. Die IR-Ergebnisse zeigten eine intensive Bande bei 5200 cm⁻¹ (Kombinationsschwingung des molekularen Wassers) und eine schwache, flache Bande bei 4450 cm⁻¹ (Vibrationsschwingung von SiOH-Gruppen).

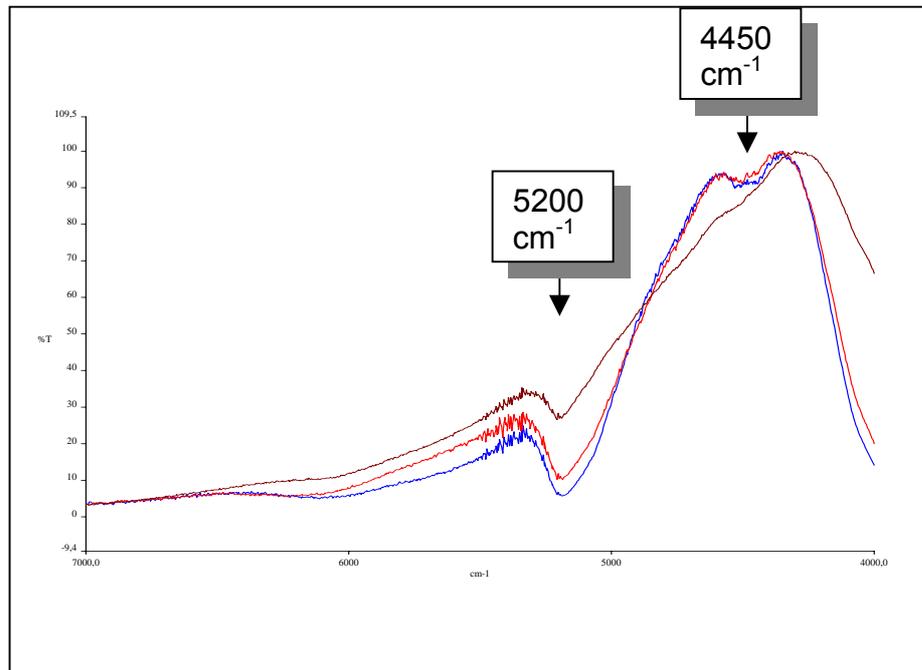


Abbildung 3.5: NIR-Spektren der unbehandelten Porenbetonproben

Die Ansichten über die Lage der Banden der Deformationsschwingung δSiOH gehen in der Literatur weit auseinander, oder die Banden werden gar nicht beobachtet⁽⁵⁰⁻⁵⁶⁾. In Silanolen, Quarz und Kieselgel wird sie zwischen $800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ vermutet oder nicht beobachtet. Bei den Porenbetonproben konnte auch nicht deutlich ein Signal der Deformationsschwingung δSiOH interpretiert werden. Bei Porenbetonproben, die bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ calciniert wurden, spaltete sich die Bande zwischen $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ in zwei neue bei 1447 und 1499 cm^{-1} auf. Deshalb erscheint die Deformationsschwingung δSiOH vermutlich zwischen $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ und wird von der Schwingung der Carbonatgruppe überbedeckt.

Mit der Hilfe der IR-Studie konnten auf der Materialoberfläche drei Arten von Hydroxylgruppen nachgewiesen werden: Hydroxylgruppen der Wassermoleküle sowie einzelne und verbrückende Oberflächenhydroxylgruppen. Die letzten sind mit Siliziumtetraedern koordiniert, eindeutig im Ferninfrarotbereich (Bande bei 4500 cm^{-1}) nachgewiesen und liefern die Grundlage für die Präparation verschiedener Katalysatoren.

Die Anwesenheit dieser Hydroxylgruppen ermöglichte nicht nur die präparative Entwicklung von Oxidationskatalysatoren auf der Oberfläche der Porenbetonproben, sondern auch die Immobilisierung von Metallocenen für Polymerisationsreaktionen.

3.1.5 Bestimmung der Art der aktiven Zentren an der Oberfläche

In den 30er Jahren zeigten schon *Verdanski* und *Polling*, dass die Oberfläche von Festkörpern saure und basische Eigenschaften besitzen. Wenn man die Brönsted-Lewis-Definition für Säuren und Basen benutzt, dann kann man als feste Säuren Körper bezeichnen, die Oberflächenprotonen abspalten oder Elektronenpaare aufnehmen, und als feste Basen Festkörper, die Akzeptoren der Protonen und Donoren der Elektronenpaare sind.

Jede reale Festkörperoberfläche ist bifunktionell, d.h. sie besitzt Lewis- und Brönsted-Zentren mit saurem und basischem Charakter.

Die Bestimmung der Oberflächenacidität von Katalysatorträgern, Katalysatoren oder Adsorbentien ist von großer Bedeutung für die Ziele der Heterogenen Katalyse und Adsorption.

Die natürlichen und synthetischen Tobermorite sind Minerale, deren Oberflächenacidität kaum erforscht ist.

Nach *Hagen* kann man als Lewis-saure Zentren Stellen mit Koordinationslücke (M^{n+} -Ionen), und als Lewis-basische Zentren meistens die O^{2-} -Ionen auf der Festkörperoberfläche definieren ⁽⁵⁷⁾. Die Brönsted-Zentren mit saurem oder basischem Charakter entstehen bei Adsorption von Wassermolekülen oder ihren Komponenten an die entsprechenden Lewis-Zentren.

Die katalytische Wirkungsweise fester Säuren und Basen ist in ihren Grundzügen der von Säuren und Basen in homogenen flüssigen Systemen vergleichbar. So ist beispielweise die Brönsted'sche Gleichung auch für die heterogene Katalyse anwendbar. Da bei oberflächenacidinen Verbindungen keine Dissoziation wie in flüssiger Phase auftritt, gilt die Brönsted'sche Gleichung (3-2) in ihrer Spezialform für konzentrierte Säuren:

$$\lg k = \lg a + \alpha H_o \quad (3-2)$$

k = Geschwindigkeitskonstante der katalytischen Reaktion

$\alpha < 1$, Maß für den Protonentransfer

a = Konstante für bestimmte Klasse von Reaktionen

H_o = logarithmische Aciditätsfunktion nach Hammett, Maß für die Protonierung der Säure

Die Aciditätsfunktion H_o ermöglicht Aussagen über saure und basische Zentren eines Katalysators und kann durch eine Indikatormethode bestimmt werden. Nach dieser Methode kann man den saueren (basischen) Charakter der Festkörperoberfläche mit einer Reihe von Eichbasen (spezielle Indikatoren in nichtwässrigen Lösungsmitteln) messen ⁽⁵⁸⁾. Als Maß für den sauren (basischen) Charakter der Oberfläche dient die Farbänderung des adsorbierten Indikators. Unabhängig von den Prozessen, die die Indikatorfarbänderung verursachen, kann man mit der Hilfe einer klassischen Gleichung (3-3) das Säure-Base-Gleichgewicht beschreiben:



Die Dissoziationskonstante wird durch die Gleichung (3-4):

$$K_s = a_{H^+} \cdot a_{Ind^-} / a_{HInd} \quad (3-4)$$

bestimmt und ist vom pH-Wert und von der Ionenkraft der Lösung, vom Phasenzustand des analysierten Systems und von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Dabei bedeuten a_{H^+} , a_{Ind^-} , a_{HInd} die thermodynamische Aktivität des Protons sowie die basische und saure Form des Indikators.

Den pK_a -Wert kann man durch die logarithmische Form der Gleichung (3-5) für die Dissoziationskonstante darstellen:

$$pK_a^{HInd} = - \lg (a_{H^+} \cdot f_{Ind^-} / f_{HInd}) - \lg ([Ind^-] / [HInd]) \quad (3-5)$$

f_{Ind^-} und f_{HInd} sind Aktivitätskoeffizienten

Die Aciditätsfunktion nach Gleichung (3-6):

$$H_o = - \lg (a_{H^+} \cdot f_{Ind-} / f_{HInd}) = pKa^{HInd} + \lg([Ind-] / [HInd]) \quad (3-6)$$

ist also ein Maß für die Acidität der Feststoffoberfläche und ist vom Konzentrationsverhältnis der basischen und sauren Form des Indikators $[Ind-] / [HInd]$ abhängig. Dieses Konzentrationsverhältnis der beiden Indikatorformen ist spektrophotometrisch messbar. Die Gleichung $-\lg Ka = pKa$ ist also Aciditätsmaß und charakterisiert die Protonierungskraft des Indikators. Die Indikatoren sind meistens schwache Säuren oder Basen. Im Moment, wo der Indikator eine Zwischenfarbe hat, sind die Konzentrationen der sauren und der basischen Indikatorform gleich (3-7):

$$[Ind-] / [HInd] = 1 \quad (3-7)$$

Es wird angenommen, dass bei dieser Farbänderung die Aciditätsfunktion dem pKa entspricht: $H_o = pKa$.

Die meisten Festkörper haben beide Arten von aktiven Zentren an der Oberfläche. Deshalb kann man mit einer Reihe von Indikatoren mit unterschiedlichem pKa -Wert (Tabelle 3.10) leicht die relative Stärke der Säure-Base-Zentren, die sich an der Oberfläche des Porenbetons befinden, bestimmen.

Tabelle 3.10: pKa -Werte der verwendeten Indikatoren ⁽⁵⁸⁾

<i>Indikator</i>	$\lambda_{max},$ [nm]	<i>pKa</i>	<i>Indikator</i>	$\lambda_{max},$ [nm]	<i>pKa</i>
1. 2,4-Dinitroanilin	340	-4,4	8. Bromphenolblau	590	4,1
2. 4-Chlor-2-nitroanilin	330	-0,91	9. Methylrot	430	5
3. Nitroanilin	410	-0,29	10. Bromkresolpurpur	540	6,4
4. Kristallviolett	580	0,8	11. Bromthymolblau	430	7,3
5. Brilliantgrün	610	1,3	12. m-Nitrophenol	430	8,8
6. Fuchsin	540	2,1	13. Phenol	640	10,5
7. Methylorange	460	3,46	14. Indigokarmin	610	12,8

Für unbehandeltes Porenbetongranulat mit bestimmter Korngröße wurde die Oberflächenacidität durch quantitative Bestimmung der Adsorptionsstellen mit bestimmten Säuregehalten im UV- VIS-Bereich bei der Wellenlänge λ_{max} bestimmt. Der λ_{max} -Wert entspricht der maximalen Adsorption jedes Indikators. Die Menge der Adsorptionsstellen mit einem bestimmten $pKa - q_{pKa}$ wird nach der Gleichung (3-8):

$$q_{pKa} = [(C_{ind} \cdot V_{ind}) / D_o] \cdot [(D_o - D_1) / m_1 \pm (D_o - D_2) / m_2] \quad (3-8)$$

berechnet.

Darin sind C_{ind} und V_{ind} die Konzentration bzw. das Volumen der Indikatorlösung, m_1 und m_2 die Probenmengen, D_o die optische Durchlässigkeit der Ausgangsindikatorlösung, D_1 die optische Durchlässigkeit nach dem Adsorptionsprozess und D_2 die optische Durchlässigkeit einer Lösung, die eine Mischung aus Indikatorlösung und dekantierter Probenlösung ist.

Die Ergebnisse für die Verteilung der oberflächenaktiven Zentren q_{pKa} in mg-Äquiv/g sind als Funktion von pKa für Porenbetonproben in Abbildungen 3.6-3.8 und Tabelle 12.2 (Anhang) präsentiert. Für die Porenbetonprobe mit der Korngröße 0,045 mm beobachtet man fünf Peaks bei - 4,4;-0,3; 2,5; 5 und 12,8.

Die Hammet-Funktion wird als Mittelwert mit Hilfe der Gleichung (3-9):

$$H_o = (\Sigma pKa \cdot q_{pKa}) / \Sigma q_{pKa} \quad (3-9)$$

bestimmt. In diesem Fall beträgt der H_o -Wert 7,21. Diese Fraktion charakterisiert sich als überwiegend mit Brönsted-Basezentren belegt. Die Verteilung der aktiven Zentren zeigt, dass die Oberfläche dieser Fraktion basische Eigenschaften hat.

Für die Korngröße 0,355 – 0,500 mm findet man Peaks bei - 4,4; -0,3; 2,1; 4,1; 7,3; 12 und 12,8. Die basischen Brönsted-Zentren (bei 12,8) sind auch am meisten vertreten, aber auch Säurezentren mit pKa - 4,4; -0,3; 2,1; 4,1 sind gut zu beobachten. Der gesamte H_o -Wert beträgt 6,06.

Die Proben mit der Korngröße 0,500-0,710 mm gaben im Bereich 0 – 12,8 Maxima bei 2,1; 5; 7,3 8,8; 10, 5 und 12. Die gesamte Hammetacidität H_o war 4,54.

Obwohl es sich um dasselbe Mineral handelt, haben die größten Partikel im Gegensatz zu solchen mit kleiner Korngröße einen völlig anderen Oberflächencharakter. Der intensive Peak bei $pK_a = 2,1$ deutete, dass auf der Granulatoberfläche Brönsted-Säure-Zentren dominieren.

Wie die meisten Alkalisilikatmaterialien zeigte der Porenbeton, dass die einzelnen Fraktionen wegen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung verschiedene Verteilungen der aktiven Zentren haben. Die Partikel mit der Korngröße 0,045 mm haben im Vergleich zu denen mit der Korngröße 0,500-0,710 mm einen mehr basischen Charakter. Dies stimmt mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen im Kapitel 3.1.2. überein. Dort wurde bewiesen, dass die Anzahl der basischen Komponenten in der Fraktion etwas größer ist als bei Quarz, und das ist der Grund für den mehr basischen Oberflächencharakter.

Wie schon erwähnt wurde, ist die durchgeführte Indikatormethode eine gute Ergänzung zu den XRD-Untersuchungen an unterschiedlichen Partikelgrößen und eine Erweiterung der Daten zu den physiko-chemischen Eigenschaften des Materials.

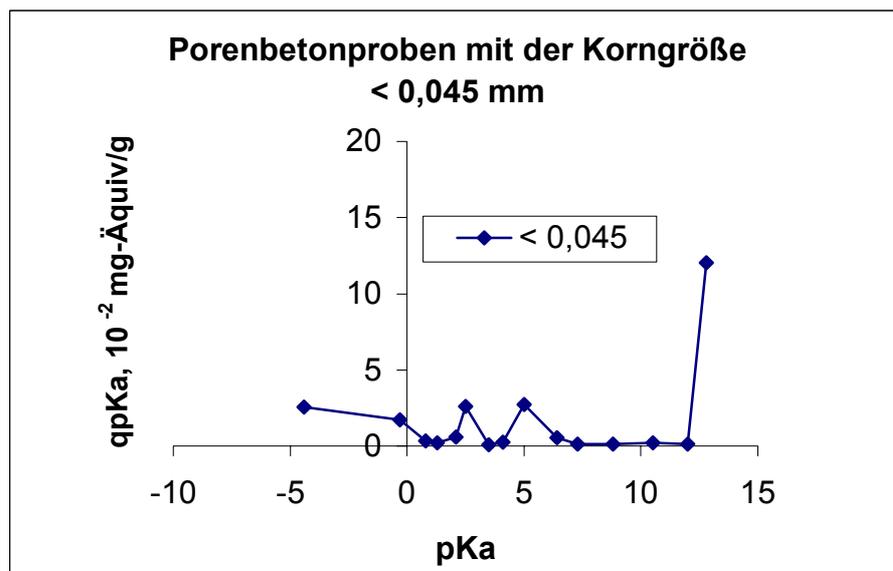


Abbildung 3.6: Verteilung der aktiven Zentren einer Porenbetonprobe mit der Korngröße <0,045 mm

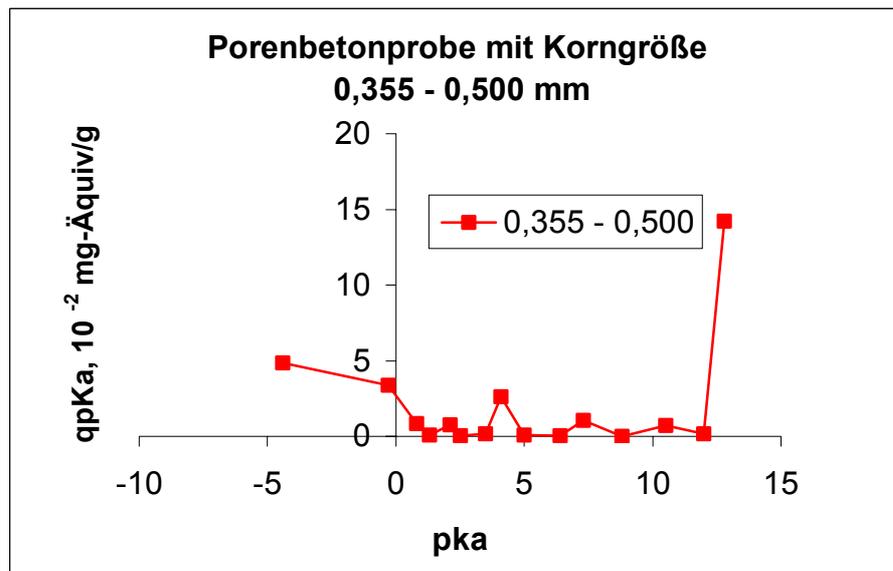


Abbildung 3.7: Verteilung der aktiven Zentren einer Porenbetonprobe mit der Korngröße 0,355-0,500 mm

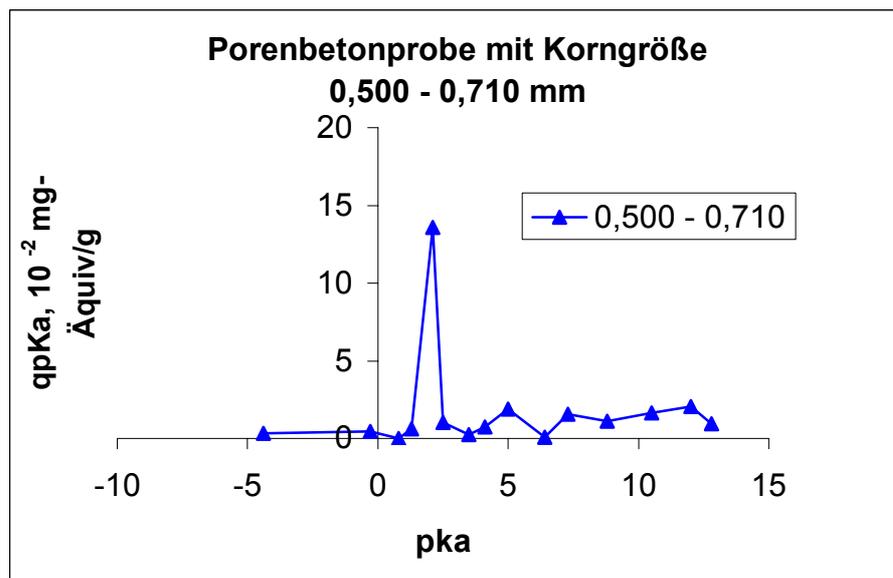
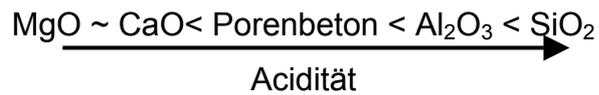


Abbildung 3.8: Verteilung der aktiven Zentren einer Porenbetonprobe mit der Korngröße 0,500-0,710 mm

Zum Vergleich seien generalisierte Ergebnisse von Al₂O₃-Trägern angeführt (Abbildung 3.9). Von Aluminiumoxid ist bekannt, dass es bei der Indikatormethode Peaks mit Maxima bei pKa -0,3; 2,1; 4,1; 7,3; 10,5 und 12,8 liefert. Auch beim Aluminiumoxid sind sowohl Lewis-Säure-Zentren als auch Brönsted-Säure-Zentren vorhanden.

Siliciumdioxid hat einen noch stärker ausgeprägten sauren Oberflächencharakter auf Grund seiner sauren Oberflächenhydroxylgruppen. Basische Oxide wie CaO und MgO besitzen im Gegenteil zu Silicium- und Aluminiumoxid Brönsted-Säure-Zentren. Deshalb gilt folgende Aciditätsreihe der Trägermaterialien:



Die Acidität nimmt in der Reihe von Erdalkalioxiden über Porenbeton zu Siliciumoxid zu.

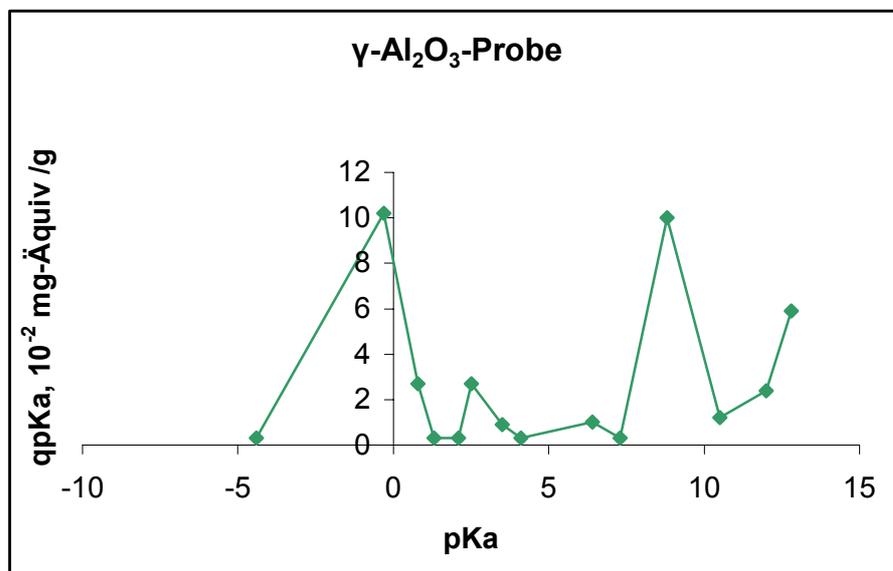


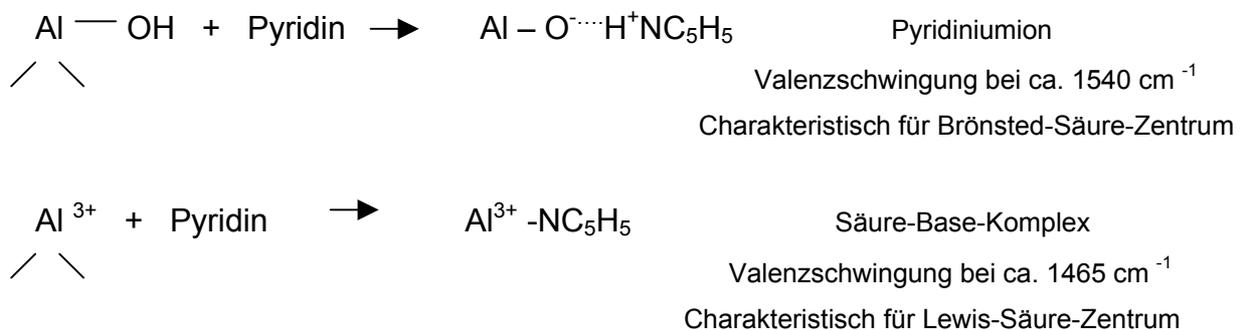
Abbildung 3.9: Verteilung der aktiven Zentren einer Al₂O₃-Probe

Zur Ermittlung der Oberflächen-Säure-Basezentren eines Materials existieren noch weitere Methoden. Durch Chemisorption von basischen Komponenten wie Pyridin und Ammoniak lassen sich beispielsweise die Brönsted- und Lewis-Zentren bestimmen. Durch Anwendung der IR-Spektroskopie ist es möglich, bei Adsorption von Pyridin an der Oberfläche von Trägermaterialien oder Katalysatoren die Brönsted- und Lewis-Säure-Zentren zu ermitteln.

Ward gelang es, in einer Messreihe von IR-spektroskopischen Untersuchungen den Unterschied zwischen einer Adsorption an einem Brönsted-Säure-Zentrum und einer Adsorption infolge elektrostatischer Kräfte für NaX- und NH₄X-Zeolithe deutlich aufzuzeigen⁽⁵⁹⁾.

Durch Auswertung der IR-Spektren von adsorbiertem Pyridin an den beiden Arten von Zeolithen konnte die Art der Adsorption festgestellt werden. Es wurde nämlich gefunden, dass ein bei etwa 1440 cm⁻¹ auftretendes Absorptionsmaximum durch die Pyridin-Kation-Wechselwirkung verursacht ist, während das bei 1545 cm⁻¹ beobachtete Absorptionsmaximum durch die Pyridin-Proton-Wechselwirkung hervorgerufen wird.

IR-Untersuchungen an Al₂O₃ zeigten, dass an Brönsted-Zentren Pyridin in Form eines Pyridiniumions über H-Brücken gebunden ist, während an Lewis-Zentren die Adsorption über eine koordinative Säure-Base-Wechselwirkung erfolgt⁽⁵⁷⁾:



Analog den obigen Beispielen wurde auch am Porenbetongranulat eine Bestimmung der aktiven Zentren durch IR-spektroskopische Charakterisierung des chemisorbierten Pyridins durchgeführt (s. Spektren in der Abbildung 12.6 Anhang). Die Ergebnisse der IR-Spektren bei Pyridinadsorption an Porenbetonoberflächen sind in der Tabelle 3.11 aufgeführt.

Tabelle 3.11: IR-Spektren bei Pyridinadsorbtion (KBr-Preßlinge)

<i>Probe Nr.</i>	<i>IR-Banden, [cm⁻¹]</i>	<i>Intensität</i>
1. Porenbeton	451	vs
	675	w
	970	vs, br
	1447	w
	1634	w
	2850	vw
	2924	vw
	3426	s
2. Porenbeton Korngröße 355-500 mit 9 ml Pyridin	451	vs
	675	w
	970	vs, br
	1447	w
	1634	w
	2850	vw
	3426	s
	3. Porenbeton Korngröße 500-710	453
674		w
974		vs, br
1451		w, sharp
1489		w, sharp
1636		w
2850,2920		vs
3469		m

An Porenbetongranulat mit kleineren Korngrößen wurden zuerst Mischungen von 2 ml Pyridin in 50 ml Wasser und von 10 ml Pyridin in 50 ml Wasser adsorbiert.

In beiden Fällen beobachtete man eine deutliche Verstärkung des Absorptionsmaximums bei ca. 1600 cm⁻¹, weil Wasser an der Oberfläche molekular adsorbiert wird. Die Intensität der breiten, für Porenbeton charakteristischen Bande im Bereich von 1400 bis 1500 cm⁻¹ steigt auch. Im ersten Fall kann man aber keinen charakteristischen Peak eines Pyridinkomplexes bestimmen. Im Gegenteil, bei einer Konzentration von Pyridin von 10 ml im Ausgangsgemisch konnte man schon ein sehr schwaches Signal bei ca. 1457 cm⁻¹ erkennen, der einem Lewis-Säure-Zentrum entspricht.

Durch diese Methode wurden auch die Spektren von zwei weiteren Fraktionen ermittelt. Beim Material mit der Partikelgröße 0,355-0,500 mm wurde ein Peak bei 1446 entdeckt, der einem Säure-Base-Komplex des Pyridins an ein Lewis-Säure-Zentrum entspricht.

Bei der Teilchengröße 0,500-0,710 mm tauchen schon zwei Absorptionsmaxima auf. Das eine ist bei 1451 cm^{-1} , wo sich das Pyridin an einem Lewis-Säure-Zentrum über eine Säure-Base-Wechselwirkung adsorbiert. Das zweite bei 1489 cm^{-1} zeigt ein Pyridiniumion an einem Brönsted-Säure-Zentrum.

Durch Adsorption von Tetramethylammoniumhydroxid, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH}$, auf unbehandeltem und getrocknetem Porenbetonproben konnten auch die beiden Arten von funktionalen Zentren unterschieden werden. Die charakteristische Bande der Gemische von $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ auf getrocknetem Porenbetongranulat treten bei 1420 cm^{-1} (s); 1480 cm^{-1} (sharp) auf.

Es wurden folgenden Bande gefunden:

IR (KBr): $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH}$ auf unbehandeltem Porenbetongranulat: 450 cm^{-1} (vs); 620 cm^{-1} (w); 670 cm^{-1} (w); 870 cm^{-1} (Schulter zu 970 cm^{-1}); 970 cm^{-1} (vs, br); 1100 cm^{-1} (Schulter zu 970 cm^{-1}); $1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ (m); 1480 cm^{-1} (s sharp); 1630 cm^{-1} (w); 2780 cm^{-1} (vw); 3000 cm^{-1} (w sharp); 3400 cm^{-1} (m).

IR (KBr): $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH}$ getrocknetem Porenbetongranulat: 450 cm^{-1} (vs); 620 cm^{-1} (w); 670 cm^{-1} (w); 870 cm^{-1} (Schulter zu 970 cm^{-1}); 970 cm^{-1} (vs, br); 1100 cm^{-1} (Schulter zu 970 cm^{-1}); 1420 cm^{-1} (s); 1480 cm^{-1} (sharp); 1600 cm^{-1} (sharp); 1630 cm^{-1} (sharp); 2780 cm^{-1} (vw); 3000 cm^{-1} (w sharp); 3400 cm^{-1} (m).

3.1.6 Untersuchung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET-Analyse) von Porenbetonproben

Als eine physikalische Charakteristik des Porenbetonträgers lässt sich die spezifische Oberfläche mit Hilfe der BET-Methode bestimmen. Dabei wird das Volumen des Stickstoffgases gemessen, das einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche entspricht, und aus den Ergebnissen wird die Gesamtoberfläche (äußere und innere) berechnet. Interessant war die Frage, wie sich die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Calcinationstemperatur und der Calcinationszeit verändert. Die experimentellen Daten für Porenbeton wurden mit solchen für kommerziell hergestellte Silikagel-Träger verglichen. Das Tempern von Porenbetonproben (für eine breite Korngröße 0,315-1,4 mm) führte bis 600 °C zuerst zu einer Vergrößerung der Oberfläche und dann ab 600 °C zu einer steilen Oberflächenschrumpfung. Die Ergebnisse der BET-Messungen für die spezifische Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

Die Vergrößerung der Oberfläche bei Temperaturen unterhalb von 600 °C ist mit Abgabe des koordinativ gebundenen Wassers im Kristallgitter zu erklären. Oberhalb von 600 °C treten wahrscheinlich strukturelle Veränderungen auf.

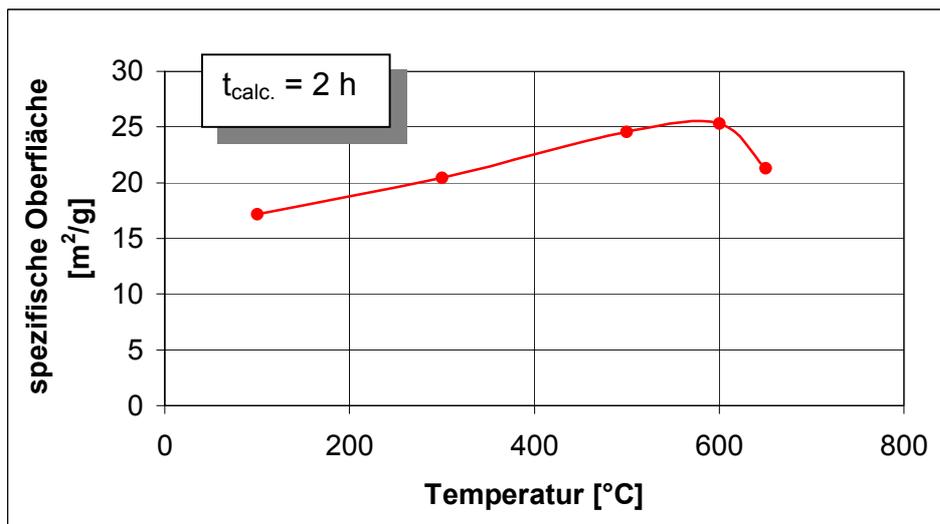


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Calcinationstemperatur

Im Gegensatz dazu bleibt nach Literaturangaben (Abbildung 3.11) die spezifische Oberfläche von SiO_2 bei Temperaturen von 800-900 °C unverändert, und eine Abnahme ist erst oberhalb von 1000 °C zu erkennen. ZrO_2 zeigt eine steile Verringerung der Oberflächen schon ab 200 °C.

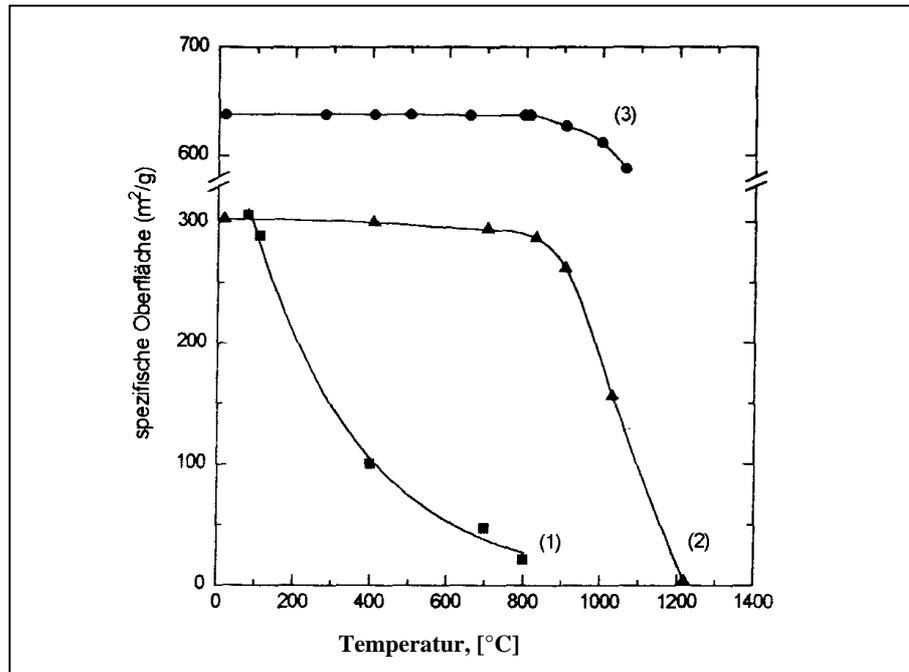


Abbildung 3.11: Spezifische Oberfläche von (1) ZrO_2 , (2) SiO_2 (Aerosil von Degussa), (3) SiO_2 (7733 von Merck); Angaben nach *Naumann*⁽⁶⁰⁾

Weitere Messungen zeigten, dass die Größe der Mineraloberfläche auch abhängig von der Calcinationszeit ist. Abbildung 3.12 zeigt die experimentellen Daten für diese Abhängigkeit.

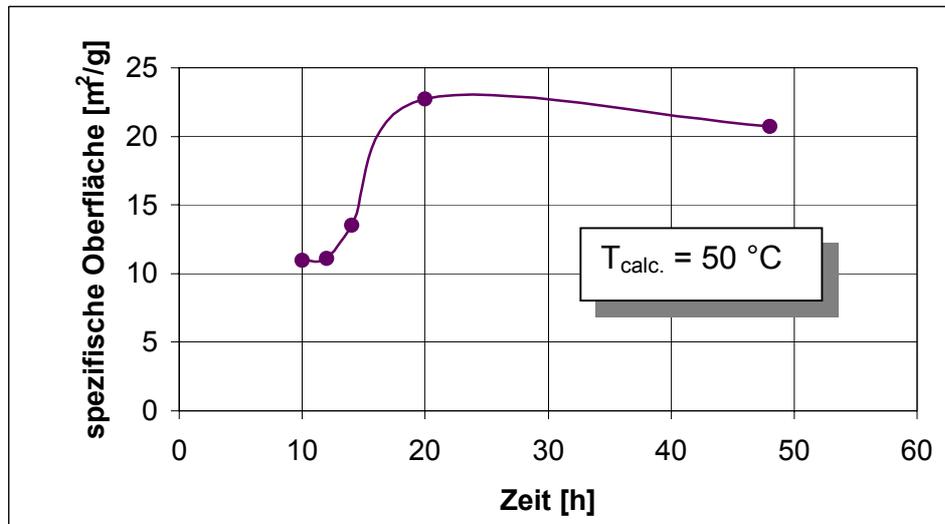


Abbildung 3.12: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Calcinationszeit

Bei Calcination über 10 Stunden bei einer Temperatur von 50 °C ist kaum eine Veränderung der spezifischen Oberfläche zu beobachten; bei 10 bis 20 Stunden erhöht sie sich steil, und bei über 20 bis 50 Stunden nimmt sie langsam ab. Diese Oberflächenverringern in Abhängigkeit von der Calcinationszeit ist mit einer kinetisch bedingten Umwandlung des Materials erklärbar.

3.1.6 Messungen zur Bestimmung der Dichte

Wichtige physikalische Kenngrößen eines Trägers sind die Dichte und die Porosität. Die Dichtemessungen an unterschiedlichen Fraktionen (< 45 µm, 45-200 µm, 200-315 µm und 315-630 µm) wurden mit der Hilfe eines Helium-Pyknometer durchgeführt und sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst.

Tabelle 3.12: Angaben zur Dichtebestimmung

Korngröße:	ρ (g/cm³)
< 0,045 mm	2,20
0,045-0,200 mm	2,13
0,200-0,300 mm	2,30
0,315-0,630 mm	2,10

Die Porosität des Materials wurde mittels Quecksilberporosimetrie untersucht ^(61, 62).
Abbildung 3.13 illustriert die Porenradienverteilung einer Porenbetonprobe.

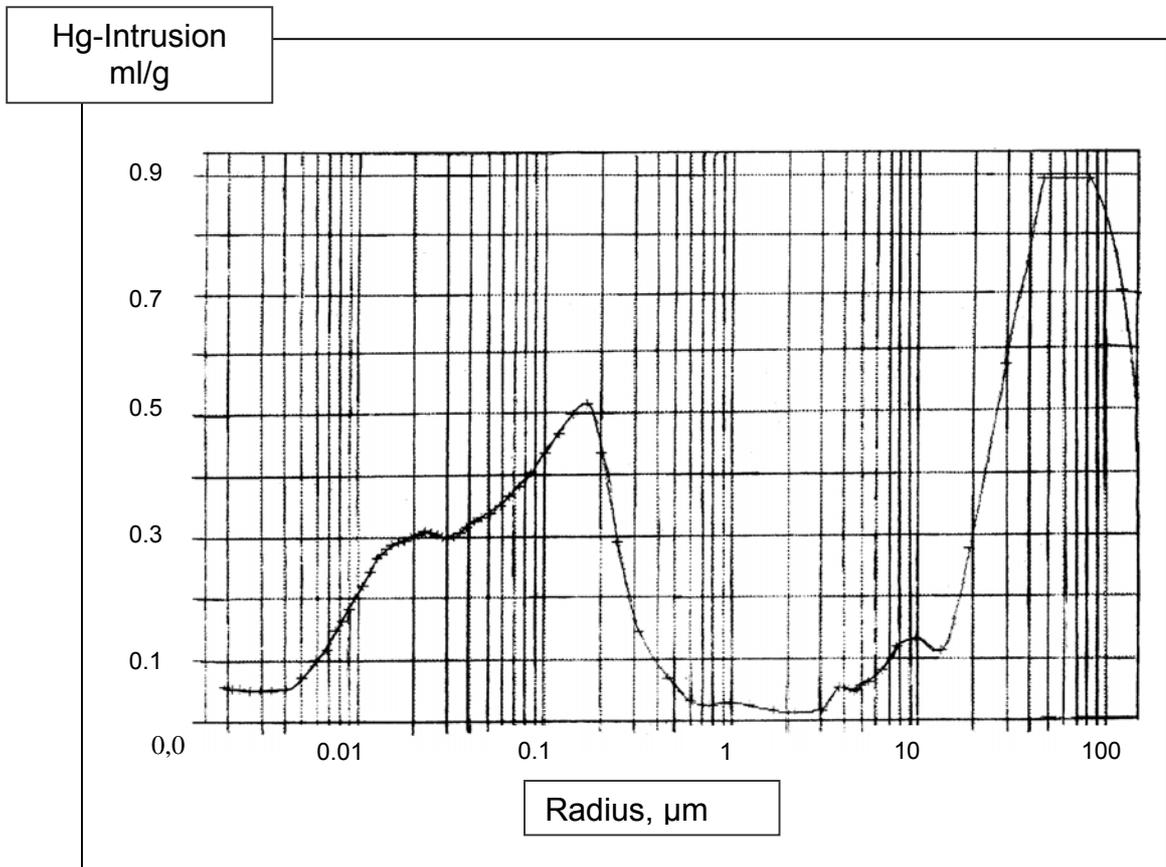


Abbildung 3.13: Quecksilberporosimetrische Untersuchung von Porenbetonmaterial

Die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie für eine unzerkleinerte Porenbetonprobe (Porenbetonstein) ermitteln folgenden Daten:

Porenvolumen der Probe = 1.3767 cm^3 ; spezifische Porenoberfläche = $53,593 \text{ m}^2/\text{g}$;
mittlerer (Volumenbezogenen) Porenradius = $17,0773 \text{ µm}$; mittlerer
(Flächenbezogenen) Porenradius = $0,0514 \text{ µm}$ und wurde festgestellt; scheinbare
Dichte = $0,5818 \text{ g/cm}^3$; Feststoffdichte = $2,9229 \text{ g/cm}^3$; Porosität = $80,09 \%$.

Die im Porenbeton auftretenden Poren nach IUPAC ⁽⁶²⁾ sind unterteilt in:

- Mesoporen: Durchmesser $0,01\text{-}0,05 \text{ µm}$ und $0,05\text{-}1 \text{ µm}$, Anteil- $0,09 \%$
- Makroporen: Durchmesser $> 1 \text{ µm}$, Anteil- $99,91 \%$

3.1.7 Untersuchung der Fähigkeit des Porenbetonmaterials Metallionen aufzunehmen und auszutauschen

In der Literatur wurde durch einige Forschungsstudien bekannt, dass synthetische Tobermorite sowohl zum Ionenaustausch fähig sind, als auch Metallionen im Gitter aufnehmen können.

Nach den Ergebnissen von *El-Korashy* zeigten die synthetischen 11,3 Å-Tobermorite die Fähigkeit, Ca^{2+} gegen Metall(M^+)-Kationen ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$) aus ihren Hydroxiden auszutauschen und aufzunehmen ⁽³⁹⁾. Dabei zeigte sich, dass die Reaktivität stark vom pH-Wert und von der Kationenfeldstärke, hingegend weniger vom Ionenradius des verwendeten Alkalimetalls abhängt. *Stade*⁽³⁹⁾ fand, dass die Aufnahme von Metallhydroxiden vermutlich durch eine Reaktion des Hydroxids mit den SiOH-Gruppen an der Oberfläche der Zwischenschicht erfolgt. Durch Hydrolyse der Si-O-Si-Bindungen wurde der Kationenaustauschprozess erleichtert. Mit höheren Konzentrationen des Alkalimetallhydroxids würde der $\text{M}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ -Austauschprozess innerhalb der Zwischenlage in einem kleineren Umfang stattfinden.

Es ist zu erwarten, dass das Porenbetongranulat auch seine Alkali- und Erdalkaliionen in wässriger Lösung freisetzen und gegen andere Metallkationen austauschen bzw. diese aufnehmen kann. Um diese Möglichkeit zu beweisen, wurden Granulatproben in Wasser 24 Stunden geschüttelt. Danach wurde die wässrige Lösung dekantiert und durch atomabsorptionsspektroskopische Untersuchung die Art und die Konzentration der dissoziierten Ionen bestimmt. Der Porenbeton wurde getrocknet und IR-spektroskopisch und röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht.

In der wässrigen Lösung nach 24 Stunden wurden Ca, Na, K und Al qualitativ nachgewiesen. In der Tabelle 3.13 sind die Ergebnisse der AAS-Analyse für die dissoziierten Kationen dargestellt.

Tabelle 3.13: Konzentration der dissoziierten Kationen bei einem System aus 2g Porenbeton in 100 ml H₂O nach 24 h

N_r	$Al \text{ mol/l}$ 10^{-6}	$K \text{ mol/l}$ 10^{-6}	$Na \text{ mol/l}$ 10^{-3}	$Ca \text{ mol/l}$ 10^{-3}
1.	4,79	0,307	1,02	3,35
2.	1,05	0,422	3,85	2,90
3.	9,02	0,465	1,21	4,03
4.	9,32	0,376	1,03	3,6
5.	3,74	0,417	0,97	3,0

In der Abbildung 3.14 ist der Mittelwert der Konzentration der dissoziierten Kationen dargestellt. Aus den folgenden Daten ist es zu ersehen, dass hauptsächlich Ca²⁺- und Na⁺- Kationen freigesetzt werden.

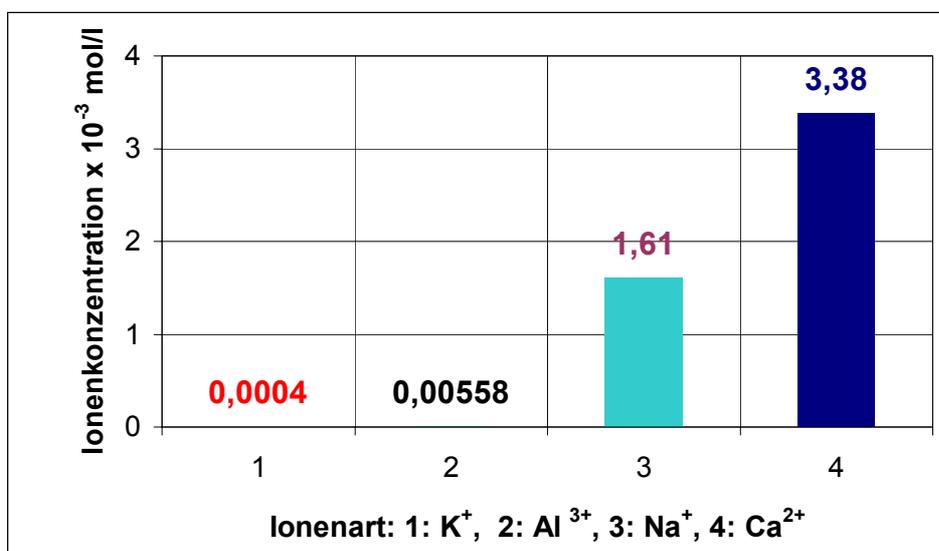


Abbildung 3.14: Ionendissoziation aus Porenbeton in wässriger Lösung des Porenbetons

Die Pulverdiffraktogramme der behandelten Porenbetonproben unterscheiden sich kaum von denen des unbehandelten Materials (Abbildung 3.15). Auf Grund der Kationdissoziation wurde beobachtet, dass nur die Größe der Kristalle abnimmt.

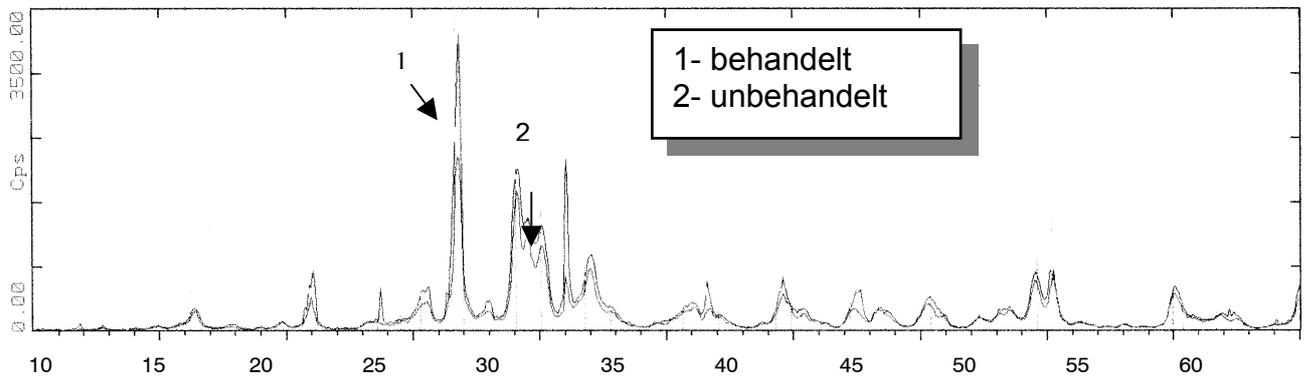


Abbildung 3.15: Röntgenpulverdiffraktogramme der behandelten und unbehandelten Porenbetonproben

IR-spektroskopische Messungen wurden im mittleren und nahen Infrarotbereich an KBr-Preßlingen durchgeführt. Es sind alle charakteristischen Banden im mittleren Infrarotbereich ($450, 670, 780, 870, 970, 1400-1500, 1630, 3400 \text{ cm}^{-1}$, Abbildung 11.7 Anhang) und im Nahinfrarotbereich (4500 und 5200 cm^{-1}) wie beim unbehandelten Porenbeton zu erkennen. Interessant ist die Tatsache, dass die Intensitäten der Banden bei $1430, 3500$ und 4500 cm^{-1} im Vergleich zum unbehandelten Porenbeton ansteigen. Dies ist mit dem vom Porenbetonmaterial aufgenommenen Wasser zu erklären. Diese zusätzliche Wasseraufnahme ist durch eine Koordination mit den SiO_4 -Tetraedern möglich. Die Aufspaltung der Bande zwischen $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ in zwei neue bei 1450 und 1480 cm^{-1} und die intensivere Bande bei 4500 cm^{-1} unterstützt die im Kapitel 3.1.4 diskutierte Vermutung, dass die Deformationsschwingung δSiOH tatsächlich zwischen $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ erscheint.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Darstellung von Chromocen-Porenbetonkatalysatoren vorgenommen. Deshalb war es auch interessant zu untersuchen, wie der Porenbeton mit Metallsalzlösungen reagiert. Auf Grund der Luftempfindlichkeit des Chromocens und der damit verbundenen Schwierigkeit bei der Versuchsdurchführung und danach bei der Untersuchung der Gemische wurde als stabilere Chromverbindung Kaliumchromsulfat ausgewählt. Mit einer Reihe von wässrigen Kaliumchromsulfatlösungen unterschiedlicher Konzentration wurde also die Fähigkeit

des Porenbetongranulats Metallkationen zu integrieren bzw. seine Alkaliionen gegen anderen auszutauschen, untersucht.

In der Tabelle 3.14 sind die Konzentrationen der Chrom-, Aluminium-, Natrium-, und Calciumionen nach der Reaktion mit Porenbeton dargestellt.

Tabelle 3.14: Konzentration der Metallkationen des Porenbetons nach einer Reaktion mit Kaliumchromsulfat

<i>Molarkonz der $KCr(SO_4)_2$-Lsg, $\cdot 10^{-3}$ /mol/l]</i>	<i>Ausgangskonz. Cr, [mg-Äquiv./l]</i>	<i>Metallkonzentration nach der Reaktion mit Porenbeton, [mg-Äquiv./l], nach 24 h</i>			
		<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>
1	26	0,0097	0,0598	91	207
2	104	0,0129	0,0043	130	251,5
4	280	0,0167	0,0450	102	274,5
6	312	0,0333	0,0032	85	280
8	416	0,0373	0,0710	102	300
10	520	0,0219	0,0200	98,7	240
12	624	0,0400	0,0430	159	203
16	832	0,0482	0,0450	100	234,5
20	1040	0,1936	0,0860	133	223

Die Reaktion des Porenbetonmaterials mit dem Kaliumchromsulfat in einer wässrigen Lösung führte sowohl zur Minderung der Chromkonzentration als auch zu Freisetzung von Ca-, Na- und Al-Ionen und Bildung von Calciumsulfat. Mit der Verwendung des Kaliumchromsulfats war es möglich, die Kaliumkonzentration konstant zu halten.

Es ist aus den Ergebnissen zu ersehen, dass mit der Erhöhung der Ausgangskonzentration des Chroms die Summe der mg-Äquiv./l freigesetzten Metallionen und Ca^{2+} in Form von Calciumsulfat im wesentlichen niedriger ist als die gesamte Menge der von der Porenbetonphase aufgenommenen Cr-Ionen. Dies entspricht nicht einem äquivalenten Ionenaustausch des Chroms mit dem Metall-

kationen des Materials, sondern gleichzeitig einem Ionenaustausch und einer Integration des Chroms im Mineralgitter. Mit der Erhöhung der Chromkonzentration in der Ausgangslösung wurde der Ionenaustausch erschwert. Im Gegensatz dazu wurde die Aufnahme von Chromionen bevorzugt.

Tabelle 3.15: Berechnete Werte für Cr in der Festphase im Vergleich zu den freigesetzten Ca^{2+} (+Ca in Form von CaSO_4)-, Na- und Al-Ionen

Molarkonz der $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$-Lsg, $\cdot 10^{-3}$ [mol/l]	Aufgenommene Menge Cr in der Festphase, [mg-Äquiv./g]	$\Sigma \text{Ca} + \text{Na} + \text{Al} + \text{Ca}$ (in Form von CaSO_4)
1	25,9904	300,8700
2	103,9871	358,3143
4	279,9833	381,6850
6	311,9667	371,4132
8	415,9627	410,4910
10	519,9781	350,7500
12	623,9600	370,0630
16	831,9518	396,7050
20	1039,8064	430,2710

Ähnliche Ergebnisse wurden auch von *El-Korashy et al.* für Reaktionen des synthetischen 11,3 Å Tobermorits mit Metallhydroxiden nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden erhalten.

Mit Hilfe der XRD-Analyse wurden die Änderungen in der Kristallstruktur untersucht. Die XRD-Spektren zeigten, dass nach der Reaktion des Tobermorits mit dem Kaliumchromsulfat neue Reflexe vorhanden sind. Diese Strukturänderungen sind mit der Freigabe von Calcium-, Kalium- und Natriumionen und mit einem Austauschprozess dieser Metallionen mit den Chromionen aus der Lösung und mit einer Aufnahme der Chromionen in das Gitter verbunden. Die neuen scharfen Reflexe sind den gebildeten Cr-Silikat-Einheiten zuzuordnen (Abbildung 3.16).

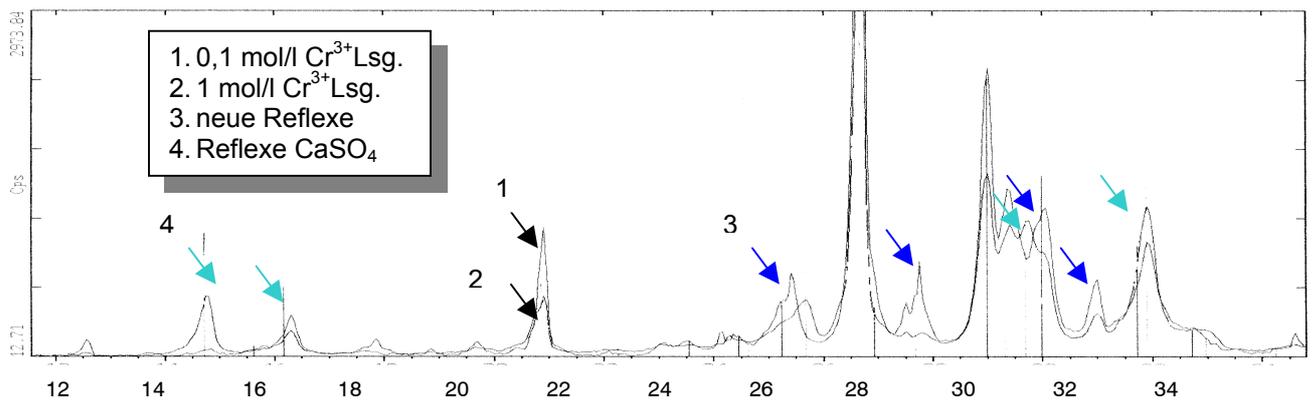


Abbildung 3.16: Pulverdiffraktogramme der mit Kaliumchromsulfatlösung behandelten Porenbetonproben

Nach *El-Korashy et al.* und *Tsuji et al.* ⁽⁶³⁾ erklärten die Anwesenheit dieser scharfen Signale, die den Metallsilikat-Einheiten (in ihrem Fall Lithiumsilikate) zuzuordnen waren, mit dem Ionenaustauschprozess zwischen Calciumionen aus dem Mineral und Lithiumionen und nicht mit adsorbierten Lithiumspezies an der Oberfläche. Sie nahmen an, dass teilweise Hydrolyse der Kieselsäureketten durch Angriff der OH-Gruppen an den Silanolgruppen (Silicium-OH) stattfindet. Solche teilweise Hydrolyse beschleunigt den über einen S_N^2 -Mechanismus verlaufenden $Ca^{2+} \leftrightarrow M^+$ Austauschprozess.

Eine weitere Erhöhung der Konzentration des Chroms beeinflusste die Kristallinität des Materials negativ. Es wurde festgestellt, dass die charakteristischen Reflexe für Tobermorit nicht mehr zu erkennen sind (Abbildung 3.17).

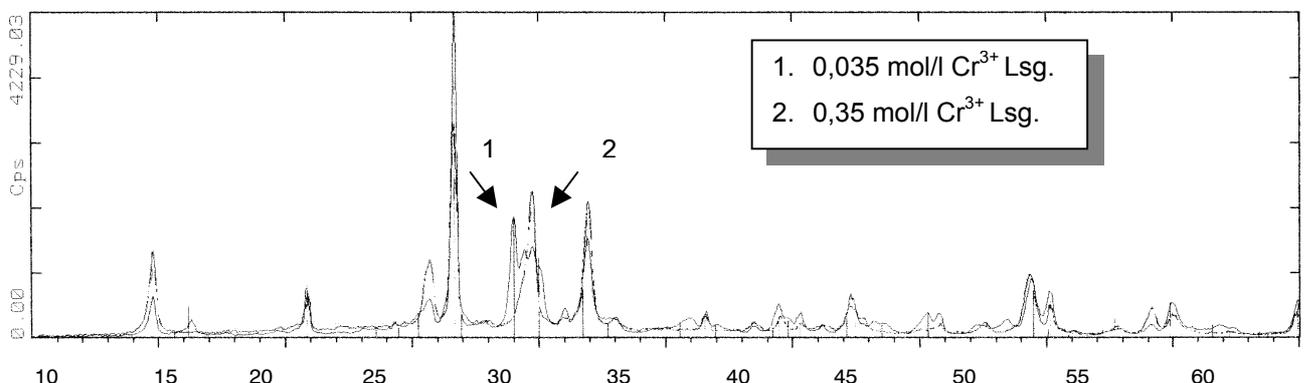


Abbildung 3.19: Pulverdiffraktogramme der mit Kaliumchromsulfatlösung behandelten Porenbetonproben

Ausblick:

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen an Porenbetonproben könnte die Fähigkeit des Porenbetons sowohl Calcium- und Alkaliionen gegen anderen Metallionen auszutauschen als auch diese Metallionen zu integrieren eine gute Voraussetzung für die Entwicklung verschiedener Modellkatalysatoren durch unterschiedliche Imprägnierungstechniken des Materials mit Metallsalzlösungen darstellen.

3.2 Mikroskopische Aufnahmen

Mit Hilfe der Rasterelektronmikroskopie war es möglich, die Form, die Morphologie und die Topographie der Porenbetonpartikel zu untersuchen. In der Abbildung 3.18 ist eine REM-Aufnahme von Porenbetonpartikeln mit der Korngröße 0,200 mm gezeigt. Die Partikel hat eine unregelmäßige Form mit vielen Ausbuchtungen.

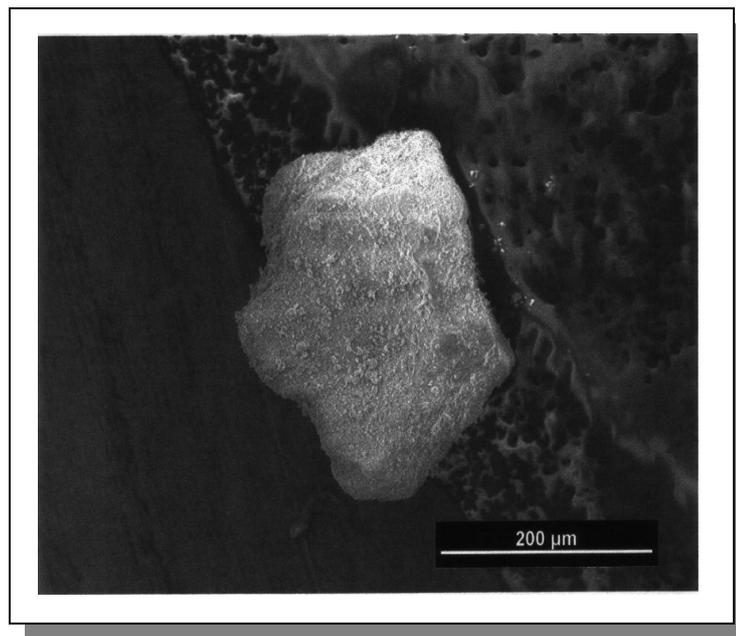


Abbildung 3.18: REM-Aufnahme einer Porenbetonpartikel mit Korngröße 0,200 mm

Mit einer weiteren Vergrößerung des Auflösungsvermögens wurde es möglich, die Partikelmorphologie der Probe zu beobachten (Abbildung 3.19). Die mikroskopischen Aufnahmen zeigten, dass die Partikel aus einzelnen Tafelchen und Blättchen mit spitzen Kanten bestehen, an denen die Adsorptions- und Katalysatorwirkstoffe eingelagert werden können. Diese Morphologie spricht für gut ausgebildete kristalline

Calciumsilikathydrat-Phasen. REM-Aufnahmen von größeren Partikeln (Korngröße 0,710-1 mm) zeigten dasselbe Morphologiebild wie bei den kleineren Korngrößen (Abbildung 3.19).

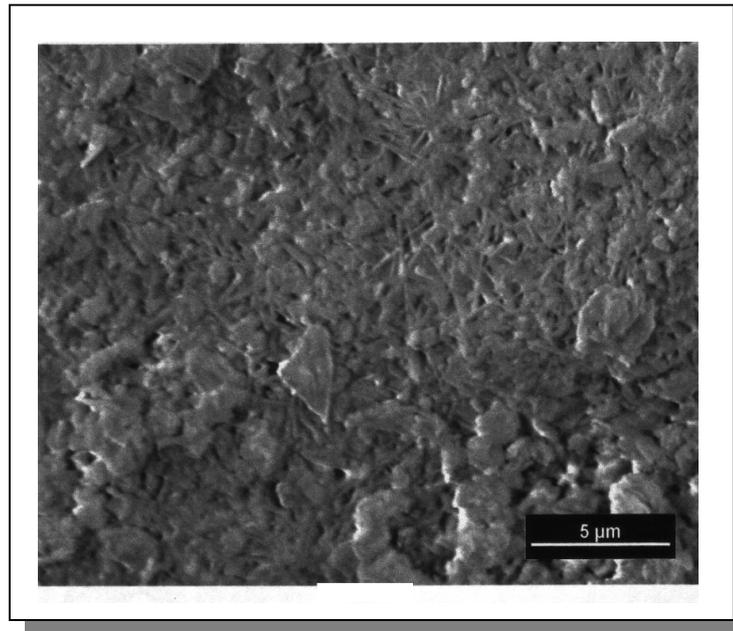


Abbildung 3.19: REM-Aufnahme der 0,200 mm Porenbetonpartikel

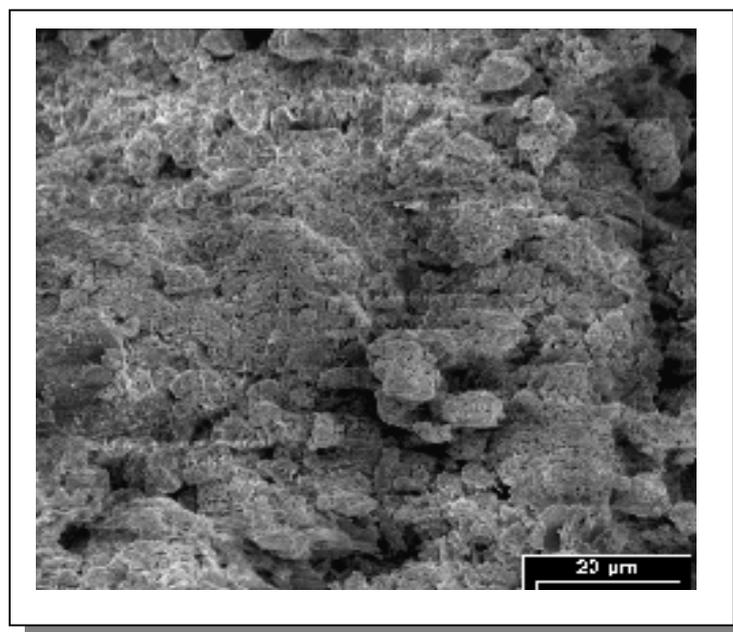


Abbildung 3.20: REM-Aufnahme einer Porenbetonpartikel
mit der Korngröße 0,710-1 mm

4 Katalysatorherstellung

Heterogene Katalysatoren werden durch vielstufige chemische und physikalische Verfahrensschritte hergestellt. Die Einhaltung bestimmter Bedingungen bei den einzelnen Stufen hat einen entscheidenden Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften. Es müssen also für die Katalysatorerzeugung genau definierte und besonders sorgfältige Verfahren angewendet werden ^(6-8, 57).

Die heterogenen Katalysatoren könnten je nach Herstellungsweise in drei Arten unterteilt werden:

- Vollkatalysatoren, die durch Fällung von zwei oder mehreren wässrigen Salzlösungen hergestellt werden
- Tränkkatalysatoren, die durch Tränken des Trägers (auch Tauchimprägnierung genannt) in Lösungen der aktiven Komponenten entstehen.
- Schalenkatalysatoren, die durch Kurztränken oder Sprühimprägnierung erzeugt werden

Zur Entwicklung von Katalysatoren auf der Basis der vorhandenen Porenbetonproben wurden Tränk- und Sprühtechniken angewendet.

4.1 Katalysatorherstellung durch Tauchimprägnierung

Eine häufig angewendete Herstellungsmethode für heterogene Katalysatoren ist die Tauchimprägnierung. Das Prinzip besteht aus dem Imprägnieren eines porösen Trägers mit einer Lösung oder Schmelze, die die aktiven Bestandteile enthält. Durch dieses Imprägnierungsverfahren wurden zwei Arten von Katalysatoren präpariert- Nickel- Porenbetonkatalysatoren und Kupferoxid- bzw. Nickeloxid-Porenbetonkatalysatoren.

4.1.1 Präparation von Nickel/Porenbetonkatalysatoren

Aus der Literatur ist es bekannt, dass fein verteiltes Nickel auf verschiedenen oxidischen Trägern wie SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 oder AlPO_4 durch Tauchimprägnierung präpariert werden kann und als Modellkatalysator für Hydrierungsprozesse dient ⁽⁶⁴⁻⁹²⁾.

Die Synthese von Nickel auf Porenbetonoberflächen erfolgte nach der von *Campelo et al.* vorgeschlagenen Präparation für 20% Nickel auf SiO₂, Al₂O₃ und AlPO₄⁽⁶⁴⁾. Dazu wurden Porenbetonproben kleinerer Korngrößen durch Tränken bis zur beginnenden Nässe mit einer wässrigen Nickelnitrat-Lösung behandelt.

In der Tabelle 4.1 ist die Zubereitung einer Serie von Nickel-Porenbetonkatalysatoren zusammengefasst.

Um einen Nickelgehalt von etwa 20 % in den Katalysatoren zu erreichen, wurden Nickelnitratlösungen verschiedener Konzentrationen (3,9; 4,1; 4,9; 5 mol/l) hergestellt. Die verwendete Menge Porenbeton wurde in einem Verhältnis zum Nickelgehalt in der Lösung von 1:4 gehalten. Es ist bekannt, dass basische Träger gute „Lösemittel“ für 3d-Übergangsmetallionen sind. Ein gutes Beispiel dafür ist ein MgO-getragener Nickel-Katalysator. Deshalb wurden für die Katalysatorpräparation die <0,045- und 0,045-0,200 mm-Porenbetonfraktionen bevorzugt.

Tabelle 4.1: Imprägnierungsbedingungen für Nickel-Porenbetonkatalysatoren

Träger, g (Korngröße)	Ni(NO₃)₂-Lösung, [mol/l]	Ni: Porenbeton	Ni [Mass. %]
Kat. 1.1 – 80 (0,045-0,200 mm)	3,9	1:4	13,6
Kat. 1.2 – 96 (0,045-0,200 mm)	4,1	1:4	14,23
Kat. 1.3 – 120 (0,045-0,200 mm)	4,9	1:4	14
Kat. 1.4 – 117 (0,045-0,200 mm)	5	1:4	17

Die hellgrüne Katalysatormasse wurde 12 Stunden in der Luft und dann 12 Stunden im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet, danach zerkleinert und zu einzelnen Fraktionen gesiebt. Die Reduktion der Gemische wurde in einem Glasreaktor im Formiergasstrom durchgeführt.

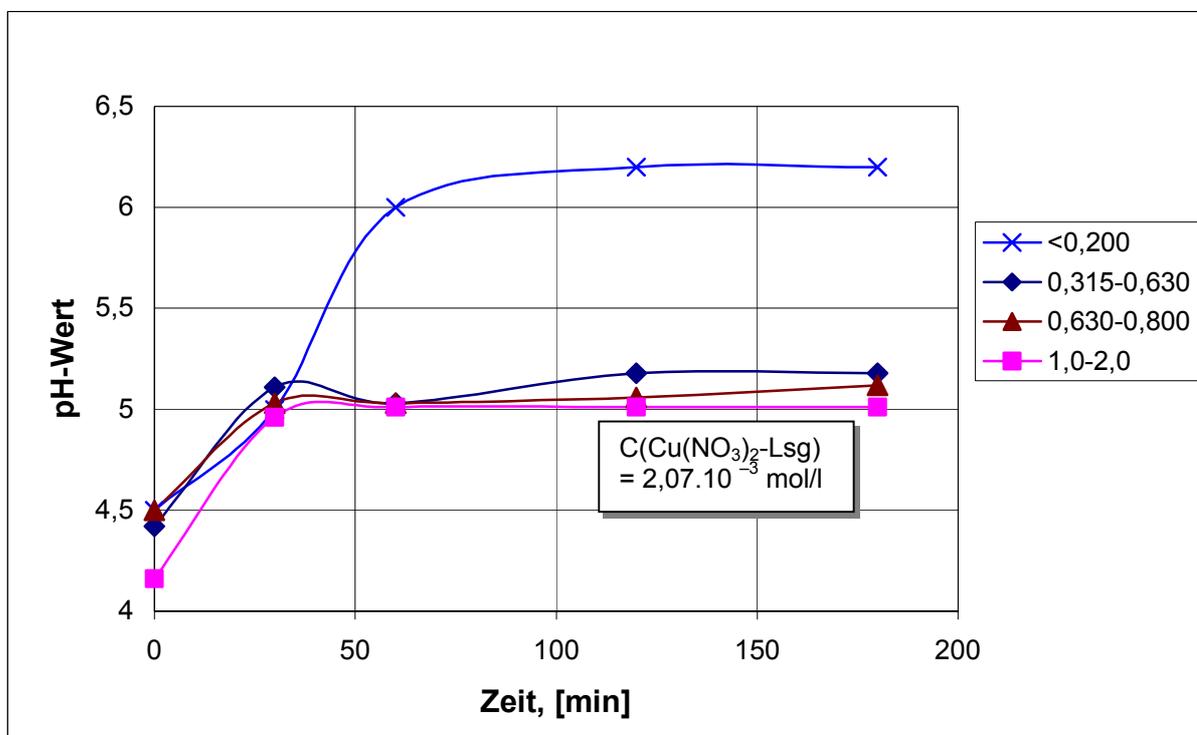
4.1.2 Präparation von Kupferoxid- und Nickeloxid-Porenbetonkatalysatoren

Kupfer- und Nickeloxid auf verschiedenen Trägern sind Beispiele für Oxidationskatalysatoren, die meistens durch Tränken des Trägers mit den Metallnitrat-

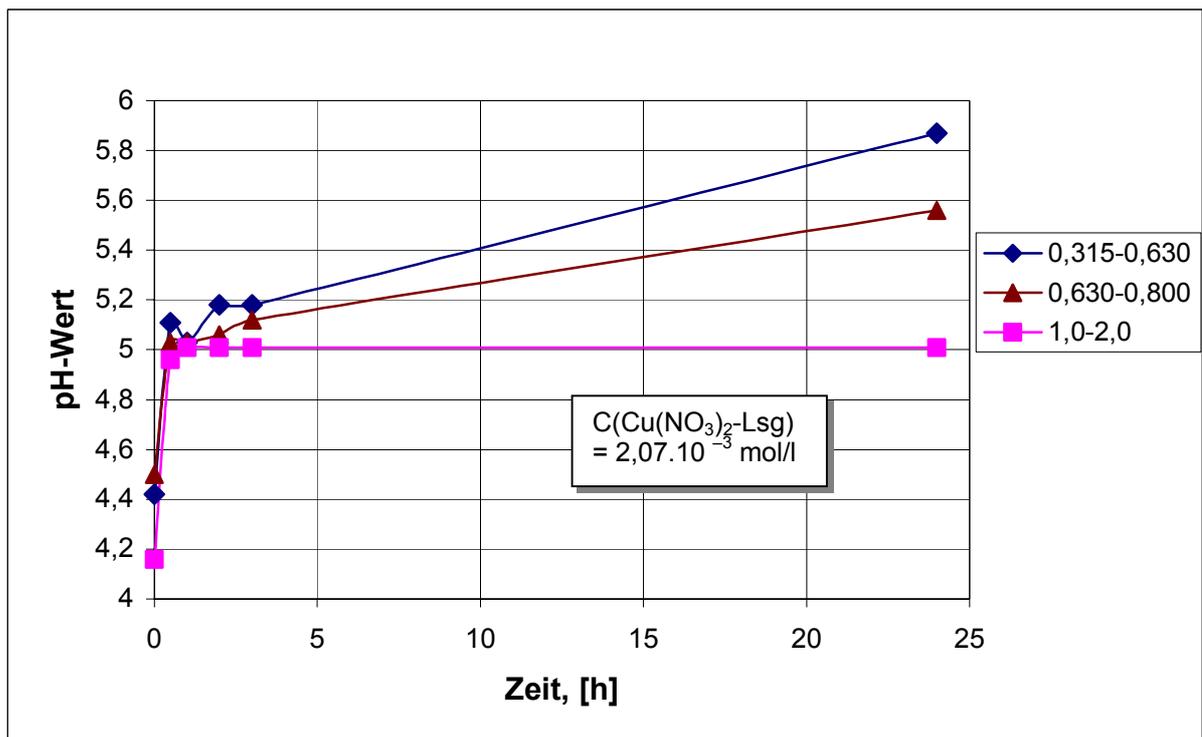
salzen und anschließende Calcination im Luftstrom hergestellt werden ⁽⁹⁴⁻¹⁰⁷⁾.

Für die Präparation von CuO- und NiO-Katalysatoren auf der Basis von Porenbetonmaterial wurde die Tauchimprägnierung mit Metallsalzlösungen aus Kupfer- und Nickelnitrat verwendet. Zuerst wurde die Dotierung in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Dazu wurde Kupfernitratlösung mit einer Konzentration von $2,07 \cdot 10^{-3}$ mol/l hergestellt. Die Porenbetonproben verschiedener Korngröße (<0,045; <0,200; 0,315-0,630; 0,630-0,800) wurden unter Rühren zu der wässrigen Kupfernitratlösung geschüttet. Die Gemische wurden mit Hilfe einer Schüttelmaschine homogenisiert. Anschließend wurde die Masse von der Lösung durch Dekantieren getrennt, und danach folgte ihre Aktivierung. Bei der Dotierung wurde auch der pH-Wert der Lösung gemessen.

Die Abbildung 4.1 zeigt die pH-Werte von Porenbeton-Kupfernitratlösungen mit einer Anfangskonzentration von $2,07 \cdot 10^{-3}$ mol/l Kupfernitratlösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.



a)



b)

Abbildung 4.1: pH-Wert der Kupfernitratlösung nach der Reaktion mit Porenbeton unterschiedlicher Korngröße in Abhängigkeit von der Zeit: a) 3 h; b) 24 h

Es wurde festgestellt, dass der pH-Wert der Lösung von der Dispersität der Partikel abhängig war. *Sigg und Stumm* haben die anorganische Spezierung von Cu^{2+} -Kationen in wässrigem Medium mit OH^- und CO_3^{2-} als Liganden in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung untersucht ⁽⁹³⁾. Im Falle von $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l-Kupferlösung resultierte die folgende Verteilung: Bis $\text{pH} = 5$ befindet sich das Kupfer als Cu^{2+} in der Konzentration $4,5 \cdot 10^{-10}$ mol/l, ab im Bereich von $\text{pH} = 5-10$ als CuCO_3 in der Konzentration $2,6 \cdot 10^{-8}$ mol/l. CuOH^+ -Spezies bilden sich bei $\text{pH} = 5-10$ in einer Konzentration von $4,5 \cdot 10^{-10}$ mol/l, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Spezies ab $\text{pH} = 5$ bis 10 mit der Konzentration $2,3 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

Laut diesen Ausführungen ändert sich der pH-Wert in unserem Fall bei der Partikelgröße $< 0,200$ mm auf Grund der freigesetzten Alkalikationen und Carbonatanionen (aus Dolomit und Kalk) mit der Zeit bis 6,2 (Abbildung 4.1a). Die gebildeten Cu-Spezies sind also nicht nur gelöste Cu^{2+} -Kationen, sondern liegen auch in Form von CuCO_3 , CuOH^+ und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vor. Das gleiche Bild wurde auch bei den Korngrößen 0,200-0,315 beobachtet.

Sogar Partikel mit der Korngröße 0,315-0,630 mm zeigten leichte Niederschlagsbildung (pH = 5,2). Erst bei der Fraktion 0,630-0,800 mm hatte die Lösung pH = 5,06 (also Cu²⁺-Spezies vorhanden) und es wurde kein Niederschlag beobachtet. Besonders stark ausgeprägt ist die Tendenz zur Kupferhydroxid- und Kupfercarbonatbildung bei kleineren Fraktionen bei Versuchen bis 24 Stunden (Abbildung 4.1b). Bei einem pH-Wert von etwa 6 sind nur wenige Cu²⁺-Kationen in der Lösung vorhanden, und das Kupfer liegt in Form der Carbonate und Hydroxide vor. Im Gegensatz dazu ist die Kupferaufnahme bei den Fraktionen 0,630-0,800 und 1-1,2 mm nicht so stark vom pH-Wert der Lösung abhängig.

Die kleineren Porenbetonpartikel (< 0,045; <0,200, 0,200-0,315 mm) lieferten also wegen ihres ausgeprägten basischen Charakters beim Mischen mit der Metallnitratlösung einen starken Niederschlag von Kupferhydroxid/Kupfercarbonat auf dem Porenbeton befand. Dies erschwerte die Adsorption auf der Trägeroberfläche und bewirkte nach der Aktivierung eine niedrige und sehr unregelmäßige Kupferoxidverteilung auf dem Porenbetongranulat.

Für die Korngrößen 0,315-0,630 und 0,630-0,800 mm wurde festgestellt, dass die höchste Metalloxidbeladung nach 3 Stunden Dotierung erreicht wurde. Für die Korngröße 0,630-0,800 mm wurde nach 3 Stunden auch ein Gleichgewicht zwischen der Sol-Festphase erreicht.

Die Ergebnisse der AAS-Analyse für CuO-Porenbeton-Katalysatoren zeigten, dass die kleineren Korngrößen bei gleicher Ausgangsmetallkonzentration einen niedrigeren Metallgehalt haben (Abbildung 4.2).

Die verschiedenen pH-Werte der Lösung und Metallgehalte sind erklärbar mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der einzelnen Porenbetonfraktionen (s. Kapitel 3.1.2).

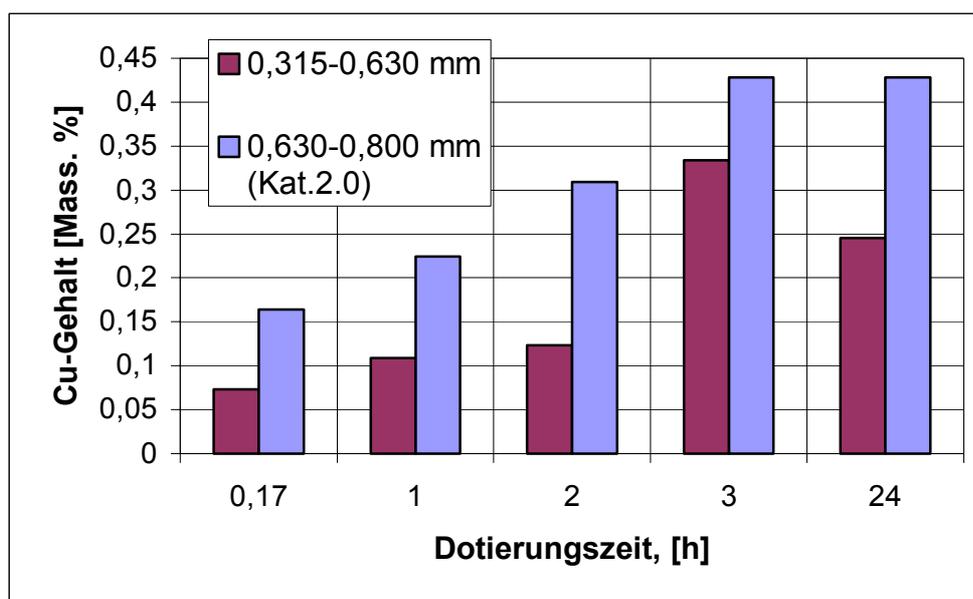


Abbildung 4.2: Kupfergehalt von durch Tauchdotierung erhaltenen CuO-Porenbetonkatalysatoren nach Aktivierung bei 500°C in Abhängigkeit von der Dotierungszeit

In der Tabelle 4.2 ist die präparative Erzeugung einer Reihe von ausgewählten Metalloxid-Tauchkatalysatoren aufgeführt.

Für den Imprägnierungsvorgang wurden zuerst Kupfernitratlösungen unterschiedlicher Konzentration vorbereitet. Unter Rühren wurde zu diesen Lösungen das Porenbetongranulat gegeben und 3 Stunden lang durch Schütteln homogenisiert. Dabei wurden Metallnitratlösungen mit Konzentrationen von 0,01 bis 1 mol/l und Granulatkorngößen im Bereich von <0.045 mm bis 1-2 mm verwendet. Um eine höhere Metalloxidbeladung auf den kleineren Partikeln zu erreichen, wurden diese Proben innerhalb von 3 Stunden zweimal mit 50 ml 0,1 M Kupfernitratlösung dotiert. Bei konstanter Anfangskonzentration der Kupfernitratlösung war der Cu-Gehalt der Katalysatoren nach Aktivierung direkt abhängig von der Anfangskonzentration der Kupfernitratlösung und der ausgewählten Porenbetonkorngöße. Erst bei einer $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration oberhalb von 0,1 mol/l blieb nach dem Dekantieren eine hellblau gefärbte Lösung zurück, die auf eine unvollständige Adsorption des vorgelegten Kupfernitrats am Porenbetonträger hinwies.

Als Vergleich ist auch ein durch Imprägnierung mit 0,1 mol/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hergestellter CuO-Katalysator (Kat. 2.4) auf der Basis von SiO_2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Imprägnierungsbedingungen für CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren

Träger, [g] (Korngröße)	$\text{Me}(\text{NO}_3)_2$-Lösung, [mol/l]	Zeit der Imprägnie- rung, [h]	Metall [Mass.%]
Serie 1 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung) :			
Kat. 2.1 – 10 (0,045-0,200 mm)	2 x 50 ml 0,1	3	4,8
Kat. 2.2 – 10 (0,200-0,315 mm)	2 x 50 ml 0,1	3	5,1
Kat. 2.3 – 10 (0,315-0,630 mm)	0,1	3	5,1
Serie 2 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung):			
Kat. 2.4 – 10 (0,355-0,500 mm)	0,1	3	4,2
Kat. 2.5 – 10 (0,500-0,710 mm)	0,1	3	5,9
Kat. 2.6 – 10 (0,710-1,0 mm)	0,1	3	6,1
Serie 3 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung):			
Kat. 2.7 – 10 (0,630–0,800 mm)	0,01	3	3,4
Kat. 2.8 – 10 (0,630-0,800 mm)	0,1	3	5,51
Kat. 2.9 – 10 (0,710-1 mm)	0,3	3	8,8
Kat. 2.10 – 50 (1-1,4 mm)	1	3	10
Serie 4 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung):			
Kat. 3.1 – 96 (0,045-0,200 mm)	4,1	12	14,23
Kat. 3.2 – 117 (0,045-0,200 mm)	5	12	17

In der Abbildung 4.3. ist die Konzentrationsabhängigkeit des Cu-Gehalts der dargestellten Katalysatoren (mittlerer Partikeldurchmesser = 0,71-1,2) von der Anfangskonzentration der Imprägnierlösung dargestellt.

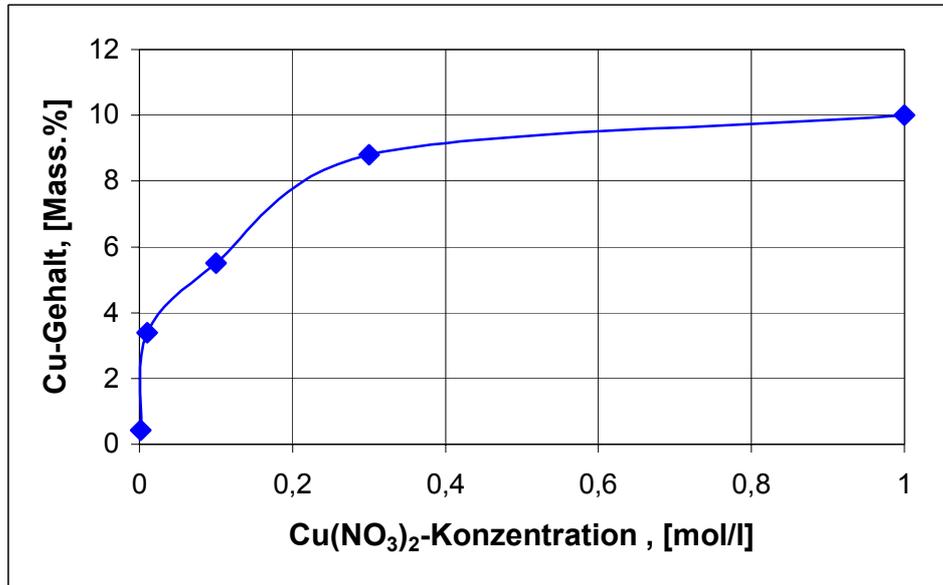
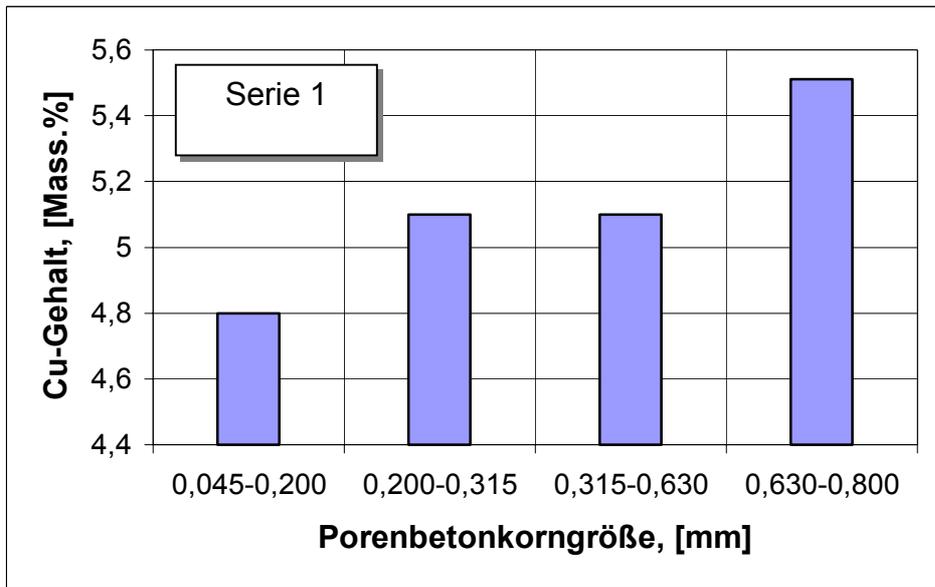
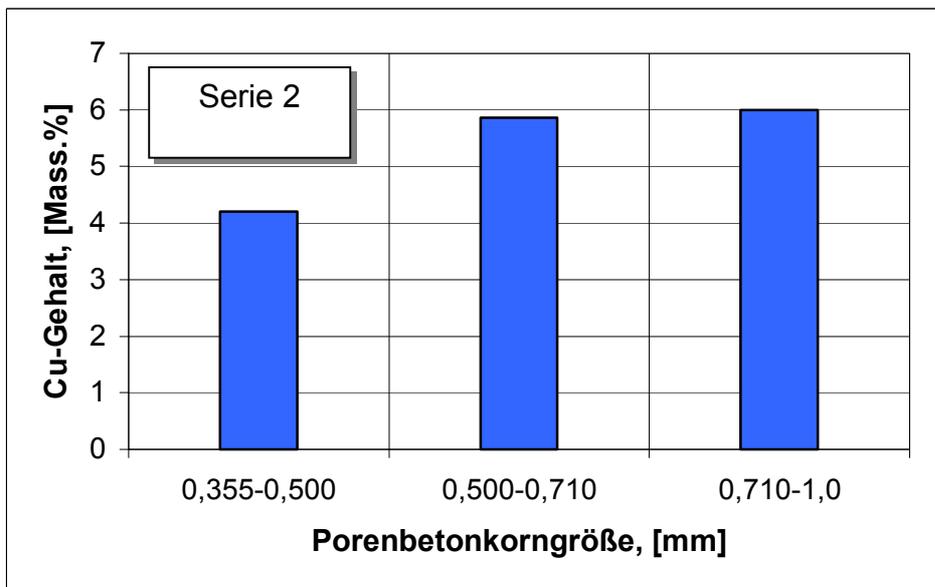


Abbildung 4.3: Konzentrationsabhängigkeit des Cu-Gehalts von erhaltenen CuO-Katalysatoren nach Aktivierung bei 500 °C, die durch Tauchdotierung des Porenbetons mit wässriger Kupfernitratlösung hergestellt wurden

Die Abbildung 4.4 illustriert die Korngrößenabhängigkeit des Cu-Gehalts aus zwei Serien von Tauchkatalysatoren.



a)



b)

Abbildung 4.4: Korngrößenabhängigkeit des Cu-Gehalts von durch Tauchdotierung mit wässrigen 0,1 mol/l Kupfernitrat- Lösung erhaltenen CuO-Katalysatoren nach Aktivierung bei 500 °C: a) Serie 1 und b) Serie 2

Die vierte Serie von Katalysatoren wurde durch die im Kapitel 4.1.1. beschriebene Tauchimprägnierung mit wässriger Nickelnitratlösung hergestellt. Für die Aktivierung durch Calcination an der Luft wurden Fraktionen <0,710 mm ausgewählt.

4.2 Katalysatorherstellung durch Sprühimprägnierung

In der vorliegenden Arbeit sollten Katalysatoren nicht nur durch Tauchimprägnierung, sondern auch durch Sprühimprägnierung in einer Wirbelschicht hergestellt werden ⁽¹⁰⁸⁻¹¹⁴⁾. Bei der Sprühimprägnierung erzielt man einen Schalentypkatalysator, während bei der Tauchimprägnierung Tränktypkatalysatoren entstehen. Beide Katalysatortypen unterscheiden sich hauptsächlich durch den Zugang zur Porenstruktur, die beim Sprühtyp weitgehend abgegrenzt ist. Damit wird die Rolle der Porendiffusion im katalytischen Prozess reduziert. Im Gegensatz dazu ist bei den getränkten Katalysatoren die innere Oberfläche maßgebend, die aber über die Porendiffusion für die Reaktanden zugänglich ist.

Wie schon beschrieben wurde, wurden Porenbetonproben unterschiedlicher Korngröße mit anorganischen Metallsalzen (Kupferniträt und Nickelniträt) imprägniert und daraus zwei Arten von Modellkatalysatoren auf Porenbetonbasis CuO/Porenbeton und NiO/Porenbeton, hergestellt. Zu diesem Zweck wurden Lösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet, mit denen bei unterschiedlicher Korngröße ein Imprägnierungsvorgang durchgeführt wurde. Die Sprühimprägnierung in der Wirbelschicht wurde also als zweite industriell bedeutende Herstellungsmethode angewendet und mit den Ergebnissen der klassischen Tauchimprägnierung verglichen. Bei der Sprühimprägnierung in der Wirbelschicht werden die Teilchen des Trägers (Porenbetongranulat) mit Luft fluidisiert und gleichzeitig mit Tropfen einer versprühten Flüssigkeit (Kupferniträt- und Nickelnitratlösung) in Kontakt gebracht. Beim Auftreffen der Tropfen auf die Partikeloberfläche setzt die Verteilung der Sprühflüssigkeit durch das Zusammenwirken von Spreiten, kapillarem Einsaugen und Verdunsten ein. Die Geschwindigkeit dieser drei Vorgänge bestimmt den Typ der Feststoffablagerung. Als Resultat erhält man eine ziemlich gleichmäßige Beschichtung der Teilchenoberfläche mit der gewünschten Salzlösung. Da dieser Vorgang in einer Wirbelschicht abläuft, hängt er von den hydrodynamischen Bedingungen im Wirbelschichtapparat ab.

Die Versuche wurden in einer getesteten Pilotanlage (Abbildung 4.5) durchgeführt, wobei die Versuchsbedingungen dem Fluidisierungsverhalten der Porenbetonteilchen angepasst wurden.

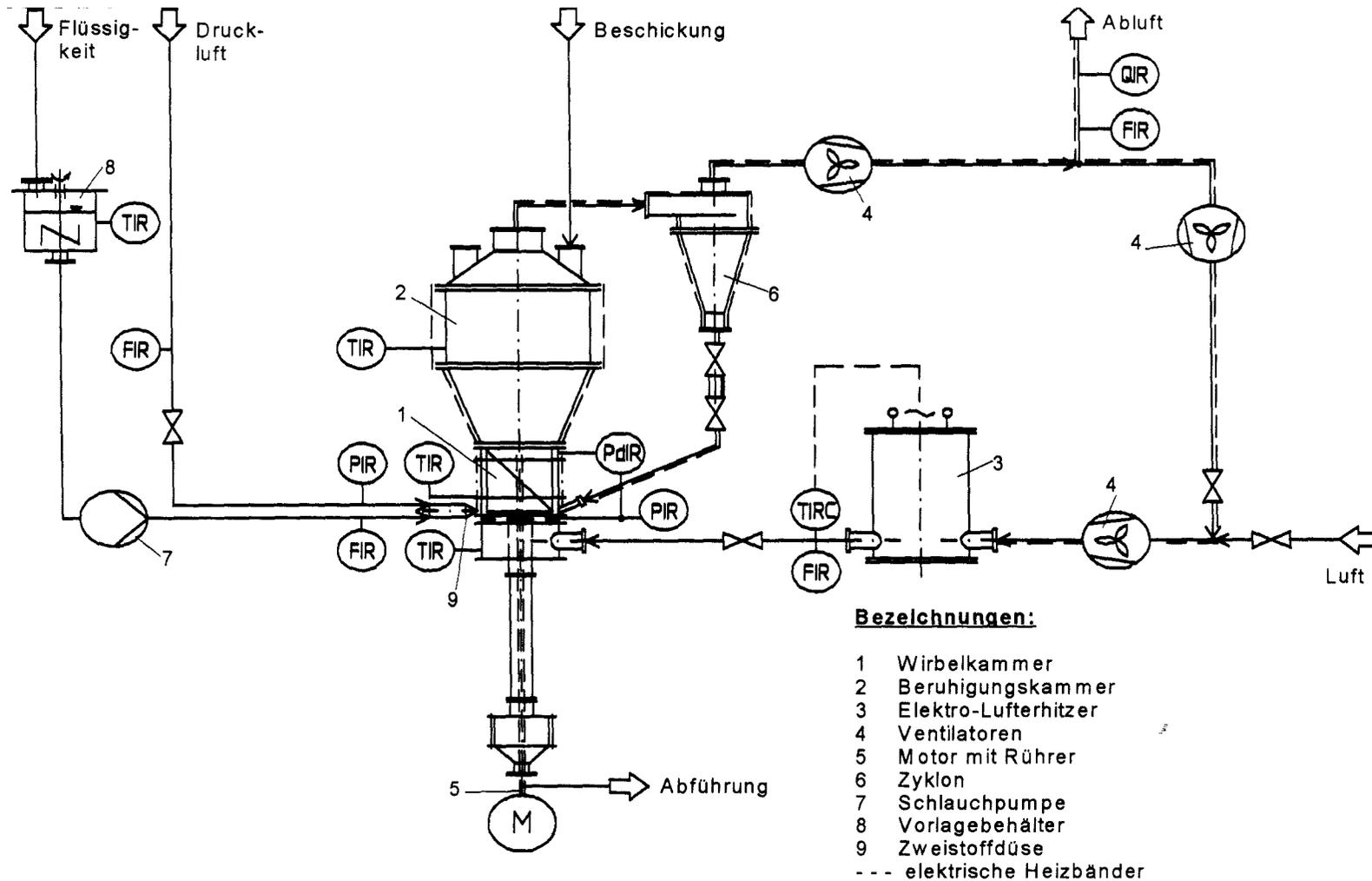


Abbildung: 4.5 Wirbelschichtanlage DN 200

Das Kernstück der Anlage (Schema 4.1) ist der Wirbelschichtapparat mit der Wirbelkammer 1 und der Beruhigungskammer 2. Die Wirbelkammer hat einen Durchmesser von 200 mm; ihre Höhe beträgt 500 mm. Im mittleren Teil besteht sie aus einem Glasrohr, durch das man die Schicht beobachten kann. Der die Wirbelkammer nach unten abschließende Anströmboden ist aus Schlitzlochblech (CONIDUR) gefertigt. Auf der Beruhigungskammer befinden sich mehrere Stützen, die dem Befüllen des Wirbelschichtapparates sowie der Beleuchtung und Beobachtung der Schicht von oben dienen.

Zentral im Anströmboden mündet das Abzugsrohr. Durch dieses Rohr wird die Wirbelkammer entleert, indem die Abzugsluft abgesperrt wird. Die Schichtmasse fällt dann in den Auffangbehälter. Die zur Fluidisierung erforderliche Luftmenge wird von 3 Ventilatoren 4 gefördert, wobei ein Ventilator vor dem Wirbelschichtapparat (drückend) und die anderen danach (saugend) angeordnet sind. Die Luft kann mit einem Elektro-Luffterhitzer 3 vor dem Wirbelschichtapparat auf die gewünschte Lufteintrittstemperatur erwärmt werden. Im Zyklon 6 scheiden sich von der Fluidisierungsluft mitgerissene Feststoffpartikel ab. Die Möglichkeit der Rückführung in die Wirbelkammer wurde hier nicht genutzt.

Schema 4.1: Wirbelschichtsprühimprägnierungsanlage



Zur Überwachung des Prozesses können in der Versuchsanlage folgende Größen rechnergestützt erfasst werden:

- Eintrittstemperatur der Luft T_{LE} , gemessen vor Eintritt in die Wirbelkammer
- Temperatur in der Schicht T_{Sch} , gemessen in der Wirbelkammer
- Temperatur in der Beruhigungskammer T_{BK}
- Temperatur am Luftaustritt aus der Beruhigungskammer T_{LA}
- Druck in der Wirbelkammer p_W
- Blendenvordruck $p_{Ü}$
- Druckverlust über die Messblende Δp_{Bl} als Maß für den Luftdurchsatz
- Bodendruckverlust Δp_B (Druckverlust des Anströmbodens)
- Schichtdruckverlust Δp_{Sch} (Druckverlust der Schichtmasse)
- Gesamtdruckverlust $\Delta p_{ges} = \Delta p_B + \Delta p_{Sch}$

In der oben beschriebenen Wirbelschichtanlage wurden zwei Gemische auf Basis von Porenbeton als Trägermaterial imprägniert.

Beim ersten Versuch wurde als Imprägnierlösung Kupfer(II)nitrat benutzt und beim zweiten Nickel(II)nitrat (Tabelle 4.3).

Beim Imprägnierungsverfahren in der Wirbelschicht spielt der Abrieb für die gleichmäßige Beschichtung eine große Rolle. Damit das Metallsalz besser auf der Oberfläche haftet, wird meistens auch zur Metallsalzausgangslösung eine kleine Menge Bindemittel zugegeben. Bei der Imprägnierung mit Kupfer(II)nitrat wurde deshalb auch Bindemittel (Metylan) auf der Basis von Methylcellulose verwendet. Die Qualität der Beschichtung der beiden Arten von Gemischen wurde danach durch mikroskopische Aufnahmen überprüft.

Tabelle 4.3: Sprühimprägnierungsversuche

Nr	Träger, [g]	Me(II)-Lösung, [mol/l]	Zeit der Imprägnierung, [h]
1.	Kat. 5 mit Metylan 18 g	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1,38 mol/l	2
2.	Kat. 6 ohne Metylan	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol/l	2

Vor dem Imprägnierungsvorgang wurde aus einer Menge von ca. 50 kg Porenbetongranulat mit bestimmter Korngröße eine repräsentative Probe von 10 kg genommen. Um einen geringeren Druckverlust im Festbettreaktor zu erzielen, müssen die Partikel möglichst groß sein. Andererseits dürfen nicht zu große Partikel genommen werden, weil die Oberfläche des Katalysators zu klein wird. Um den Wandeffekt zu vermeiden, muss ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Partikelgröße und dem Reaktordurchmesser eingehalten werden. Durch Absieben wurde die geeignete Partikelgröße (1 bis 3 mm) gewonnen.

Für den ersten Versuch an der Anlage DN 200 wurden 2 kg Porenbetongranulat (1-3 mm) verwendet und eine wässrige Kupfernitratlösung mit einer Konzentration von 1,38 mol/l und 18 g Bindemittel Metylan hergestellt. Die Imprägnierlösung wurde zwei Stunden lang mit einer bestimmten Geschwindigkeit in die Wirbelkammer eingedüst. Die wachsende Beschichtung auf der Partikeloberfläche im Imprägnierungsvorgang war leicht anhand ihrer blauen Farbe zu beobachten. Am Ende des Prozesses wurde das imprägnierte Gemisch an Luft ca. 10 min lang getrocknet. Die Masse des Produkts betrug 2270 g.

Versuch 1:

Aufgabemenge: $m_{AG} = 2,0 \text{ kg}$ (Porenbeton), 1-3 mm-Fraktion

Lösung $m[\text{Kupfer(II)nitrat}] = 1000 \text{ g}$

$m(\text{Metylan}) = 18 \text{ g}$

Nach der Imprägnierung betrug die Masse des Gemisches 2270 g. Daneben waren etwa 214 g Staub entstanden.

Im zweiten Imprägnierungsversuch wurde eine repräsentative Probe von 2,5 kg Porenbetongranulat mit der Korngröße 1-3 mm verwendet. Die wässrige Nickelnitratlösung wurde ohne Bindemittel hergestellt und wieder 2 Stunden lang auf die Materialoberfläche eingedüst. Die Gemischmasse wog am Versuchsende 1880 g und hatte eine gut erkennbare grüne Farbe.

Versuch 2:

Aufgabemenge: $m_{AG} = 2,5 \text{ kg}$ (Porenbeton), 1-3 mm-Fraktion

Lösung: $m[\text{Nickel(II)nitrat}] = 806 \text{ g}$

Nach der Imprägnierung betrug die Masse des Gemisches 1880 g und die Menge an Staub 638 g.

In der Tabelle 9.1 (Anhang) sind die eingestellten Anfangs- und Betriebsparameter des Sprühimprägnierungsvorgangs dargestellt.

Es wurde darauf geachtet, dass der Imprägnierungsprozess mit wenig Abrieb verlief und die Arbeitstemperatur möglichst niedrig gehalten wurde, damit keine Nitratersetzung in der Imprägnierungsanlage auftrat.

Die durch Sprühimprägnierung hergestellten Katalysatoren wurden einer Siebanalyse unterworfen, deren Ergebnisse in den Tabellen 4.4.-4.5 zusammengefasst sind. Die Gemische wurden in Fraktionen von <0,500 bis 2-3 mm geteilt.

Tabelle 4.4: Imprägnierung mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung

Bezeichnung	Korngröße, [mm]	Menge, [g]
Kat. 5.1	2-3	563,93
Kat. 5.2	2-1,4	526,32
Kat. 5.3	1,4-1	367,14
Kat. 5.4	1-0,710	345,83
Kat. 5.5	0,710-0,500	274,03
Kat. 5.6	<0,500	192,09

Total: 2269,34g

Tabelle 4.5: Imprägnierung mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung

Bezeichnung	Korngröße, [mm]	Menge, [g]
Kat. 6.1	2-3	393,16
Kat. 6.2	2-1,4	448,94
Kat. 6.3	1,4-1	342,53
Kat. 6.4	1-0,710	286,29
Kat. 6.5	0,710-0,500	258,07
Kat. 6.6	<0,500	149,97

Total: 1878,96g

In der Abbildung 4.6 ist die Volumensummenverteilung Q_3 und die Volumendichteverteilung q_3 des Porenbetonsgranulats nach der Sprühimprägnierung dargestellt.

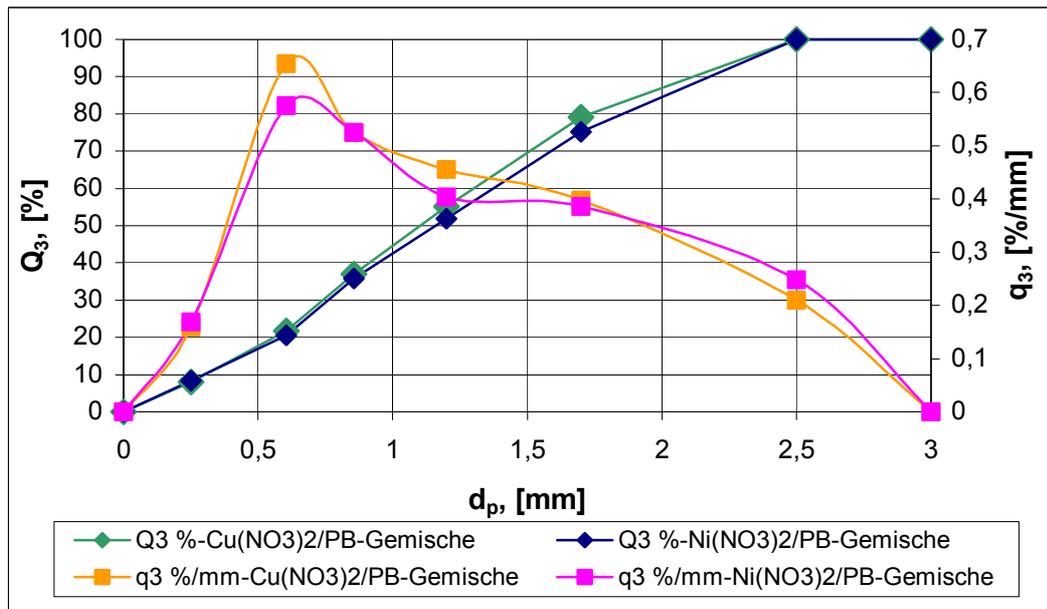


Abbildung 4.6: Korngrößenverteilung von $M(NO_3)_2$ /Porenbeton nach der Sprühimprägnierung

Aus der Abbildung 4.6 ist deutlich zu ersehen, dass ca. 40 % der Granulatteilchen kleiner als 1mm ist und die restlichen 60 % der Granulatteilchen in den Grenzen 1-3 mm liegen. Die erhaltene Verteilung zeigt also das für Wirbelschichtapparate typische Zerfallsverhalten, wobei die eingesetzte Korngröße 1-3 mm auch nach dem Sprühimprägnierungsvorgang am meisten vertreten war.

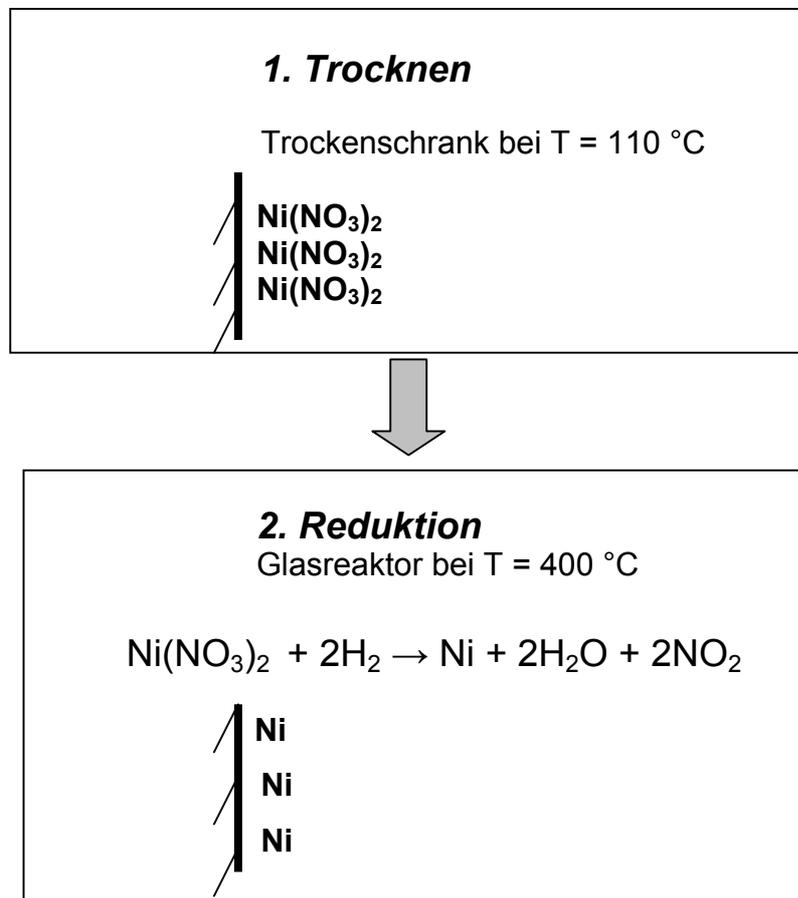
5 Aktivierung der Tauch- und Sprüh-Metalloxidkatalysatoren

Eine wichtige Vorbereitungsstufe bei der Katalysatorherstellung ist die Aktivierung. Die Aktivierung ist ein Prozess, durch den die hergestellten Katalysatoren durch Bestrahlung, Wärmebehandlung, Teilchenzerkleinerung oder Zusatz geeigneter Fremdstoffe (Aktivatoren) in einen reaktionsfähigeren „aktivierten“ Zustand versetzt werden. Nach der Imprägnierung liegen die Nickelnitrationen koordiniert mit Wassermolekülen in Schichten auf der Oberfläche des Trägers vor. Die stärkste Anbindung der Metallionen an die Trägeroberfläche wurde durch

- 1) Trocknen und 2) Reduktion erreicht.

Die Trocknung wurde 12 Stunden im Trockenschrank bei 110 °C durchgeführt und diente zur Entfernung des Lösungsmittels. Die Katalysatormasse wurde anschließend in einem Glasreaktor eingewogen und 8 Stunden bei 400 °C mit 22 l/h Formiergas bis

Nickel reduziert. Schema 5.1 beschreibt die Veränderungen an der beschichteten Porenbetonoberfläche.

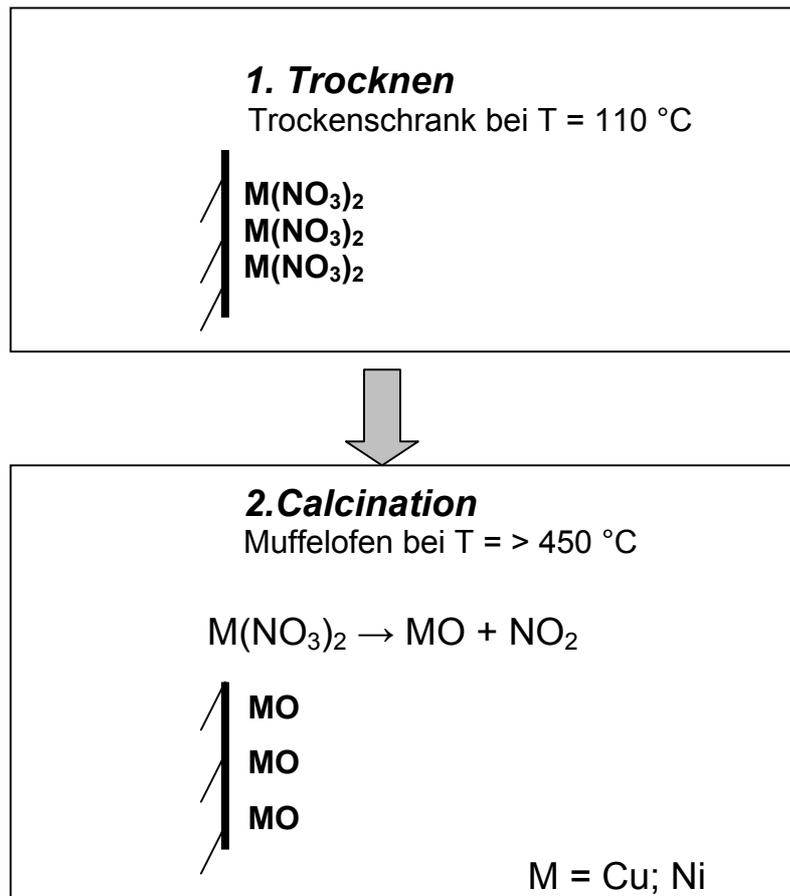


Schema 5.1: Aktivierungsstufen für Ni-Katalysatoren

Nach der Reduktion waren alle Ni-Porenbetonkatalysatoren auf Grund des fein verteilten Nickels schwarz gefärbt.

Für die Herstellung von Metalloxidgeträgerten Katalysatoren auf Porenbetonmaterial als Träger eignet sich sehr gut die Calcination bei höheren Temperaturen. Die Calcinationstemperatur soll möglichst höher als die eigentliche Temperatur der chemischen Reaktion sein, bei der später der Katalysator eingesetzt wird. Die Aktivierung der hergestellten Gemische erfolgte auch in zwei Stufen, nämlich Trocknen und Calcination.

Im Schema 5.2 ist die Umwandlung des Metallnitrats auf der Trägeroberfläche veranschaulicht.



Schema 5.2: Aktivierungsstufen für NiO- und CuO-Katalysatoren

Die Trocknung dient zur Entfernung des Lösungsmittels, und bei der Calcination wandelt sich das Kupfernitrat bzw. Nickelnitrat in die Oxidform um. Wie schon die Thermoanalyse gezeigt hatte, wird bis ca. 400 °C hauptsächlich koordinativ gebundenes Wasser aus dem Tobermoritgitter abgegeben. Die Nitratverbindungen zersetzen sich bei ca. 250 °C, und die meisten Oxidationskatalysatoren werden im Temperaturbereich von 200-400 °C benutzt, weshalb eine Calcination unterhalb von 500 °C nicht sinnvoll wäre. Aus diesen Gründen erfolgte die Calcination bei Temperaturen von 500 bis 800 °C.

Während der Aktivierung änderte sich die Farbe der CuO-Katalysatoren je nach Kupfergehalt von hellblau über grau bis schwarz. Die Katalysatoren mit niedrigem Kupfergehalt (0,06-5,1 %) färbten sich nach der Aktivierung bei 500 °C hellblau-grau, mit 5,86 Mass.% Kupfer grau und mit 10 Mass.% Kupfer schwarz.

Die NiO-Porenbetonkatalysatoren mit einem Nickel-Gehalt von 14 % hatten eine schwarze Farbe.

6 Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren

6.1 Verteilung von Nickel auf der Oberfläche von Porenbeton

Die Verteilung von Nickel auf der Oberfläche des Porenbetons wurde mittels XRD-Analyse untersucht.

Die XRD-Ergebnisse von Nickel-Porenbetonkatalysatoren zeigten die typischen Reflexe von Porenbeton und die Reflexe der neuen Phase Nickel. Die Abbildung 6.1 zeigt das Pulverdiffraktogramm eines 17 % Nickel-Porenbetonkatalysators. Die charakteristischen Peaks der Nickelkristalle bei $2\theta = 45^\circ$ und 52° sind gut zu erkennen.

Abbildung 6.2 zeigt ein Nickelnitrat-Porenbetongemisch nach Trocknung und die Abbildung 6.3 einen reduzierten Nickel-Porenbetonkatalysator mit einem Ni-Gehalt von 17%.

Die Oberfläche des Katalysators charakterisiert sich durch eine gleichmäßige Nickelverteilung, und es sind auch Konglomerate zu beobachten.

Bei einer spezifischen Oberfläche von $19 \text{ m}^2/\text{g}$ entspricht der Ni-Gehalt einer Anzahl von $9 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2$ Nickel. Im Vergleich dazu hatte die verwendete Porenbetonprobe eine spezifische Oberfläche von $17 \text{ m}^2/\text{g}$.

In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatorproben wurden keine anderen Schweratome außer Ni gefunden, die auf eine Verunreinigung hindeuten könnten.

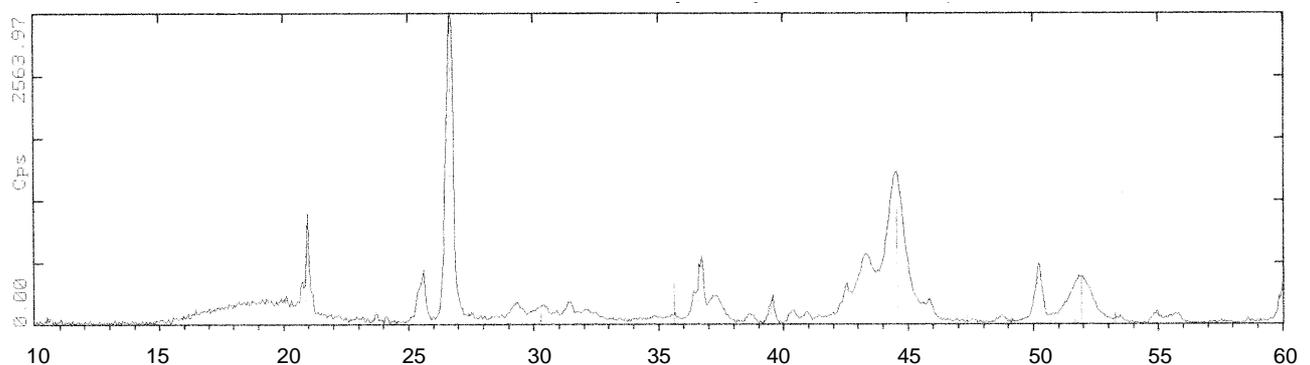


Abbildung 6.1: Pulverdiffraktogramme eines Ni-Porenbetonkatalysator mit 17% Ni-Gehalt

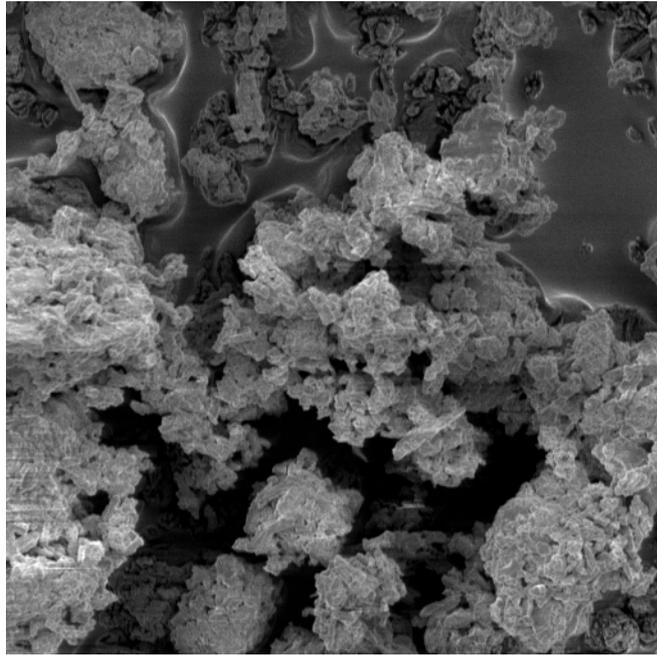


Abbildung 6.2: Porenbeton imprägniert mit Nickelnitrat

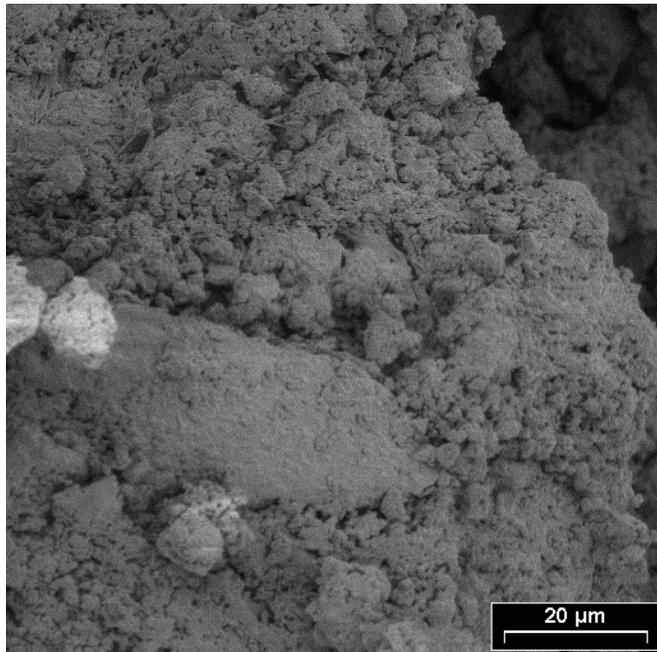


Abbildung 6.3: Nickel-Porenbetonkatalysator (Kat. 1.4) nach Reduktion im Formiergas

IR-spektroskopische Untersuchungen an KBr-Preßlingen gaben intensive charakteristische Signale sowohl von Porenbeton als auch von Nickelnitrat für nicht reduzierte Proben und von Nickel im Falle des reduzierten Katalysators.

Die mit Nickelnitrat imprägnierten Porenbetonproben gaben Banden bei 428(vs), 457(vs), 672(m), 746(sh), 815 (m), 1000-1100(vs), 1384(vs), 1435(vs), 1633(m), 1789(w), 2151(w), 2100-2400(w), 3427(vs) cm^{-1} . Beim reduzierten Katalysator sinkt die Intensität der Banden bei 1300-1400 cm^{-1} , und die Bande bei 1467 cm^{-1} ist nicht mehr zu sehen. Diese Signale sind für Schwingungen der NO_3 -Gruppe charakteristisch. Die breite Bande bei 450 und zwischen 900-1200 cm^{-1} und die bei 3750 cm^{-1} sind der neu entstandenen Nickelphase zuzuordnen.

Sowohl die beobachtete Farbänderung als auch die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme und IR-Spektren lassen auf eine Änderung der Oxidationsstufe des Oberflächen-Nickels während des Aktivierungsvorgangs schließen. Die Nickelatome befinden sich an der Porenbetonoberfläche als Ni(0).

Die Thermoanalyse der reduzierten Katalysatoren zeigt eine minimale Gewichtsabnahme von 2,7 %, die auf eine vollständige Reduktion des Nickel(2+) schließen lässt. Der Enthalpikurvenverlauf hat denselben Charakter wie bei unbehandeltem Porenbeton, nämlich einen flachen endothermen Bereich bis 400 °C und einen exothermen Reflex bei 846 °C.

6.2 Verteilung von CuO und NiO auf der Porenbetonoberfläche

Mittels eines Bildanalyse-Systems „AnalySIS 2.0“ wurde die Metalloxidverteilung auf der Oberfläche des Porenbetons untersucht. Die Abbildungen zeigen mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Kupferkatalysatoren mit einem Cu-Gehalt im Bereich 0,43-5,9 Mass.%, die bei 500 °C an Luft aktiviert wurden. Aus diesen Oberflächenausschnitten wird ersichtlich, dass das Kupferoxid nicht gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt war. Bei Proben mit 0,43 Mass.% Kupfer wurden keine Konglomerate gefunden (Abbildung 6.4). Im Gegensatz dazu waren auf der

Porenbetonoberfläche mit einem Cu-Gehalt ab 4 Mass.% deutlich Konglomerate zu erkennen (Abbildung 6.5).

Anhand der mikroskopischen Aufnahmen von NiO- und CuO-Porenbetonkatalysatoren mit höherer Metallbeladung (5-10 Mass.% für Cu, 14 Mass.% für Ni) war zu sehen, dass die gesamte Katalysatoroberfläche mit Metalloxid bedeckt war, das meistens in Form größerer Konglomerate vorlag.

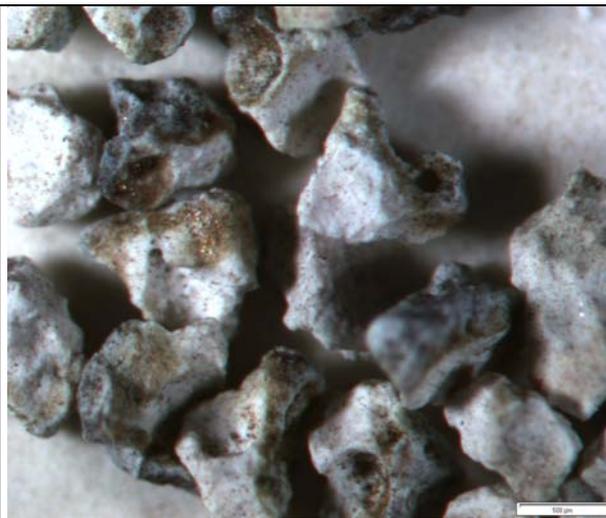


Abbildung 6.4: Aufnahme eines Tauchkatalysators auf der Basis von CuO/Porenbeton nach Aktivierung bei 500 °C, Cu-Gehalt 0,45 Mass.%

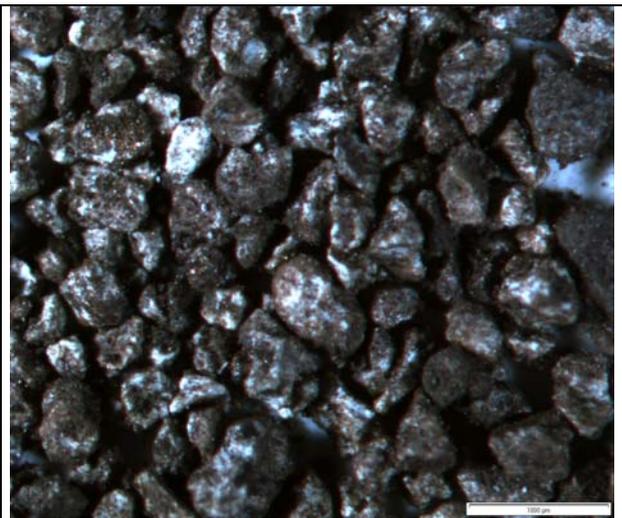


Abbildung 6.5: Aufnahme eines Tauchkatalysators auf der Basis von CuO/Porenbeton nach Aktivierung bei 500 °C, Cu-Gehalt 5,9 Mass.%

In den Abbildungen 6.6-6.9 sind Schnittbilder eines CuO-Porenbetonkatalysators, der durch Tauchimprägnierung dargestellt wurde, und von CuO- und NiO-Porenbetonsprühkatalysatoren dargestellt. Beim CuO-Porenbetonkatalysator vom Tauchtyp (s. 4.1.2 Kat. 2.10 Cu-Gehalt von 10 Mass.%) lag das Kupferoxid in Form von Konglomeraten (Abbildung 6.6) vor.

Bei den CuO- und NiO-Porenbetonsprühkatalysatoren (Abbildungen 6.7-6.9) wurden keine Konglomerate von Metalloxiden beobachtet.

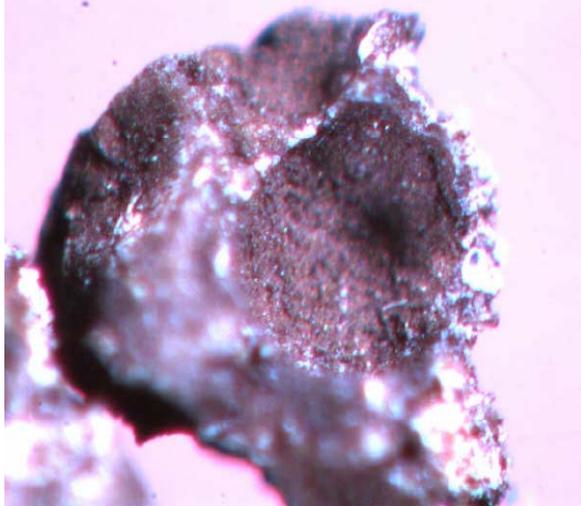


Abbildung 6.6: Schnittbild eines Tauchkatalysators auf der Basis von CuO/Porenbeton nach Aktivierung bei 500 °C, Cu-Gehalt 10 Mass.%

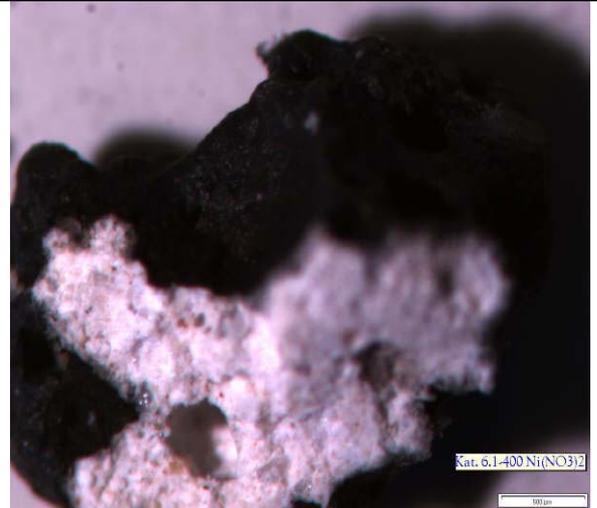


Abbildung 6.7: Schnittbild eines Sprühkatalysators auf der Basis von NiO/Porenbeton nach Aktivierung bei 500 °C, Ni-Gehalt 11 Mass.%

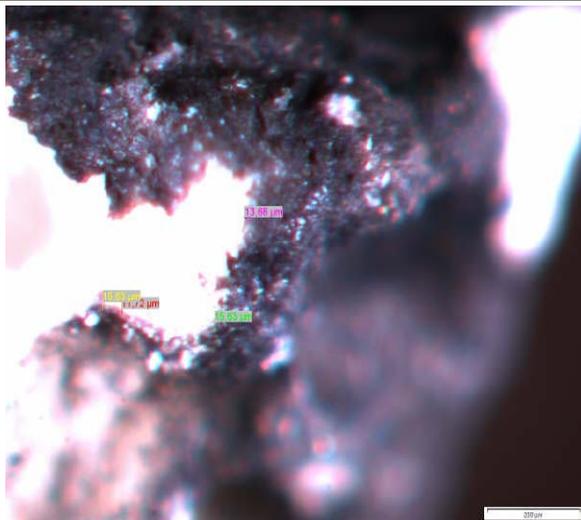


Abbildung 6.8: Metallverteilung und Schalendicke im Sprühkatalysator CuO/PB/S nach Aktivierung bei 500 °C, Cu-Gehalt 15 Mass.%

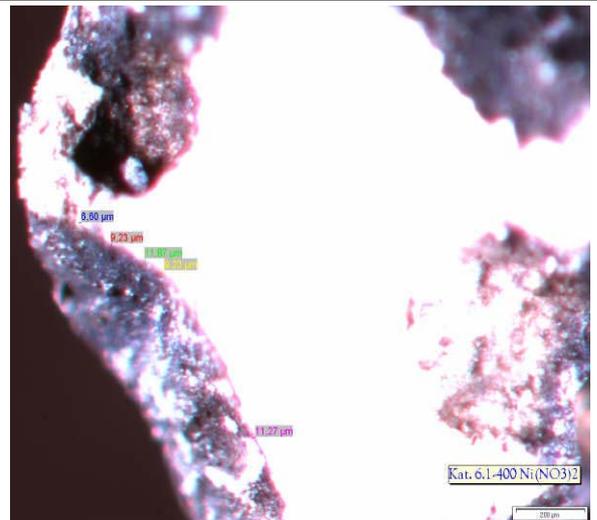


Abbildung 6.9: Metallverteilung und Schalendicke im Sprühkatalysator NiO/PB/S nach Aktivierung bei 500 °C, Ni-Gehalt 11 Mass.%

Nach den ausgewählten Imprägnierungstechniken, nämlich der Sprühimprägnierung in einer Wirbelschicht und der Tauchimprägnierung, erhielt man zwei Arten von Katalysatoren: Schalenkatalysatoren und Tauchkatalysatoren. Wie die mikroskopischen Aufnahmen auch zeigten, lagen bei der Sprühimprägnierung CuO und NiO auf der Oberfläche in Form einer Schale vor. Es wurde eine gleichmäßige Metalloxid-Beschich-

tung von etwa 9 μm für den NiO/PB/S-Katalysator und von etwa 15 μm für den CuO/PB/S-Katalysator erreicht. Dabei wurde auf der Trägeroberfläche kein konglomeratförmiges Metalloxid gefunden.

Bei den Tauchkatalysatoren war das Metall im ganzen Volumen des Kornes verteilt. Eine eindeutige Aussage darüber, welcher Katalysatortyp besser ist in Hinsicht auf seine katalytische Aktivität, lässt sich nur auf Grund von Testversuchen für eine gegebene Reaktion treffen. In der Literatur und Praxis wurden beide Katalysatortypen angewendet.

6.3 Spezifische Oberfläche (BET-Analyse) von CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist nicht nur für die Träger charakteristisch, sondern auch für die Modellkatalysatoren. Mittels der BET-Berechnungsverfahren wurden Proben aus unterschiedlichen Imprägnierungsmethoden, mit unterschiedlicher Korngröße und unterschiedlicher Aktivierungstemperatur untersucht.

Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Die durch Tränken des Trägers in wässrigen Metallsalzlösungen hergestellten Katalysatoren hatten eine größere spezifische Oberfläche als die Schalenkatalysatoren. Ursache dafür ist, dass bei den letzteren durch die Oxidbeschichtung das Porensystem weitgehend ausgeschlossen wird. Deshalb ist auch die gemessene spezifische Oberfläche der Schalenkatalysatoren kleiner. Andererseits ist bei den Tränkkatalysatoren, wie auch die mikroskopischen Aufnahmen zeigten, das Metalloxid sowohl auf der äußeren als auch auf der inneren Kornoberfläche verteilt.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der S_{BET} - Messungen von Tauch-, und Sprühtyp Metalloxid-Porenbetonkatalysatoren, die bei 500°C calciniert wurden.

Probe Nr.	Katalysatortyp [Korngröße, mm]	Me-Gehalt, [Mass. %]	Spezifische Oberfläche, [m²/g]
1	Kat.2.0 (CuO/PB/Tauchtyp/500), [0,630-0,800]	0,06	17
2	Kat.2.4 (CuO/PB/Tauchtyp/500), [0,355-0,500]	4,2	17,31
3	Kat.2.1 (CuO/PB/Tauchtyp/500), [0,045-0,200]	4,8	17,98
4	Kat.2.2 (CuO/PB/Tauchtyp/500), [0,200-0,315],	5,1	19,47
5	Kat.2.3 (CuO/PB/Tauchtyp/500), [0,315-0,630]	5,1	21,55
6	Kat.2.9 (CuO/PB/Tauchtyp/500), [0,710-1]	8	25,37
7	Kat.2.10 (CuO/PB/Tauchtyp/500), [1-1,4]	10	35,94
8	Kat.5.1 (CuO/PB/Sprühtyp/500), [2-3]	15	14,59
9	Kat.6.1 (NiO/PB/Sprühtyp/500), [2-3]	11	18,18

Wie schon im Kapitel 3.1.6 beschrieben wurde, stieg die spezifische Oberfläche von Porenbeton mit der Erhöhung der Calciniertemperatur von 100 °C auf 600 °C von 17 bis 25 m²/g an. Weitere Calciniertemperatur von Porenbeton führte ab einer Temperatur von 600 °C zu einer Oberflächenverringerng.

Bei den Kupferoxid-Porenbetonkatalysatoren vom Tauchtyp ist eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche mit Cu-Gehalt ab 4,8 Mass. % zu erkennen (Abbildung 6.10). Jedoch ist diese Abhängigkeit nicht eindeutig zu erklären, weil es sich bei den einzelnen Versuchen um unterschiedliche Kornfraktionen handelt. Die mittlere spezifische Oberfläche des reinen Porenbetons ist für gesamte Fraktion 0,315-1,4 mm etwa 25 m²/g. Die mittlere spezifische Oberfläche der CuO-Porenbetonkatalysatoren beträgt etwa 22 m²/g.

Die Oberflächengröße der Modellkatalysatoren von Sprühtyp wurde ausführlich in Abhängigkeit von der Calcinationstemperatur untersucht. Katalysatorpartikel verschiedener Korngrößen wurden bei 400, 500, 600, 700 und 800 °C zwei Stunden calciniert, und nach Abkühlen wurden Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche durchgeführt.

Die Größe der spezifischen Oberfläche der hergestellten Katalysatoren nimmt im Vergleich zum unbeschichteten Porenbetongranulat ab. Die Kurven für die spezifische Oberfläche der CuO- und NiO-Gemische haben aber den selben Charakter wie die für den reinen Träger, d.h. bis 500 °C steigen die Messwerte an, von 500 bis 600 °C ist die Oberflächengröße konstant, und ab 700 °C nimmt sie deutlich ab.

Die Abbildungen 6.10.1-6.12 illustrieren die Angaben für CuO- und NiO-Porenbeton-Sprühkatalysatoren. Die Messergebnisse zeigten außerdem, dass die Korngröße 2-3 mm im Temperaturbereich 500-600 °C die größte spezifische Oberfläche hat.

Aus diesem Grund wurden für die späteren Testversuche die Katalysatoren mit der Korngröße 2-3 mm ausgewählt.

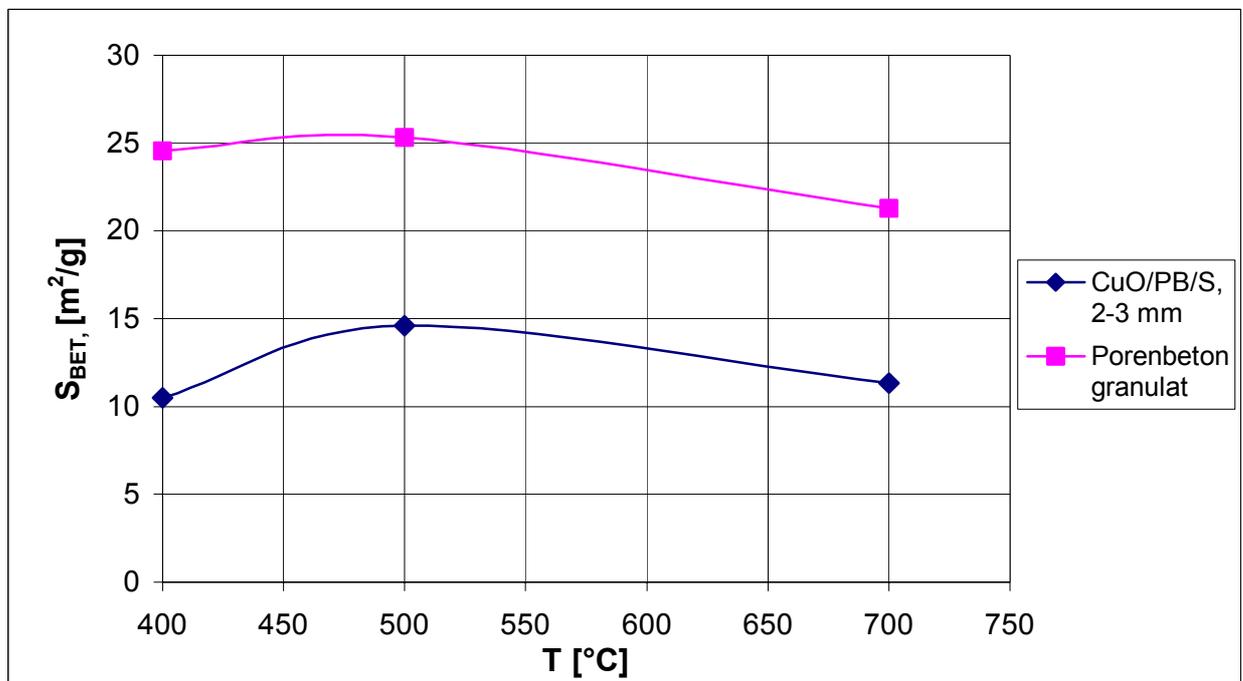


Abbildung 6.10: Vergleich der spezifischen Oberflächen eines CuO-Sprühkatalysators und des reinen Porenbetongranulats

Die Ursachen der Schrumpfung der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren liegen in der Natur des Porenbetons (s. Kapitel 3.1.6) begründet. Das Material spaltet beim Tempern OH-Gruppen in Form von Wasser ab.

Wie die mikroskopischen Aufnahmen zeigen, besaßen die durch Sprühimprägnierung entstandenen Schalenkatalysatoren eine regelmäßige Metalloxidbeschichtung. Aus den Ergebnissen der spezifischen Oberfläche wurde berechnet, dass bei dem CuO-Porenbetonkatalysator mit einer spezifischen Oberfläche von ca. $15 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Kupfergehalt von 15 Mass.% ein Wert von $10 \cdot 10^{-3} \text{ g Cu /m}^2$ erreicht wird. Im Gegensatz dazu besaß der als Referenz für die Testversuche genommene kommerzielle Katalysator CuO/SiO₂.MgO bei einer Oberfläche von $282 \text{ m}^2/\text{g}$ und Cu-Gehalt 35,9 % einen Wert von $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g Cu/m}^2$.

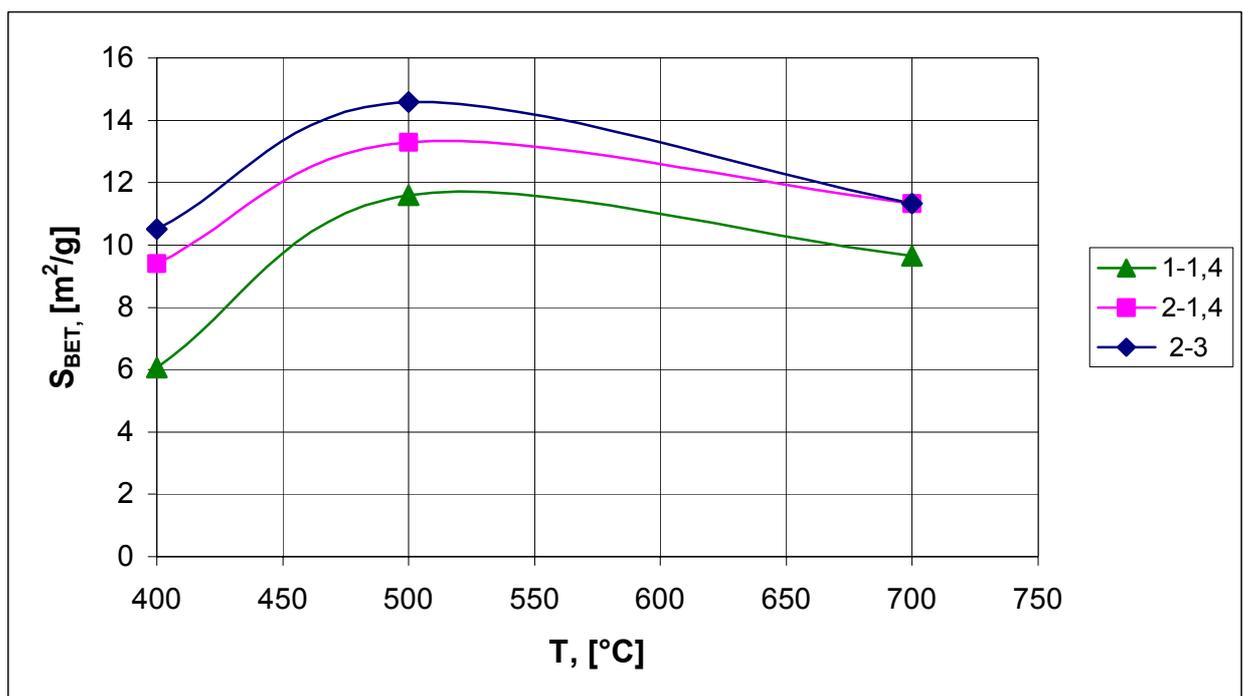


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der S_{BET} von der Calcinationstemperatur für CuO/PB/S

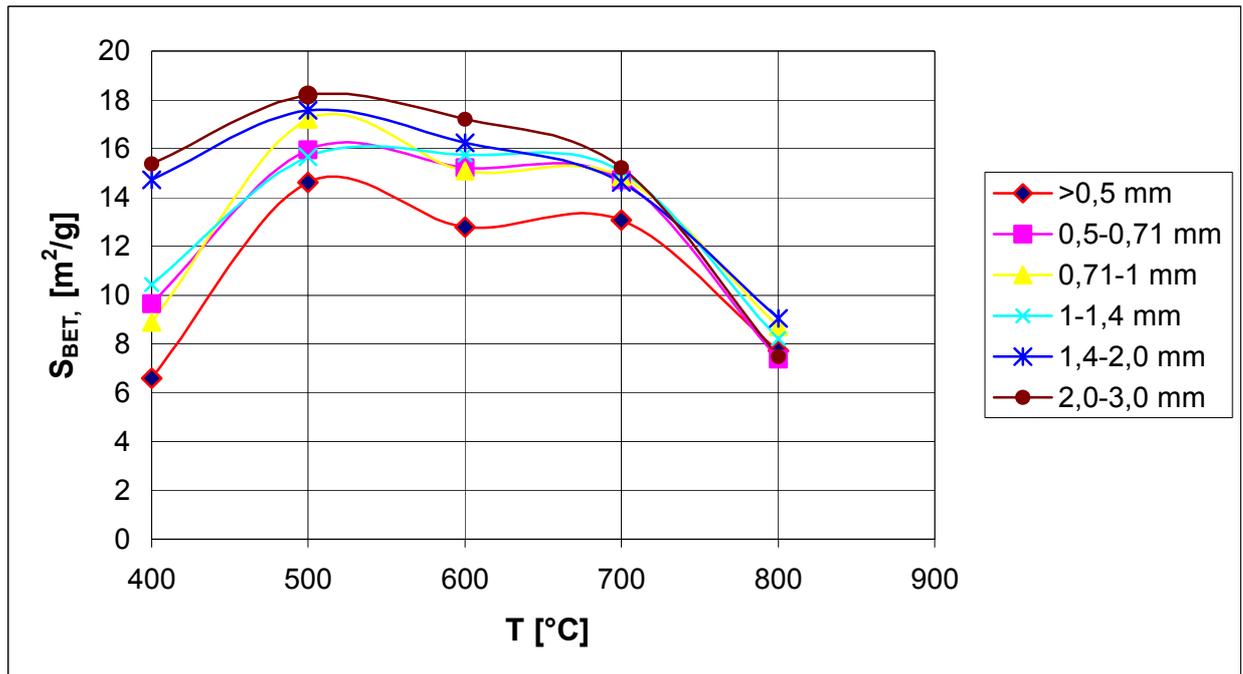


Abbildung 6.12: Calcinationstemperaturabhängigkeit der S_{BET} für NiO/PB/S-Katalysatoren

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass, wenn man als Kriterium die spezifische Oberfläche betrachtet, die optimale Calcinationstemperatur 500 °C ist.

6.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung von CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren

Die präparierten CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die durch in Kapitel 4.1.2 beschriebene Tauchimprägnierung mit $2,07 \cdot 10^{-3}$ mol/l Kupfernitratlösung hergestellten CuO-Porenbeton-Gemische wurden getrocknet und bei 500 °C aktiviert. Die an KBr-Preßlingen aufgenommenen Spektren zeigten breite Banden im gesamten mittleren IR-Bereich.

Es ist bekannt, dass für reines CuO Banden bei 500(vs), ca. 600 (sh), 750(w) und 1300 cm^{-1} charakteristisch sind. Dies erschwerte zusätzlich die Interpretation der Spektren, weil Porenbeton selber sehr intensive Signale in diesem Bereich zeigt.

Bei Gemischen mit einem Cu-Gehalt < 1,8 Mass.% konnten keine charakteristische Banden im Spektrum bestimmt werden (Abbildung 11.8 Anhang). Es waren nur die im Kapitel 3.1.4 diskutierten charakteristischen Banden des Porenbetons bei 450, 670, 970, 1430, 1600 und 3400 cm^{-1} erkennbar. Erst bei höherer Kupferbeladung konnte eine Aussage getroffen werden. Mit der Erhöhung des Kupfergehalts in den Katalysatoren wurde beobachtet, dass die Banden bei 450, 970 und 1430 cm^{-1} intensiver sind als beim reinem Porenbeton und dass eine Tendenz zur leichten Verschiebung der Bande zu höheren Wellenlängen erkennbar ist (Abbildung 11.9-11.10 Anhang).

Sowohl bei CuO-Gemischen als auch bei solchen mit NiO treten bei einem Metallgehalt ab 10 % Banden im Bereich von 520-575 und bei 600 cm^{-1} auf (Abbildung 11.10-11.12). Solche Banden fehlen bei reinem Porenbeton und sind deshalb den M(II)O-Spezies zuzuordnen. Besonders intensiv sind die Banden in den Spektren von Katalysatoren, die bei höherer Temperatur calciniert wurden.

Ähnliche Ergebnisse wurden von *Diaz et al.* ⁽¹⁰⁶⁾ für CuO-SiO₂-Katalysatoren beschrieben. Die Schulter bei ca. 600 cm^{-1} wurde als Indikation für Cu(II)O-Spezies angenommen. Im wesentlichen unterscheiden sich die IR-Spektren der durch Tauch- und Sprühimprägnierung hergestellten Metalloxid-Katalysatoren auf der Basis von Porenbeton untereinander nicht.

In der Abbildung 11.11-11.12 Anhang sind einige IR-Spektren von CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren vom Sprühtyp dargestellt. Die Spektren zeigten, dass mit der Erhöhung der Calcinationstemperatur die Intensität der Banden bei 1380 und 1440 cm^{-1} sinkt.

Im Prozess der Aktivierung erfolgt eine Farbänderung von blau nach schwarz, und es entsteht Oberflächen-Kupferoxid. Es konnte aber nicht eindeutig im mittleren IR-Bereich bestimmt werden, ob es sich tatsächlich um Cu(II)-O- oder um Cu(I)-O Spezies an der Katalysatoroberfläche handelte. Deswegen wurden die Kupferkatalysatoren nach der Aktivierung auch spektroskopisch im Ferninfrarotbereich untersucht. Hier unterscheidet sich deutlich das Cu(II)-Oxid von dem Cu(I)-Oxid durch zwei Banden mittlerer Intensität bei ca. 150 und 175 cm^{-1} (Abbildung 6.13). Dafür eigneten sich Proben von CuO-Porenbetonkatalysatoren mit Kupferkonzentrationen ab 5 %.

Für Katalysatoren mit Kupferkonzentrationen <5 % konnten die Banden bei 150 und 175 cm^{-1} nicht eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 11.13-11.14 Anhang).

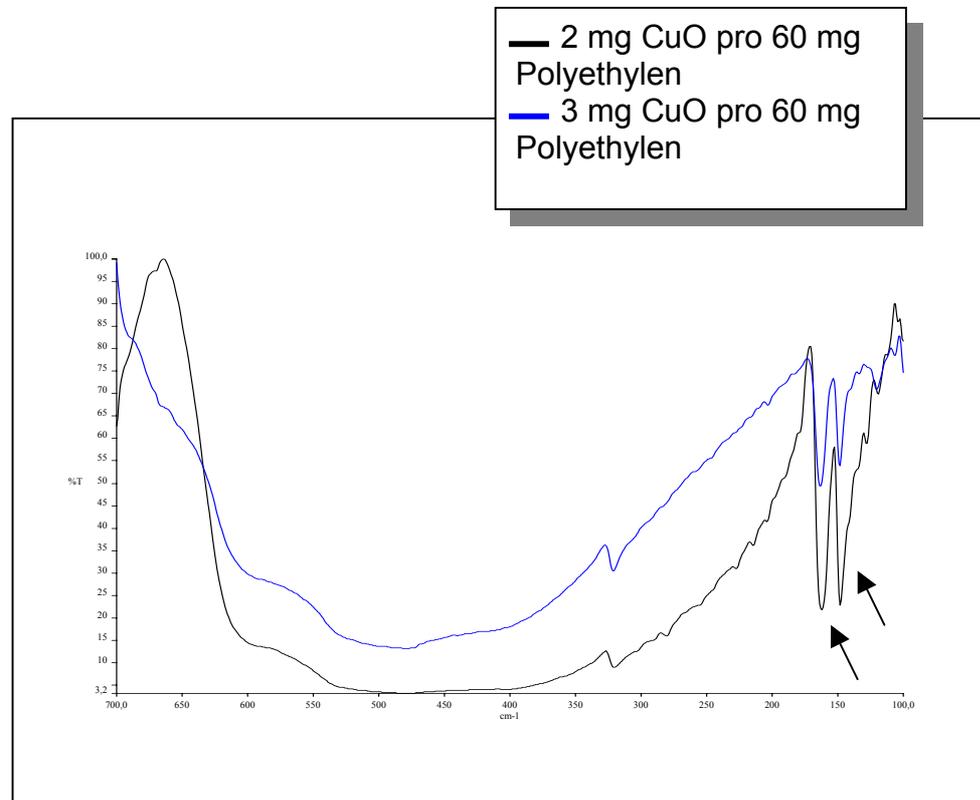


Abbildung 6.13: FIR-Spektren von CuO, dargestellt durch Calcination von Kupfernitrat bei 500 °C

In der Abbildung 6.14-6.15 sind die FIR-Spektren von CuO-Porenbetonkatalysatoren dargestellt.

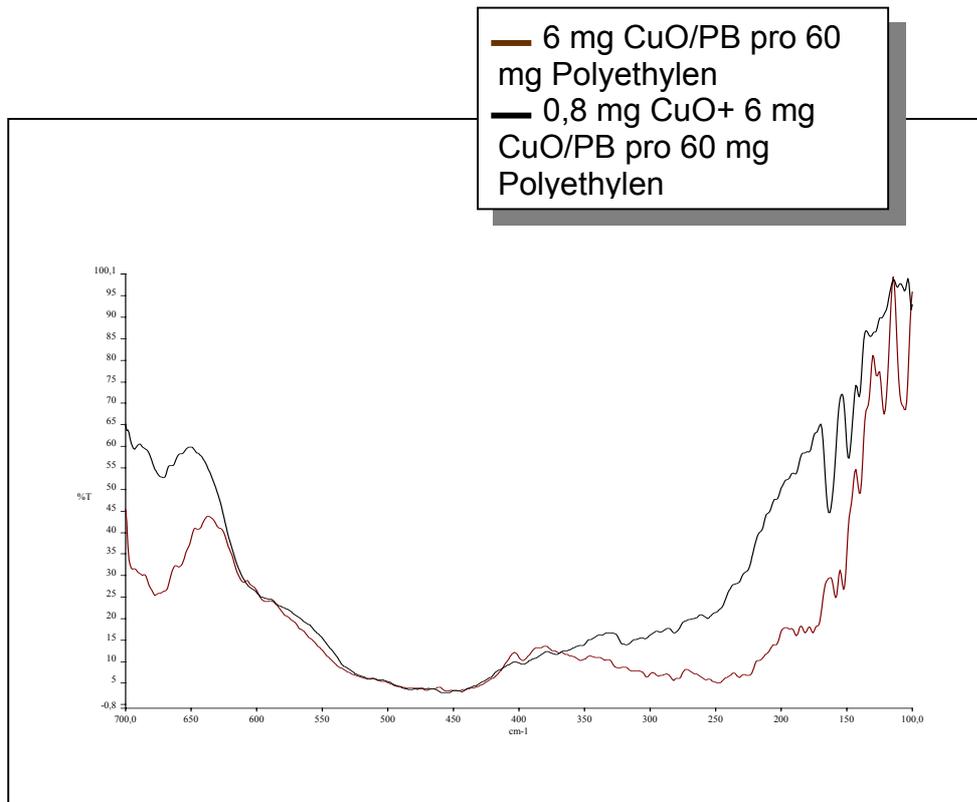


Abbildung 6.14: FIR-Spektren der CuO-Porenbetonkatalysatoren (Tauchtyp),
Cu-Gehalt 4,2%

Um eindeutig die Lage der CuO-Bande zu bestimmen, wurde zu den CuO-Porenbetonkatalysatoren mit niedrigem Cu-Gehalt zusätzlich CuO dazugegeben. So wurden die charakteristischen Banden bei 150 und 175 cm^{-1} intensiver.

Die breite Bande bei 450 cm^{-1} , die auch für den Träger charakteristisch ist, wurde auch bei den Katalysatoren beobachtet. Die Bande ist auch für CuO charakteristisch, deshalb ist sie in den Spektren der Katalysatoren breiter und von höherer Intensität.

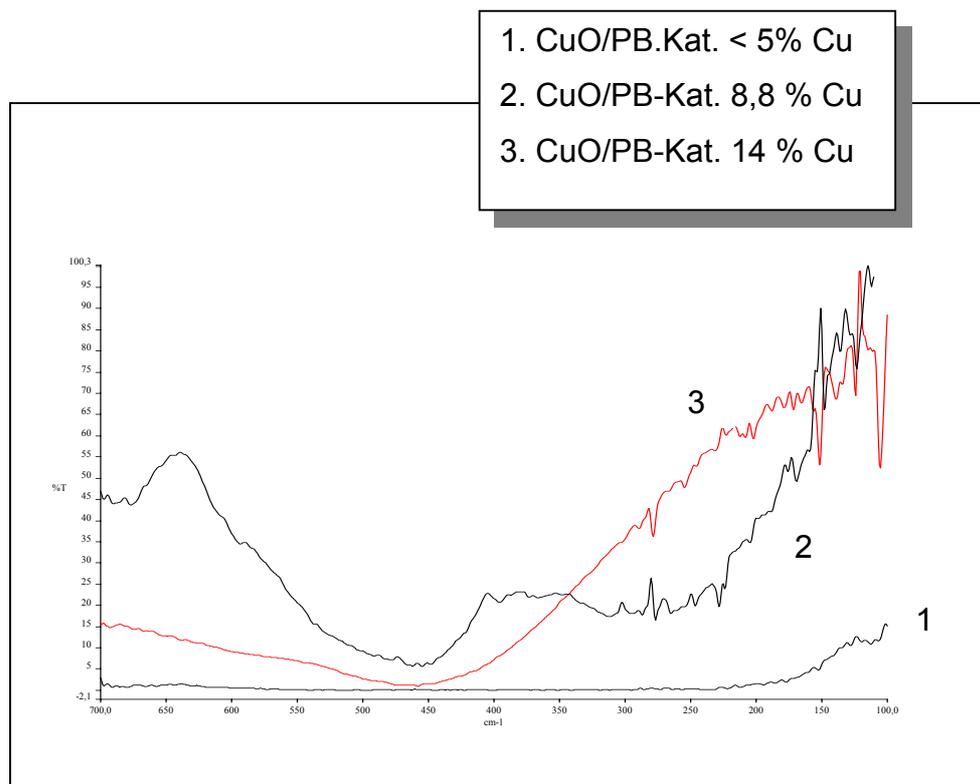


Abbildung 6.15: FIR-Spektren eines CuO-Porenbetonkatalysators (Tauchtyp), Cu-Gehalt % im Vergleich zu Katalysatoren mit Cu-Gehalt <math>< 5\%</math>

Die Ergebnisse zeigten, dass das Kupfer tatsächlich in Form von Cu(II)oxid auf der Oberfläche vorliegt, weil die für Cu(II)oxid typische Banden bei ca. 150 und 175 cm^{-1} gut erkennbar sind.

6.5 Differentialthermoanalytische Untersuchung der CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren

Die Thermoanalyse wurde, wie in den Kapitel 3.1.3. beschrieben ist, an verschiedenen CuO- und NiO-Katalysatoren (s. Präparation in den Kapitel 4.1.2. und 4.2) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Thermoanalyse an Luft sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Thermoanalyse der CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren

<i>Probe</i>	<i>Schritt</i>	<i>Temperatur, [°C]</i>	<i>Gewichtsabnahme an Luft, [%]</i>	<i>Rest, [%]</i>
Kat. 5.1 CuO/PB/S/800°C 2 - 3 mm	-	-	-	100
Kat. 5.6 CuO/PB/S/800°C >0,510 mm	1	358,9	0,3	98,95
	2	546,3	0,1	
	3	bis 1000	0,47	
Kat. 6.1 NiO/PB/S/800°C 2 - 3 mm	1	366,4	0,69	98,06
	2	621	0,28	
	3	bis 1000	0,77	
Kat. 6.6 NiO/PB/S/800°C >0,510 mm	1	366,9	0,51	98,3
	2	633,8	0,33	
	3	bis 1000	1,21	
Kat. 5.1 CuO/PB/S/500°C 2 - 3 mm	1	65,7	3,77	91,69
	2	bis 700	3,54	
	3	bis 1000	1	
Kat. 5.6 CuO/PB/S/500°C >0,510 mm	1	86,2	0,82	92,18
	2	548,7	1,35	
	3	bis 1000	5,66	
Kat. 6.1 NiO/PB/S/500°C 2 - 3 mm	1	120,9	2,33	91,74
	2	675,8	5,14	
	3	bis 1000	0,71	
Kat. 6.6 NiO/PB/S/500°C >0,510 mm	1	152,9	1,39	92,41
	2	682,1	5,03	
	3	bis 1000	1,17	
Porenbeton (rein)	1	97,9	2,24	83,4
	2	700	2,24	
	3	bis 1000	11,76	

Die DSC-TG-Kurven haben den für Porenbeton charakteristischen Verlauf. Die differentialthermoanalytischen Messungen der präparierten CuO- und NiO-Katalysatoren auf Porenbetonbasis an Luft zeigten eine geringere Gewichtsabnahme im Vergleich zu den Porenbetonproben. Es ist zu erkennen, dass sich die bei höheren Temperaturen aktivierten Katalysatoren durch eine noch geringere Gewichtsabnahme von etwa 1% charakterisieren. Die Gewichtsabnahme bei allen untersuchten Proben, unabhängig von der Calcinationstemperatur, ist mit Feuchtigkeitsabspaltung verbunden. Die kleine Gewichtsabnahme deutet auf eine vollständige Umwandlung des aufgetragenen Metallnitrats in Metall(II)oxid und auf eine gut aktivierte Katalysatoroberfläche hin.

7 Testversuche

Es fließt viel Firmen Know-how ein, um Katalysatoren mit der erforderlichen Aktivität, Selektivität und Standzeit zu erzeugen ⁽¹¹⁵⁻¹¹⁶⁾. Wenn Modellkatalysatoren gefunden sind, ergibt sich die Aufgabe, ihre katalytische Fähigkeit im Labormaßstab zu untersuchen. Die Meßmethode beruht meistens auf Stoffumsatzbestimmung unter standardisierten, katalytischen Versuchsbedingungen.

Die Oxide der Übergangsmetalle (wie Kupfer-, Nickel-, Eisen- und Chromoxide usw.) werden als Katalysatoren hauptsächlich in Oxidationsreaktionen angewendet ^(85, 89, 94, 96-98, 100, 102, 117). Um die katalytische Aktivität der hergestellten CuO- und NiO/Porenbeton-Katalysatoren nachzuweisen, wurde als Reaktionssystem die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid gewählt.

Die Oxidation des Kohlenmonoxids ist eine Gasphasenreaktion, die ohne Anwesenheit eines Katalysators bei Temperaturen oberhalb 700 °C erfolgt. Die große Reaktionsfähigkeit dieses Gases, seine Teilnahme als Ausgangstoff an zahlreichen anorganischen und organischen Reaktionen und seine bedeutende Rolle in der katalytischen Nachverbrennung im Umweltbereich machen dieses Reaktionssystem für Testversuche besonders geeignet.

Zuerst sollten die Bedingungen für die Versuche herausgefunden werden, die eine Vergleichsbasis für die katalytische Aktivität zwischen den kommerziell bekannten Katalysatoren und den Metalloxid-Porenbetonkatalysatoren liefern.

Im Rahmen der Testversuche wurde die Reduktion der Katalysatoren mit Kohlenmonoxid und die Oxidation des Kohlenmonoxids in Anwesenheit von Sauerstoff realisiert. Als Vergleichsparameter bei der Reduktion wurden die dynamische und Gleichgewichtskapazität der verwendeten Katalysatoren bestimmt, und bei der Oxidation wurden die Stoffumsätze verglichen.

7.1 Beschreibung der entwickelten Versuchsanlage

Die Auswahl und der Entwurf einer Versuchsanlage und eines Reaktors für die Ziele der heterogenen Katalyse richtet sich nach der Prozessart, der Reaktionsfähigkeit der Reaktanden, den vorhandenen Katalysatoren und nicht zuletzt nach den Reaktionsparametern wie Temperatur, Druck, Verweilzeit, Energie und Massentransport zwischen den einzelnen Phasen.

Für Gasphasenumwandlungen von großer Bedeutung sind eine ausreichende aktive Katalysatoroberfläche, der vollständige Kontakt der Gasphase mit dieser Oberfläche sowie die Verweilzeit und die Stoff- und Wärmeübertragung.

In der chemischen Industrie sind je nach Prozesstyp verschiedene Gas-Feststoffreaktoren wie Festbettreaktoren (Vollraumreaktor, Hordenreaktor, Rohrbündelreaktor, Flachbett-Kontaktoven) und Wirbelschichtreaktoren verbreitet ⁽¹¹⁸⁻¹¹⁹⁾.

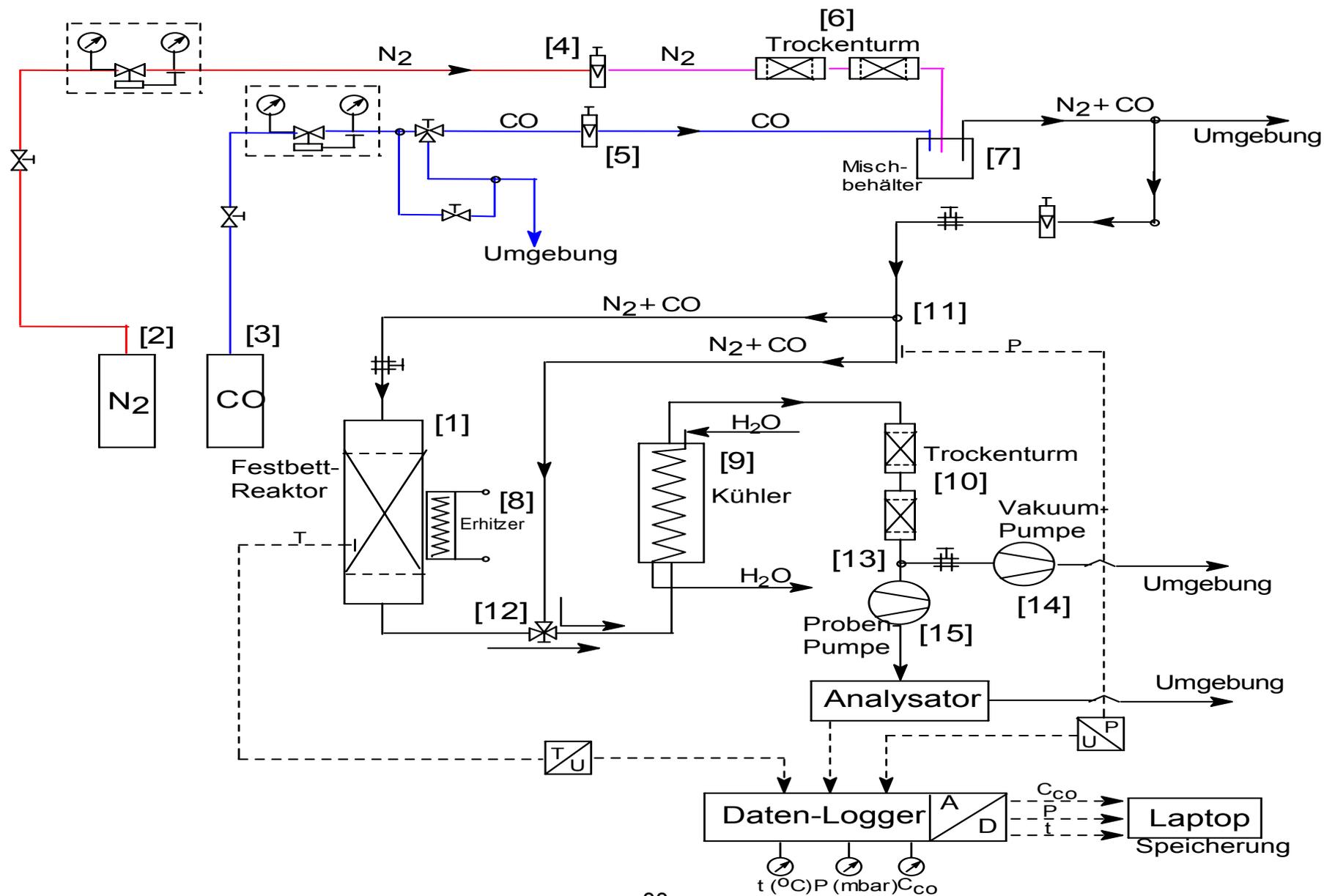
Große praktische Anwendung für Oxidationsreaktionen haben die Vollraumfestbett- und Wirbelschichtreaktoren. Bei Testversuchen im Labormaßstab werden meistens auch Festbettreaktoren vom Typ des Vollraumreaktors bevorzugt, weil die gewonnenen kinetischen Ergebnisse in gewisse Masse gleich auf solchen Reaktoren im Industriemaßstab übertragen werden können.

Aus diesen Überlegungen wurde eine Versuchsanlage mit Festbettreaktor entworfen. Sie besteht aus folgenden Komponenten:

- Festbettreaktor aus Quarzglas mit Siebboden: $H = 250 \text{ mm}$, $d = 20 \text{ mm}$ [1]
- Gasflaschen für CO [2] und N_2 [3]
- Rotameter für CO [4] und N_2 [5]
- 2 Trockentürme für N_2 [6]
- Mischbehälter [7]
- Erhitzer [8]
- Kühler [9]
- Trockentürme [10]
- Vierwegverteiler [11]
- Dreiwegverteiler [12]
- Dreiwegverteiler [13]
- Vakuumpumpe [14] für Evakuierung der Anlage
- Vakuumpumpe [15] für Gasprobenahme
- Gasanalysator [16]
- Rechner [17]

Im Schema 7.1 ist ein Fließbild der Testanlage abgebildet.

Schema 7.1: Testanlage



7.2 Experimentelle Untersuchungen der Katalysatorreduktion mit Kohlenmonoxid

Bevor die katalytische Fähigkeit eines Katalysators in einer bestimmten Reaktion geprüft wird, werden an erster Stelle Experimente zur Bestimmung der aktiven Oberfläche durchgeführt. Heterogen katalysierte Reaktionen setzen sich aus chemischen und rein physikalischen Reaktionsschritten zusammen. Damit ein katalytischer Prozess überhaupt ablaufen kann, müssen die Ausgangsstoffe zum Katalysator transportiert werden. Dann finden an der Oberfläche des Katalysators eine Adsorption der Reaktanden und danach eine chemische Reaktion statt. Schließlich erfolgt eine Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche.

Für die heterogene Katalyse ist die Chemisorption sehr wichtig, weil genau dann die chemischen Bindungen zwischen dem Katalysator und den Reaktanden geknüpft werden. Deshalb wird sie auch „aktivierte“ Adsorption genannt. Der Katalysator muss also mindestens einen der Reaktionspartner chemisorbieren. Es wird meistens angenommen, dass sehr effektive Adsorbentien auch gute Katalysatoren sind.

Die Reduktion des Katalysators mit Kohlenmonoxid ist auch eine experimentelle Möglichkeit, seine chemische Adsorptions- und Katalysatorfähigkeit zu untersuchen. Das reduzierende Gas wird zuerst an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, und dann reagiert es mit ihr chemisch. Sowohl bei der chemischen Adsorption als auch bei der Reduktion wird zuerst die Aufnahmekapazität des Katalysators gemessen. Wie schon erwähnt wurde, lässt sich durch Messung der physikalischen Adsorption eines Gases die spezifische Oberfläche des Katalysators ermitteln. Die Reduktionsversuche lassen aber auch mit Hilfe der Durchbruchs- und Gleichgewichtskapazität eine Aussage über die aktive spezifische Oberfläche des getesteten Katalysators zu.

7.2.1 Reduktionsablauf

Die Katalysatorproben wurden in das Innenrohr des Reaktors eingewogen. Höhe der Katalysatorschicht betrug 22 cm. Der Reaktor wurde in die Anlage eingebaut und die Probe 1 Stunde lang evakuiert, um die Oberfläche von Gasresten zu befreien. Danach wurde eine Aktivierung mit Luft für eine halbe Stunde bei 300 °C durchgeführt.

Die Reaktionsmischung des inerten Gases (N₂) und des Reaktivgases (CO) mit einem Volumendurchsatz von etwa 45 l/h wurde von einem Ausgangsgasgemisch CO/N₂ mit konstantem Volumendurchsatz genommen. Der Rest des Hauptgasstromes wurde in die Umgebung geleitet. Der Reaktor wurde mit Hilfe einer Heißluftpistole auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Die Eintrittskonzentration des Kohlenmonoxids im CO/N₂-Gasgemisch wurde über einen Bypass vor dem Reaktor mit Hilfe eines Gasanalysators gemessen. Nach dem Reaktor wurde die Gasmischung abgekühlt und die Austrittskonzentration des Kohlenmonoxids über den Gasanalysator noch einmal detektiert. Die Eintrittskonzentration des Kohlenmonoxids im Ausgangsgasgemisch wurde konstant gehalten. Es wurde nur die Reduktionstemperatur variiert.

Es wurden folgenden Arten von Katalysatoren bei der Reduktion mit Kohlenmonoxid untersucht:

1. Kupferoxid auf Porenbeton, Katalysator hergestellt durch Sprühimprägnierung:
CuO/PB/S

Beschreibung:

Träger:	Porenbeton: 1-3 mm
Metallsalzlösung:	C(Cu ²⁺) = 1,38 mol/l
Herstellungsverfahren:	Sprühimprägnierung
Cu-Gehalt :	15 % (AAS – Analyse)
Katalysatorkorngröße	2-3 mm

2. Nickeloxid auf Porenbeton, Katalysator hergestellt durch Sprühimprägnierung:
NiO/PB/S

Beschreibung:

Träger:	Porenbeton: 2-3 mm
Metallsalzlösung:	C(Ni ²⁺) = 1 mol/l
Herstellungsverfahren:	Sprühimprägnierung
Ni-Gehalt :	11 % (AAS – Analyse)
Katalysatorkorngröße	2-3 mm

3. Kommerzieller Katalysator auf der Basis von Kupfernitrat

Beschreibung:

Firma	Schmidt&Stahl, Mannheim
Bezeichnung	45 % CuO-Katalysator R 3-11/G
Träger:	Quarz, Magnesiumoxid
Cu-Gehalt	36 %
Katalysatorkorngröße	3-5 mm
Preis	ca. 75 Euro/kg

Die Reduktion startete ohne Induktionsphase. Es wurde gleich Kohlendioxid gebildet. Bei diesen Versuchen findet eine chemische Reaktion zwischen dem chemisorbierten Kohlenmonoxid und dem Katalysator statt (Reaktion 1). Das Kohlenmonoxid wird an den aktiven Zentren des Katalysators adsorbiert und reduziert das Kupferoxid an der Oberfläche des Katalysators zu Kupfer. Dabei entsteht als Reaktionsprodukt CO₂ nach folgendem Schema:



In den Abbildungen 7.1-7.4 sind die Reduktionsabläufe von bei 500 °C aktiviertem CuO/PB/S-Katalysator (Kat.5.1) bei 200, 300 und 400 °C und von einem kommerziellen CuO-Katalysator (IndK) bei 300 °C veranschaulicht. Die Konzentrationsverteilung für das Kohlenoxid hat den Charakter einer Durchbruchskurve. Spiegelbildlich ist die Konzentrationsverteilung des Kohlendioxids.

Aus den Konzentrationsverläufen wurde die Menge des Kohlenmonoxids als Gleichgewichts- und Durchbruchkapazität, sowie die Menge des bei der Reaktion entstandenen Kohlendioxids über die mittlere Retentionszeit t_R der Durchbruchkurven und über die Durchbruchzeit t_D berechnet (Gleichung 7-1–7-6) und in der Tabelle 7.1 zusammengefasst.

$$n_{CO} = 1/22,4 \cdot C_{CO}^E \cdot V \cdot t_R \quad [mmol] \quad (7-1)$$

$$a_{CO} = n_{CO} / m_{Kat} \quad [mmol/g \text{ Kat}] \quad (7-2)$$

$$n_{CO}^D = 1/22,4 \cdot C_{CO}^E \cdot V \cdot t_D \quad [mmol] \quad (7-3)$$

$$a_{CO}^D = n_{CO}^D / m_{Kat} \quad [mmol/g \text{ Kat}] \quad (7-4)$$

$$K_a = a_{CO} \cdot \rho_{Kat} / C_{CO}^E \quad (7-5)$$

$$a_{CO_2} = n_{CO_2} / m_{Kat} \quad [mmol/g \text{ Kat}] \quad (7-6)$$

Dabei sind: V = Volumendurchsatz in cm^3/min , C_{CO}^E = die Eintrittskonzentration des Kohlenmonoxids in mmol/cm^3 , a_{CO} = Gleichgewichtskapazität des Katalysators bezüglich des Kohlenmonoxid in mmol/g , a_{CO_2} = Gleichgewichtskapazität des Katalysators bezüglich des Kohlendioxids in mmol/g , a_{CO}^D = Durchbruchkapazität des Katalysators in mmol/g , n_{CO} = die in der Reaktion bis zum Gleichgewicht umgesetzte Menge an Kohlenmonoxid in mmol/min für t_R , n_{CO_2} = entstandene Menge Kohlendioxid in mmol ; n_{CO}^D = umgesetzte Menge von Kohlenmonoxid in mmol für Durchbruchzeit t_D , t_R = Retentionszeit in min (Als Retentionszeit wird bei symmetrischen Durchbruchkurven die Zeit bezeichnet, bei der die Hälfte der Eingangskonzentration erreicht ist. Die Retentionszeit ist proportional zur Gleichgewichtskapazität des Katalysators), t_D = Durchbruchzeit in min (Als Durchbruchzeit einer Durchbruchkurve wird die Zeit des Erscheinens der ersten bemerkbaren Spuren des Eingangsstoffs am Reaktoraustritt bezeichnet.), K_a = Gleichgewichtskonstante, ρ_{Kat} = scheinbare Katalysatordichte in g/cm^3 ; m_{kat} = Masse des Katalysators in der Bettschicht in g .

Abbildung 7.1: CuO/PB/S- Reduktion mit CO, T = 200 °C

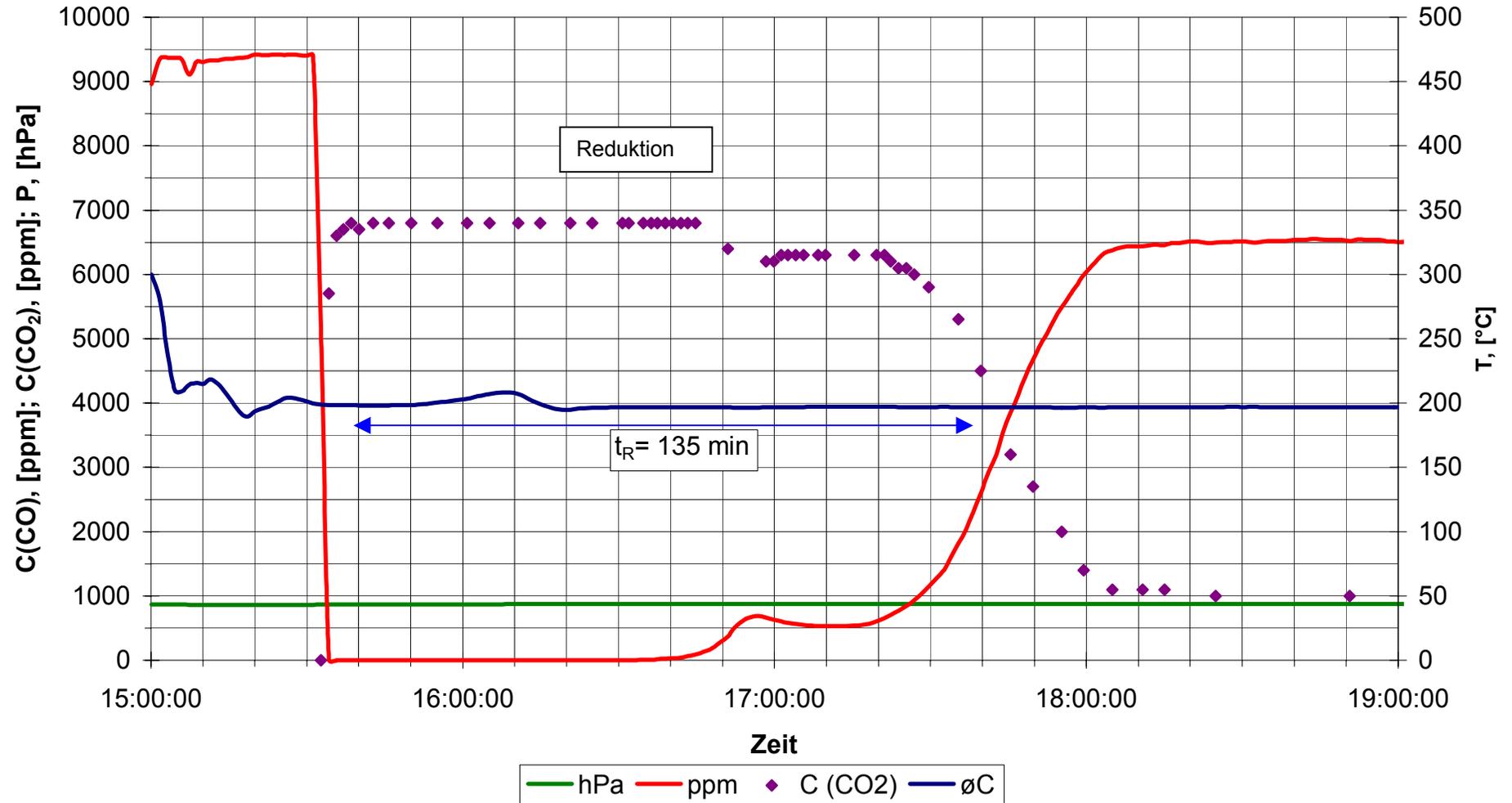


Abbildung 7.2: CuO/PB/S- Reduktion mit CO bei 300 °C

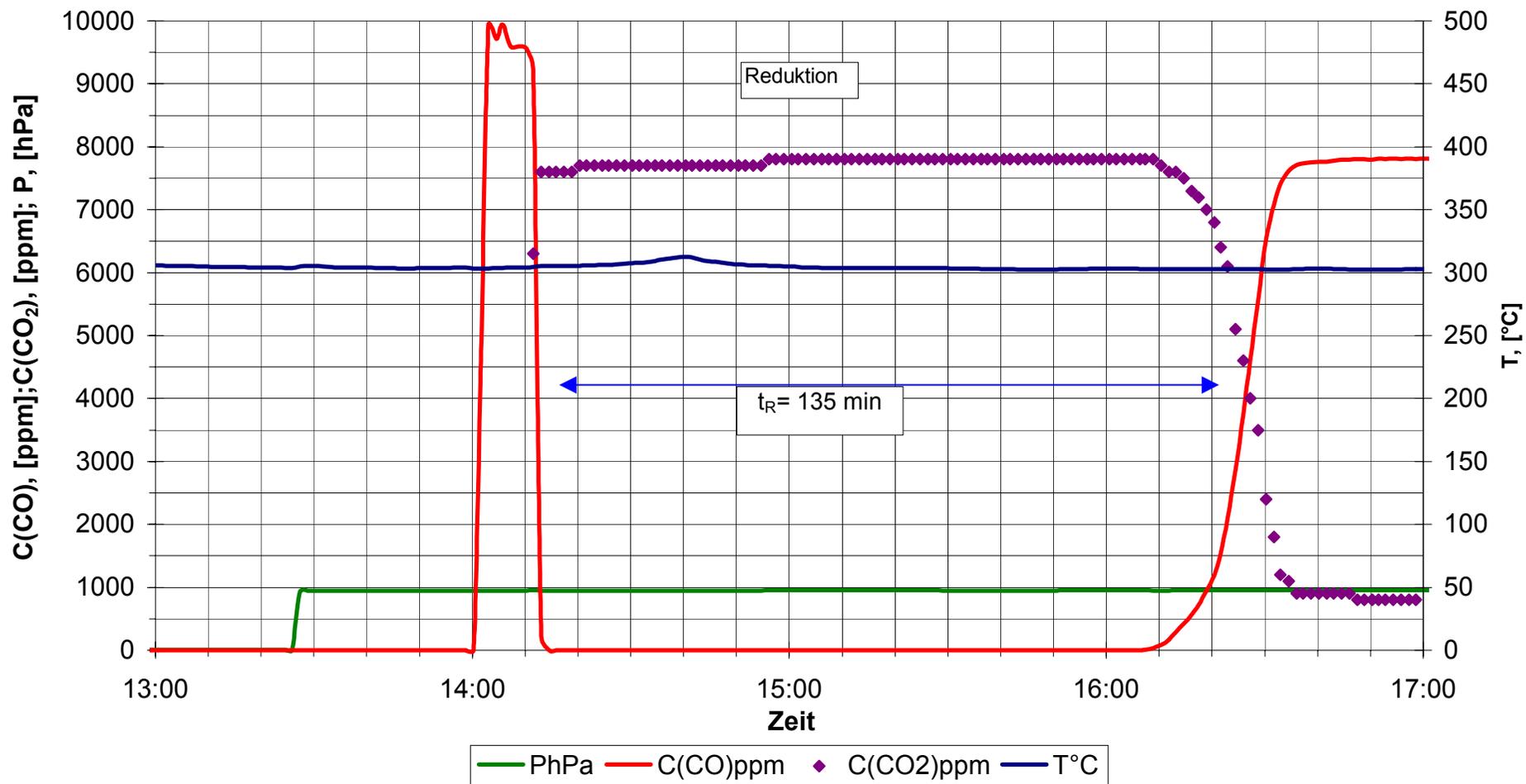
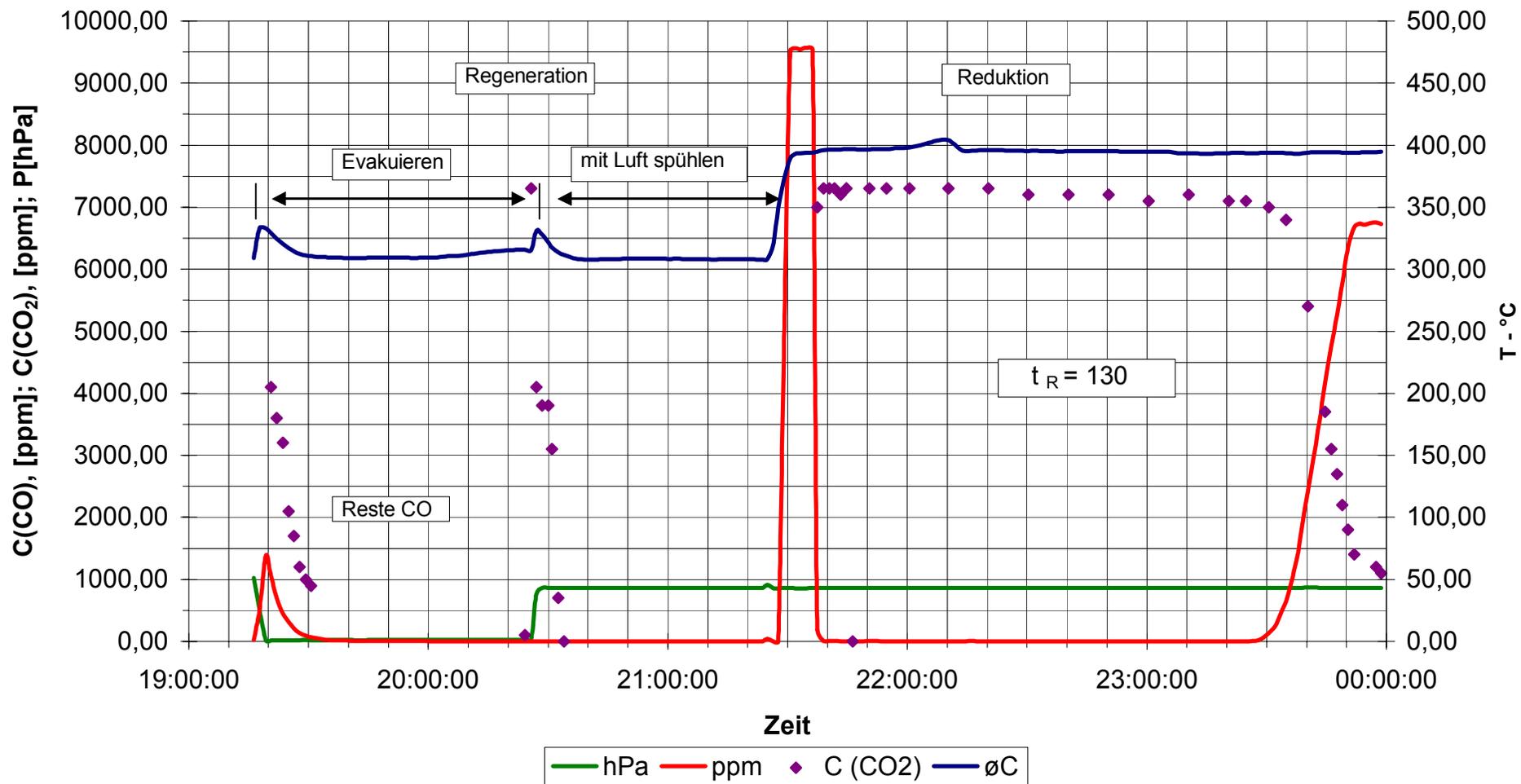


Abbildung 7.3: CuO/PB/S- Reduktion mit CO, T = 400 °C



Die Daten für die Durchbruchzeit, die mittlere Retentionszeit, die Gleichgewichts- und Durchbruchkapazität sind in der Tabelle 7.1 dargestellt.

Tabelle 7.1: Gleichgewichts- und Durchbruchkapazität bei der Katalysatorreduktion mit Kohlenmonoxid

<i>Katalysatorart</i>	<i>T,</i> [°C]	<i>C^E_{CO}</i> [Vol %]	<i>t_R</i> [min]	<i>a_{CO}</i> [mmol/g]	<i>a_{CO2}</i> [mmol/g]	<i>a_{CO}/a_{CO2}</i>	<i>t_D</i> [min]	<i>a^D_{CO}</i> [mmol/g]
CuO/PB/S	200	0,65	135	0,9	0,8	1,1	90-100	0,8
CuO/PB/S	300	0,78	135	1,1	1,0	1,0	120	1,0
CuO/PB/S	400	0,68	130	0,9	0,9	1,0	120	0,85
IndK	300	0,8	380	1,9	1,9	1,0	160	0,8
NiO/PB/S	300	0,66	85	0,6	0,6	1,0	70	0,5

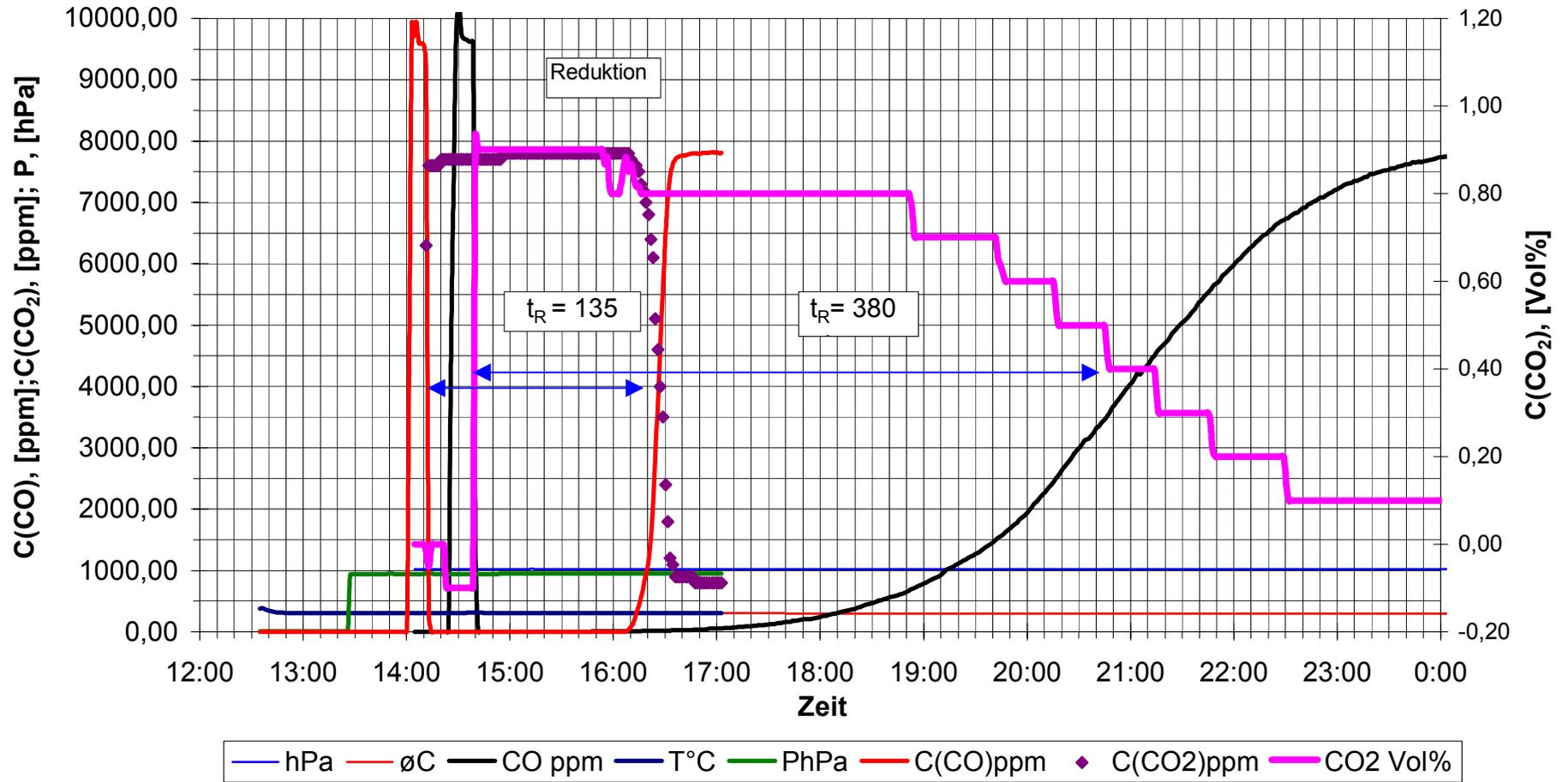
Abgesehen von der unterschiedlichen Partikelgröße, ist die Durchbruchkurve des industriellen Katalysators viel flacher als beim CuO/PB/S-Katalysator (Abbildung 7.5). Das deutet darauf hin, dass bei den beiden Katalysatoren unterschiedliche Transportmechanismen herrschen. Die flache Kurve des industriellen Katalysators weist auf eine ausgeprägte innere Diffusionshemmung hin, weil er vom Typ des Tauchkatalysators ist. Beim Katalysator auf der Basis von Porenbeton hat die Durchbruchkurve einen steilen Verlauf, weil der Katalysator aus der Kategorie des Schalentyps ist. Das Porensystem bei ihm ist weitgehend abgeschlossen und die innere Diffusion ist stark gehemmt.

Die beiden Konzentrationsverläufe entsprechen den Messungen der spezifischen Oberfläche. Die Oberfläche beim kommerziellen Katalysator ist $282 \text{ m}^2/\text{g}$, und damit ist die innere Oberfläche gemeint. Beim CuO/PB/S-Katalysator beträgt die spezifische Oberfläche etwa $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Reaktion findet am hergestellten Katalysator auf einer Metalloxidschale und am industriellen auf der inneren Oberfläche statt. Die beiden Kurven deuten auch auf eine unterschiedliche Gleichgewichtskapazität hin. Die Fläche links der Durchbruchskurve des industriellen Katalysators ist 2,5mal größer als beim CuO/PB/S-Katalysator.

Für eine heterogen-katalytische Reaktion ist die Durchbruchkapazität des Katalysators von großer Bedeutung, weil nach dem Verbrauch dieser Kapazität im Reaktionssystem erste Spuren des Ausgangsstoffs Kohlenmonoxid auftreten. Zu diesem Zeitpunkt ist eine Regenerierung des vorhandenen Katalysators notwendig. Die Durchbruchkapazität ist auch proportional zur Durchbruchzeit. Die beiden Kurven der Konzentrationsverteilung des Kohlenmonoxids haben etwa die gleiche dynamische Kapazität, weil die Durchbruchzeiten fast gleich sind. Die große Gleichgewichtskapazität beim industriellen Katalysator wird nicht vollständig ausgenutzt, weil nur die Durchbruchkatalysatorkapazität gebraucht wird, wenn die Reaktion unter dynamischen Bedingungen betrieben wird.

Die berechneten Werte für die Durchbruchs- und Gleichgewichtskapazität des NiO/PB/S-Katalysators zeigten, dass er eine etwa 2-mal niedrigere Aktivität im Vergleich zum CuO/PB/S-Katalysator hat.

Abbildung 7.5: CuO/PB/S- Reduktion mit CO bei 300 °C, IndK - Reduktion mit CO, T = 300 °C



Als Ergänzung zu den oben beschriebenen Experimenten wurde auch eine Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) an verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Die TPR-Messungen wurden mit einem CO/Ar-Gemisch (CO-Konzentration 5%) im Temperaturbereich von 20-800°C durchgeführt. Aus den TPR-Profilen (Abbildungen 7.6-7.9) der getesteten Katalysatoren CuO/PB/S, CuO (in Drahtform), CuO/SiO₂ (Tauchimprägnierung) und NiO/PB/S wurden die Gleichgewichtskapazitäten bestimmt (Tabelle 7.2). Die Daten wurden mit dem als Standard ausgewählten kommerziellen Katalysator CuO (in Drahtform) verglichen.

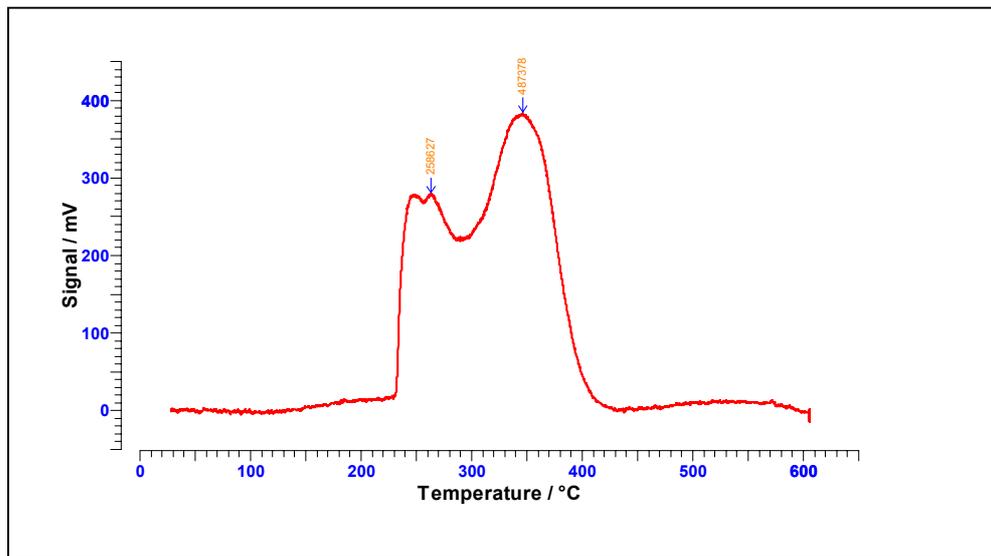


Abbildung 7.6: TPR-Profil eines CuO/PB/S-Katalysators

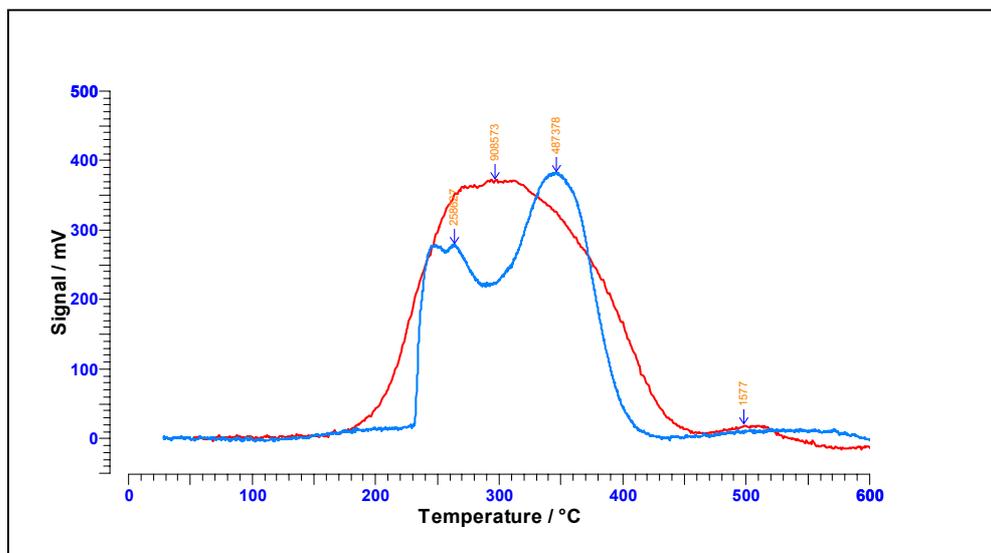


Abbildung 7.7: TPR-Profile der CuO/PB/S (rot) und CuO (blau) Katalysatoren

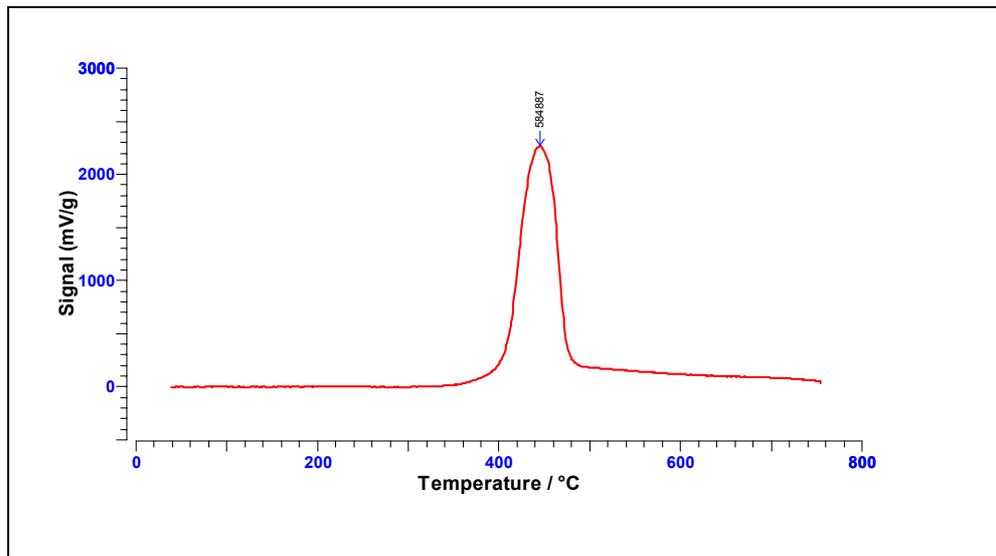


Abbildung 7.8: TPR-Profil eines CuO/SiO₂/T-Katalysator

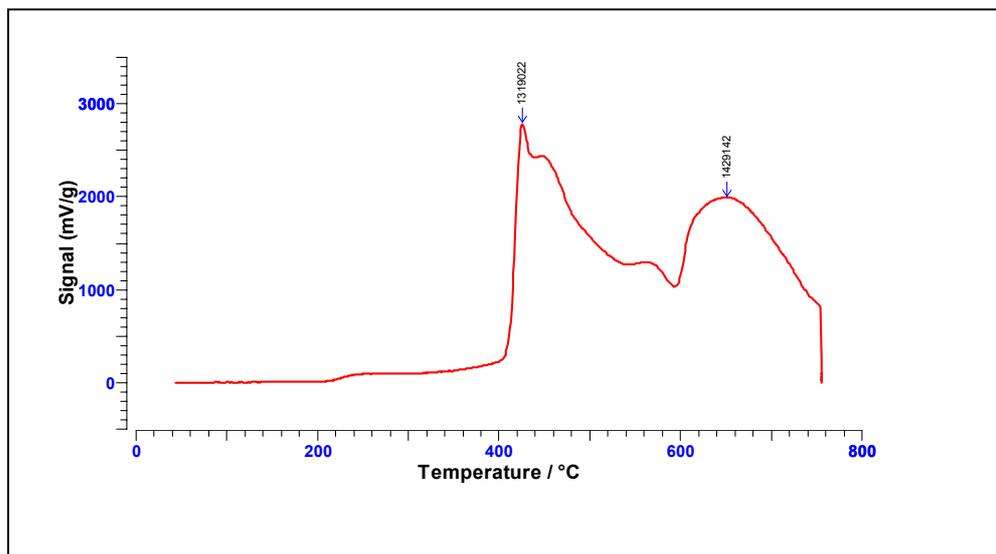


Abbildung 7.9: TPR-Profil eines NiO/PB/S-Katalysator

Tabelle 7.2: Gleichgewichtskapazität aus den TPR-Profilen der Katalysatoren berechnet

<i>Katalysatorart</i>	<i>T,</i> <i>[°C]</i>	<i>C^E_{CO,}</i> <i>[Vol %]</i>	<i>t_{R,}</i> <i>[min]</i>	<i>a_{CO,}</i> <i>[mmol/g]</i>
CuO/PB/S	200-400	5	55	2,25
CuO/Drahtform/TPR	200-400	5	Keine Angaben	2,74
CuO/SiO ₂ /T	380-500	5	7	0,397
NiO/PB/S	400-850	5	45	1,865

Mit der Hilfe der TPR wurde auch bewiesen, dass von den auf Porenbetonbasis entwickelten Katalysatoren der CuO/PB/S-Katalysator die größte Kapazität besitzt, die gleichzeitig vergleichbar mit der Gleichgewichtskapazität des CuO in Drahtform ist.

7.2.2 Katalysatorregeneration

Interessant war festzustellen, wie sich der eingesetzte Katalysator regenerieren lässt. Zu diesem Zweck wurden mit dem CuO/PB/S-Katalysator und mit dem kommerziellen Katalysator Chemisorptionsversuche mit Sauerstoff mit einer Eintrittskonzentration von 1 Vol.% durchgeführt (Abbildung 7.10). Die aufgenommenen Durchbruchkurven hatten dieselbe Form wie die bei der Reduktion. Die Reoxidation des industriellen Katalysators wird wie bei dem Reduktionsprozess innen durch die Diffusion bestimmt. Deshalb war die Kurve flacher. Auf dem durch Sprühimprägnierung hergestellten Katalysator findet die Reoxidation nur auf einer dünnen Schale von Kupferoxid statt, und die Kurve hat einen steilen Charakter. Aus diesen Gründen hat dieser Katalysator Vorteile auch bei der Regenerierung: Die Retentionszeit ist 10 min und also etwa 10mal weniger als bei

dem anderen Katalysatortyp (Retentionszeit: 95 min). Aus den Werten der Retentionszeiten wurden die Gleichgewichtskapazitäten berechnet (IndK: $\sim 0,5$ mmol/g und CuO/PB/S: $\sim 0,13$ mmol/g).

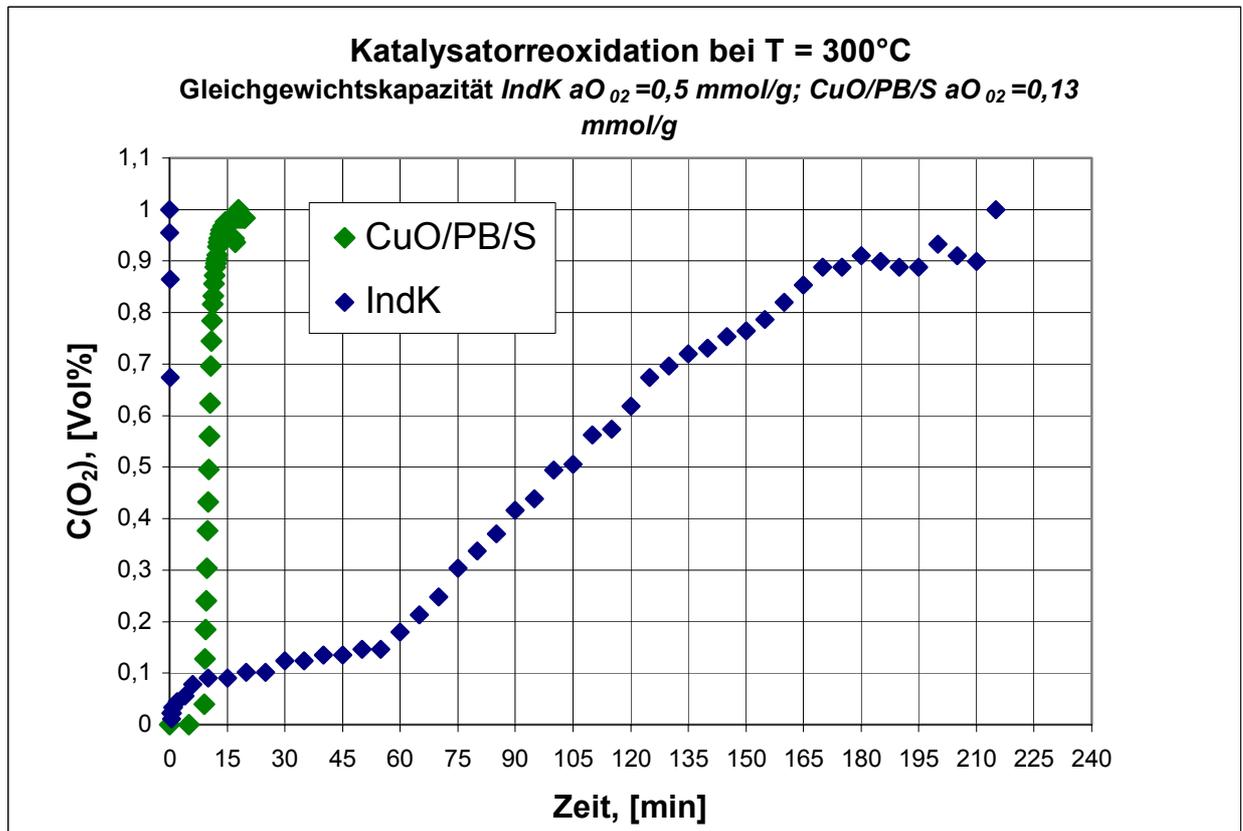


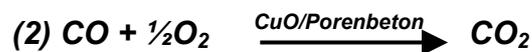
Abbildung 7.10: Regenerierung (Reoxidation) der reduzierten Katalysatoren bei T = 300°C

Obwohl die Eintrittskonzentrationen von Kohlenmonoxid und Sauerstoff gleich eingestellt wurden, waren die Ergebnisse für die Kapazitäten nicht gleich. Es wurde festgestellt, dass bei niedrigen Konzentrationen im Bereich von 1 Vol.% der Katalysator nicht vollständig regeneriert werden kann.

Bei der Reoxidation hat der CuO/PB/S-Katalysator wegen des schnelleren Prozessverlaufs, wiederum einen Vorteil gegenüber dem industriellen Katalysator, weil die Gleichgewichtskapazität schneller erreicht wird.

7.3 Experimentelle Untersuchungen der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff

Ähnlich den Reduktionsversuchen wurden zum Beweis der katalytischen Fähigkeit der hergestellten Katalysatoren auch experimentelle Untersuchungen zur Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff durchgeführt (Reaktion 2). Damit wurde bezweckt, in einer Oxidationsreaktion die Aktivität der Katalysatoren vom Tauch- und Sprühtyp mit der Aktivität des industriellen Katalysators zu vergleichen.



Für die Experimente wurden folgenden Katalysatoren verwendet:

1. Kupferoxid auf Porenbeton, Katalysator hergestellt durch Tauchimprägnierung:
CuO/PB/T

Beschreibung:

Träger:	Porenbeton: 1 – 1,4 mm
Metallsalzlösung:	C(Cu ²⁺) = 0,1 mol/l
Herstellungsverfahren:	Tauchimprägnierung
Cu-Gehalt :	10 % (AAS – Analyse)
Katalysatorkorngröße	1-1,4 mm

2. Nickeloxid auf Porenbeton, Katalysator hergestellt durch Tauchimprägnierung:
NiO/PB/T

Beschreibung:

Träger:	Porenbeton: 0,045 – 0,200 mm
Metallsalzlösung:	C(Ni ²⁺) = 4,1 mol/l
Herstellungsverfahren:	Tauchimprägnierung
Ni-Gehalt :	14,23 % (AAS – Analyse)
Katalysatorkorngröße:	0,710 – 1mm

3. Kupferoxid auf Porenbeton, Katalysator hergestellt durch Sprühimprägnierung
CuO/PB/S:

Beschreibung:

Träger:	Porenbeton: 1-3 mm
Metallsalzlösung:	$C(\text{Cu}^{2+}) = 1,38 \text{ mol/l}$
Herstellungsverfahren:	Sprühimprägnierung
Cu-Gehalt :	15 % (AAS – Analyse)
Katalysatorkorngröße	2-3 mm

4. Nickeloxid auf Porenbeton, Katalysator hergestellt durch Sprühimprägnierung:
NiO/PB/S

Beschreibung:

Träger:	Porenbeton: 1-3 mm
Metallsalzlösung:	$C(\text{Ni}^{2+}) = 1 \text{ mol/l}$
Herstellungsverfahren:	Sprühimprägnierung
Ni-Gehalt :	11 % (AAS – Analyse)
Katalysatorkorngröße	2-3 mm

5. Kommerzieller Katalysator auf der Basis von Kupfernitrat:

Beschreibung:

Firma	Schmidt&Stahl, Mannheim
Bezeichnung	45 % CuO-Katalysator R 3-11/G
Träger:	Quarz, Magnesiumoxid
Cu-Gehalt	36 %
Katalysatorkorngröße	3-5 mm

7.3.1. Oxidationsablauf:

Die eingewogene Katalysatormasse wurde in den Reaktor eingefüllt. Die Schichthöhe des Katalysators betrug 22 cm mit Ausnahme des NiO/PB/T-Katalysators. Als Vorbereitungsstufe wurden die Anlage und der Reaktor unter Vakuum 1 Stunde lang evakuiert und dann folgte eine halbe Stunde Aktivierung mit Luft bei 300 °C. Ein Gasgemisch aus Stickstoff, Kohlenmonoxid und Sauerstoff mit konstantem Volumendurchsatz von etwa 60 l/h wurde in den Reaktor geleitet. Der Reaktor wurde mit einer Heißluftpistole auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, und die Eintritts- und Austrittskonzentrationen des Kohlenmonoxids und des Sauerstoffs und die Austrittskonzentration des Kohlenmonoxids im Gasgemisch wurden mit Hilfe der Gasanalytoren gemessen.

Als erstes wurde für die oben beschriebenen Katalysatoren die Temperaturabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung in Anwesenheit von Sauerstoff untersucht. So konnte festgestellt werden, ab welcher Temperatur der eingesetzte Katalysator aktiv ist und wie groß der Kohlenmonoxidumsatz ist. In den Untersuchungen wurde die Temperatur der Oxidation variiert. Die Eintrittskonzentration des Kohlenmonoxids und des Sauerstoffs im Ausgangsgasgemisch wurde konstant gehalten.

Es wurden auch weitere Versuche durchgeführt, bei denen die Sauerstoffkonzentration konstant war und nur die Kohlenmonoxidkonzentration am Reaktor (für IndK und für CuO/PB/S im Bereich von 0,09 bis 0,98 Vol.% und für NiO/PB/S im Bereich 0,63-1,28 Vol%) variiert wurde, sowie solche, bei denen die Kohlenmonoxidkonzentration konstant war und die Sauerstoffkonzentration im Bereich von 0,09 bis 1,20 Vol.% geändert wurde. Der Volumendurchsatz (etwa 60 l/h), die Reaktionsschichthöhe (22 cm) und die Temperatur wurden nicht variiert. Die Katalysatorproben stammten aus der Versuchsreihe der durch Sprühimprägnierung hergestellten Katalysatoren, und als Referenz wurde der oben genannte kommerzielle Katalysator angewendet.

7.3.2 Ergebnisse der Oxidation des Kohlenmonoxids mit Sauerstoff

Die Oxidation verlief für alle getesteten Katalysatoren ohne Induktionsphase. Gleich nach dem Umschalten vom Bypass auf den Reaktor wurde das Reaktionsprodukt Kohlendioxid detektiert.

Die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff sind in den Tabellen 11.3-11.7 (siehe Anhang) dargestellt.

Die Angaben zeigen, dass der Kupferoxidkatalysator vom Schalentyp (CuO/PB/S) erst bei einer Temperatur ab 125 °C aktiv wurde. Bei 200 °C ist der Umsatz von Kohlenmonoxid 100%. Der Kupferoxidkatalysator vom Tauchtyp (CuO/PB/T) fing erst bei 160°C an, Aktivität zu zeigen, und 100 % Kohlenmonoxidumsatz wurden bei einer Temperatur von 300 °C erreicht. Mit dem Nickeloxidkatalysator vom Schalentyp wurde eine Kohlenmonoxidumwandlung erst bei 200 °C möglich. Bei 300 °C wandelte sich die ganze Menge Kohlenmonoxid in Kohlendioxid um. Der durch Tauchimprägnierung hergestellte Nickeloxidkatalysator, hatte eine noch niedrigere Aktivität. Mit ihm bildete sich erst ab 400 °C Kohlendioxid.

Aus Firmenangaben ist es bekannt, dass der kommerzielle Katalysator auf Kupferoxidbasis schon bei 25 °C aktiv ist. Experimentell wandelte er das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid erst bei einer Temperatur von 100 °C mit einem Kohlenmonoxidumsatz von 100 % um.

In der Abbildung 7.11 ist der Umsatz des Kohlenmonoxids bei seiner Oxidation in Anwesenheit von Sauerstoff graphisch als Funktion der Reaktionstemperatur gezeigt. Die dargestellten Kurven illustrieren den so genannten „Sprung“ der in der Reaktion eingesetzten Katalysatoren. Es ist leicht zu ersehen, dass der industrielle Kupferoxid-Katalysator bei niedrigeren Temperaturen aktiver ist. Unter den entwickelten Modellkatalysatoren auf Porenbetonbasis zeigte das durch Sprühimprägnierung hergestellte Kupferoxid die höchste Aktivität unter 200 °C. Die Nickeloxidkatalysatoren auf Porenbetonbasis waren im Vergleich zu den Kupferoxidkatalysatoren erst bei höheren Temperaturen aktiv.

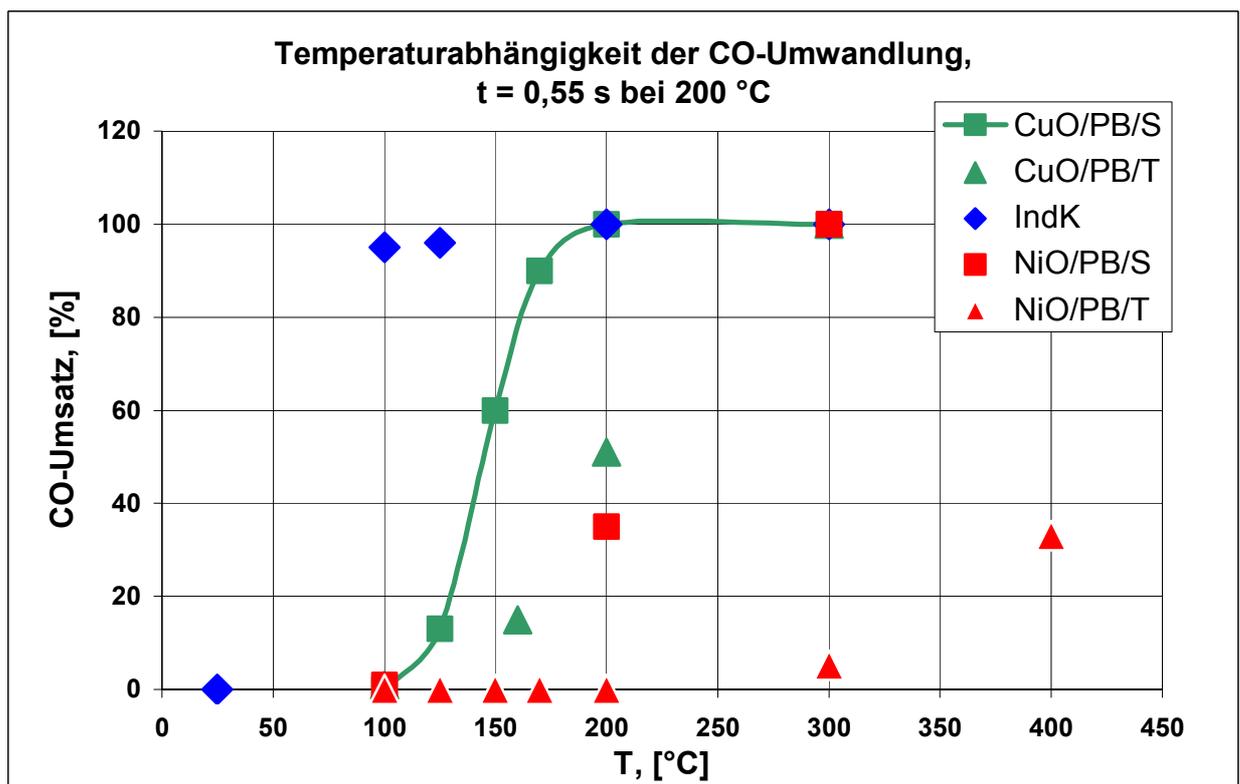


Abbildung 7.11: Temperaturabhängigkeit der CO-Umwandlung mit verschiedenen Katalysatoren

Dieser Befund stimmt auch mit den Literaturdaten über andere Nickeloxidkatalysatoren überein, die generell bei höheren Temperaturen eingesetzt werden ^(85, 94).

Die Kurve des Kohlenmonoxidumsatzes hat sowohl für den kommerziellen Katalysator als auch für die Porenbetonkatalysatoren den gleichen Verlauf. Die höhere Aktivität des industriellen Katalysators im Vergleich zu den anderen lässt sich mit dem höheren Kupferoxidgehalt erklären.

Die experimentellen Daten für den im Reaktor erzielten CO-Umsatz im logarithmischen Maßstab sind in den Abbildungen 7.12-7.15 dargestellt. Die eingetragenen Werte entsprechen dem Mittelwert der umgesetzten Kohlenmonoxidmenge und der entstandenen Kohlendioxidmenge pro Katalysatorvolumen (Gleichung 7-7).

$$r = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta n_{CO}}{V_{Kat} t} + \frac{n_{CO_2}}{V_{Kat} t} \right] \quad [mmol/cm^3 Kat min] \quad (7-7)$$

Dabei sind: r = Reaktionsgeschwindigkeit in $mmol/cm^3 Kat min$, Δn_{CO} die im Reaktor umgesetzte Menge Kohlenmonoxid in $mmol/min$, n_{CO_2} die im Reaktor entstandene Kohlendioxidmenge in $mmol/min$ und V_{kat} das Volumen der Katalysatorschicht in cm^3 und t = Verweilzeit in min .

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion berechnet man als zeitliche Änderung der Stoffmenge n_i eines Reaktanden i bezogen auf das Katalysatorvolumen (Gleichung 7-8)

$$r = \frac{dn_i}{V_{kat} dt} = kf(c_i) \quad [mmol/cm^3 Kat min] \quad (7-8)$$

Hier sind r = Reaktionsgeschwindigkeit in $mmol/cm^3 Kat min$, k = die Geschwindigkeitskonstante, V_{kat} = Katalysatorvolumen in cm^3 , c_i = Konzentration der Ausgangsprodukte in $mmol$, $f(c_i)$ = Funktion der Konzentration der Ausgangsprodukte, die vom Mechanismus der Reaktion abhängt und t = Verweilzeit in min .

Die Geschwindigkeitskonstante ist meistens die des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei einer komplexen Reaktion. Die mit Gleichung (7-7) ermittelte mittlere Geschwindigkeit entspricht nach Gleichung (7-8) dem Ausdruck:

$$r = \frac{\Delta n_i}{V_{kat} t} = \frac{k \int_0^t f(c_i) dt}{t} \quad (7-9)$$

Da bei konstanter Temperatur gearbeitet wurde darf die (nur temperaturabhängige) Geschwindigkeitskonstante vor dem Integralzeichen herausgenommen werden. Falls der Mechanismus der Reaktion im ganzen Temperaturbereich unverändert bleibt, wird das Integral denselben Wert bei gleichen Ausgangskonzentrationen und gleichen Verweilzeit haben, also

$$r = k \text{ const} = \text{const} A e^{-E_a / RT} \quad (7-10)$$

Das erlaubt eine Arrhenius-Auftragung zur Ermittlung der effektiven Aktivierungsenergie, wie in den Abbildungen 7.12-7.15 dargestellt ist.

Wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt unverändert bleibt, dann erscheint nur eine Gerade, aus deren Neigung die Aktivierungsenergie berechnet werden kann. Bei Veränderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes taucht ein Knick auf. Diffusionskontrollierte Reaktionen haben eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 10 kJ/mol und bei katalytischen Reaktionen, deren geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine Chemisorption oder chemische Reaktion ist (kinetischer Bereich), beträgt die Aktivierungsenergie meistens zwischen 30 und 100 kJ/mol.

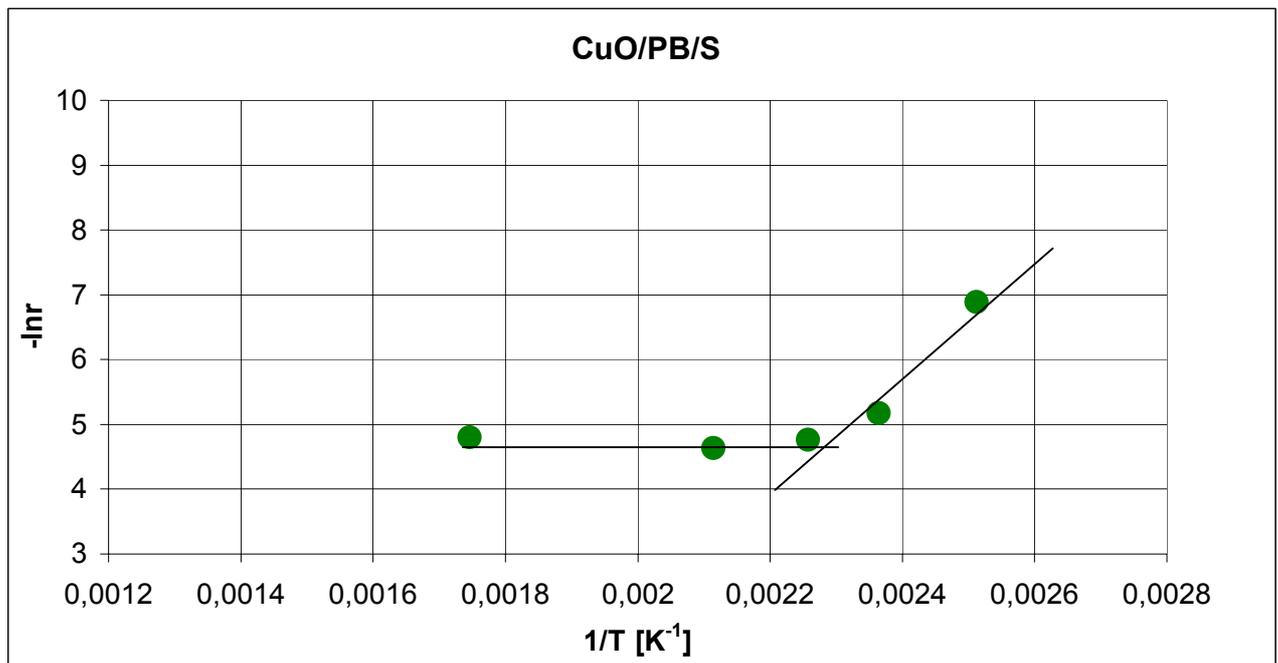


Abbildung 7.12: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff an CuO/PB/S

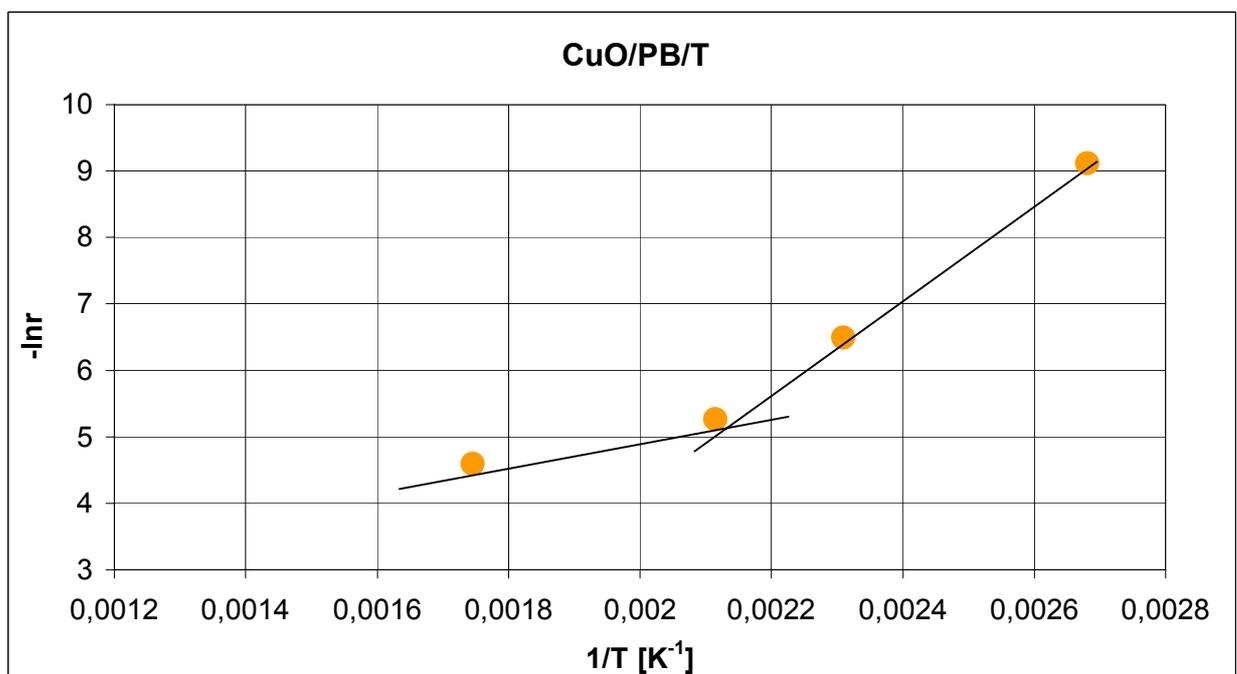


Abbildung 7.13: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff an CuO/PB/T

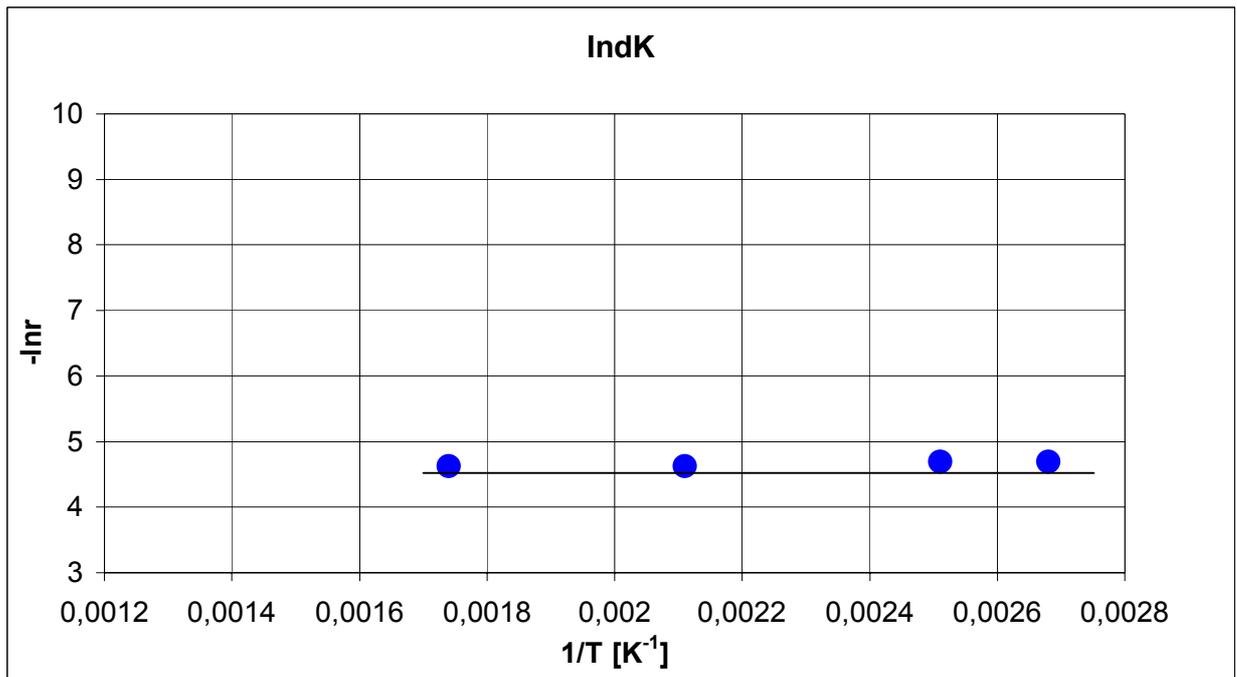


Abbildung 7.14: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff an IndK

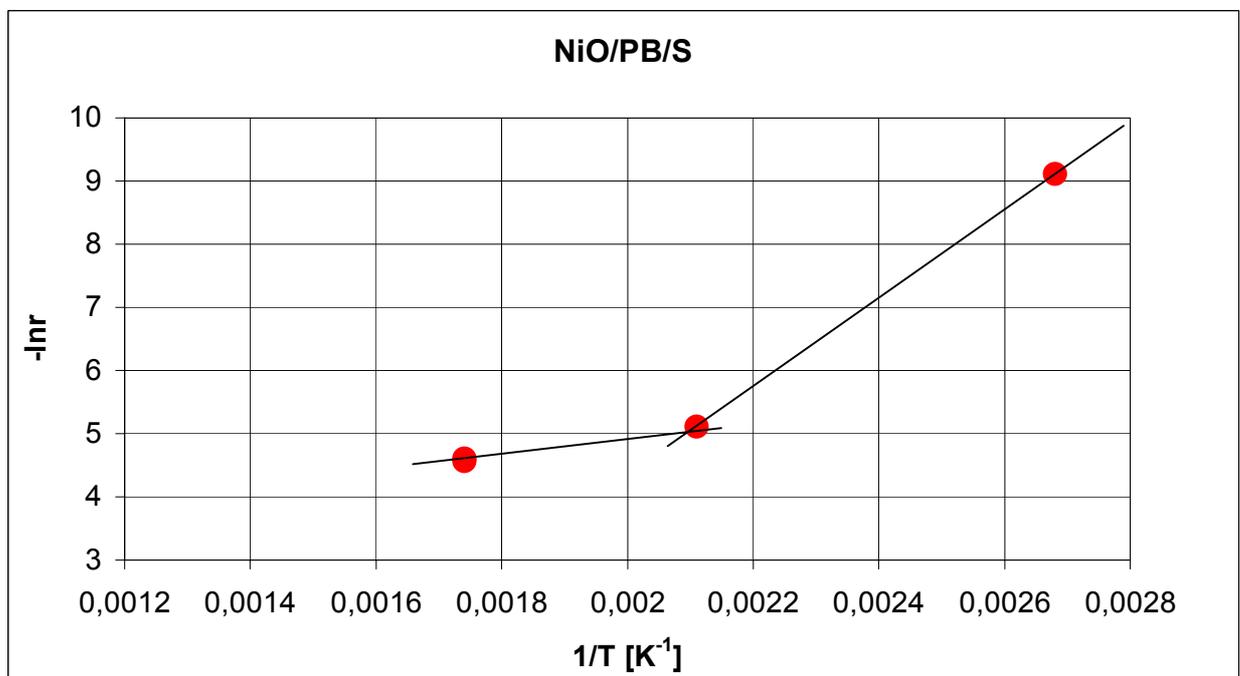


Abbildung 7.15: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff an NiO/PB/S

Bei dem CuO/PB/S-Katalysator sowie bei dem NiO/PB/S-Katalysator sind deutlich zwei Bereiche zu erkennen: bei niedrigen Temperaturen der kinetische Bereich (E_a beträgt ca. 60 kJ/mol für CuO/PB/S-Katalysator und ca. 70 kJ/mol für NiO/PB/S-Katalysator) und bei höheren Temperaturen der Diffusionsbereich (E_a beträgt ca. 10 kJ/mol für CuO/PB/S-Katalysator und ca. 8 kJ/mol für NiO/PB/S-Katalysator).

Bei dem CuO/PB/T-Katalysator sind auch zwei Bereichen (kinetischen Bereich E_a ca. 64 kJ/mol und den Diffusionsbereich E_a ca. 15 kJ/mol) zu erkennen und eher der reaktionskinetische Bereich konnte als maßgebend ersehen.

Bei dem kommerziellen Katalysator ist im ganzen untersuchten Temperaturintervall nur ein Bereich erkennbar, der Diffusionsbereich (E_a beträgt ca. 16 kJ/mol). Die aus der Neigung der Geraden abgeleiteten scheinbaren Aktivierungsenergien für die entsprechenden kinetischen und Diffusionsbereiche liegen in akzeptablen für die Diffusion und für die chemische Reaktion erwarteten Grenzen.

Aus den in den Tabellen 11.3-11.12 dargestellten experimentellen Daten für die CO-Oxidation ist eindeutig zu ersehen, dass die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktion 2 nicht exakt eingehalten werden. Es liegt eine systematische Abweichung von den stöchiometrischen Verhältnissen der CO-Umwandlung vor, die auch graphisch in der Abbildung 7.18 dargestellt ist.

Für den Sauerstoffumsatz wurden noch größere Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis festgestellt (Abbildung 7.16). Diese systematischen Abweichungen sind wahrscheinlich auf einen experimentellen Messfehler zurückzuführen.

Auf Grund der begrenzten experimentellen Ergebnisse bezüglich der Reaktionskinetik war es in der vorliegenden Arbeit nicht möglich, einen konkreten Reaktionsmechanismus vorzuschlagen.

Als Illustration ist in der Abbildung 7.17 graphisch die Konzentrationsabhängigkeit des Sauerstoffumsatzes von dem Verhältnis der mittleren Konzentrationen des Kohlenmonoxids und des Sauerstoffs dargestellt. Es wurde angenommen, dass die Temperaturprofile im Reaktor linear sind, und deshalb wurde eine Korrelation mit den mittleren Konzentrationen des Sauerstoffs und des Kohlenmonoxids dargestellt.

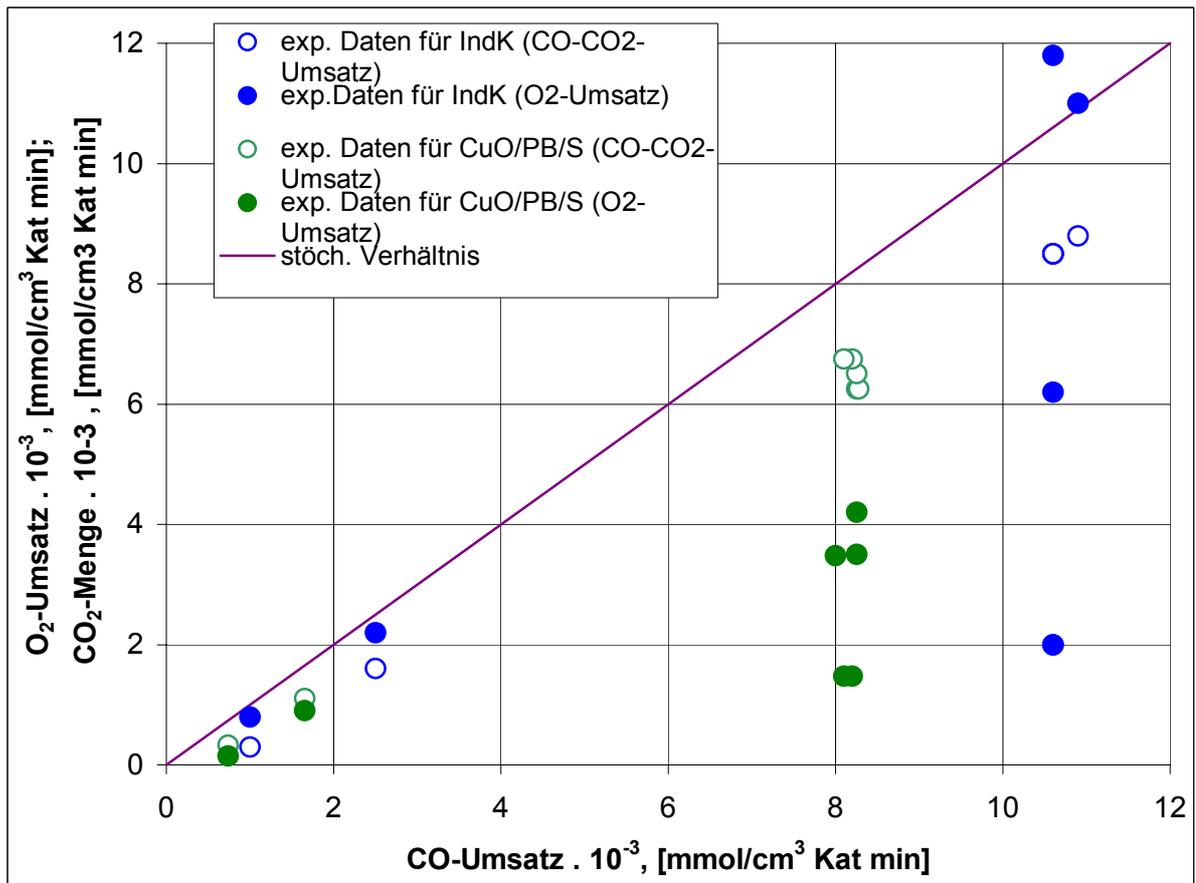


Abbildung 7.16: Vergleich der experimentellen Daten mit dem stöchiometrischen Verhältnis nach der Reaktion 2

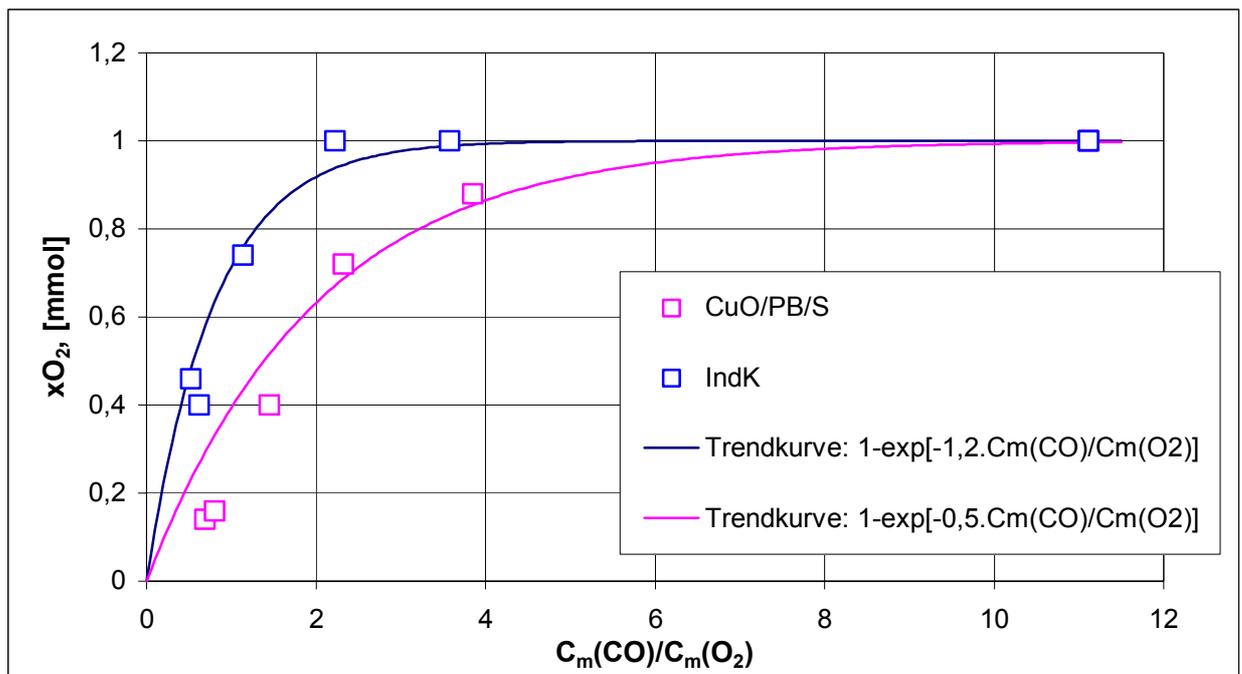


Abbildung 7.17: Konzentrationsabhängigkeit des Sauerstoffumsatzes

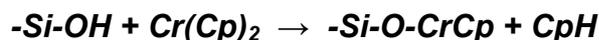
8 Präparative Darstellung von Metallocen-Porenbetonkatalysatoren

Die Polymerisation von Olefinen ist eine industriell bedeutende Reaktion. Immer mehr im Mittelpunkt steht dabei das Interesse an der Entwicklung innovativer und hoch selektiver Katalysatoren. Seit Mitte der 50er Jahren gelang K. Ziegler eine Niederdruckpolymerisation von Ethylen mit metallorganischen Mischkatalysatoren ⁽¹²⁰⁻¹²¹⁾. Zur gleichen Zeit entwickelte Philipps USA heterogene Chromkatalysatoren auf der Basis von SiO₂. Die Philipps-Katalysatoren entstehen durch Tränken von amorphem Silicagel, Aluminiumoxid oder von Alumosilicaten mit Chromaten oder Chromoxid ⁽¹²²⁻¹³⁰⁾. In den 70-iger Jahren wurden von *Karol et al.* Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Organochromverbindungen wie Chromocen ⁽¹³¹⁻¹³⁷⁾, Bis(triphenylsilyl)-chromat ⁽¹³⁸⁾, Bis(indenyl)- und Bis(flourenyl)chrom ⁽¹³⁹⁻¹⁴⁰⁾ etc. präparativ hergestellt und getestet.

Beim Philipps-Katalysator Chrom(VI)oxid auf Siliciumdioxid wurde festgestellt, dass nach der Imprägnierung Chrom(VI)-Spezies auf der Oberfläche vorhanden sind ^(122, 124, 125, 126, 128-130). Mit Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Olefinen werden die Chrom(VI)-Spezies zu koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindungen mit Chrom(II) und Cr(III) reduziert ⁽¹³⁰⁾.

Die Reaktion zwischen den Oberflächen-OH-Gruppen des Trägers Siliciumdioxid und dem geträgerten Chromocen verläuft nach folgendem Schema ^(131-137, 141-149):

An einzelnen OH-Gruppen:



und/oder an nebeneinander liegenden OH-Gruppen (Abbildung 8.1):

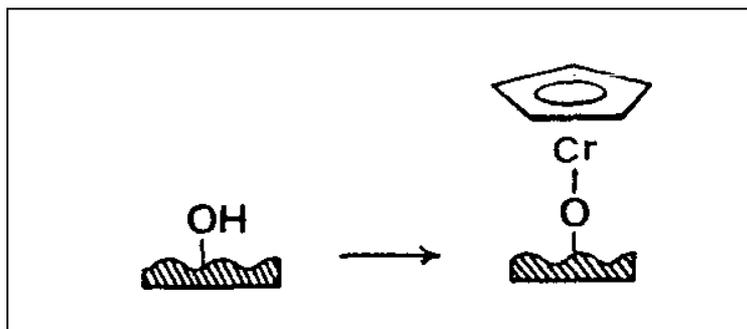
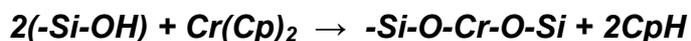


Abbildung 8.1: Oberflächen Cr(II)-Zentren auf Siliciumdioxid ⁽¹⁴²⁾

An erster Stelle bei der Polymerisation von Ethylen an diesen Katalysatoren wird ein Molekül an ein Chrom(II)-Zentrum koordinativ als Ethylligand gebunden. Das formulierte Cr-H-Fragment ist sozusagen der Start der Polymerisation, weil hier auch die anderen Ethylenmoleküle gebunden werden. Auf diesem Weg entsteht die Polyethylenkette. In den 90er Jahren wurde auch versucht, für Polymerisationskatalysatoren Chromocen auf Magnesiumoxid zu heterogenisieren ⁽¹⁵⁰⁾. Die Kristalle des Magnesiumoxids besitzen kationische (Lewis) Zentren Mg^{2+} und anionische Zentren O^{2-} , die mit den Molekülen des Chromocens in Wechselwirkung treten (Abbildung 8.2). Es wurde aber keine chemische Adsorption des Chromocens auf den aktiven Zentren des Magnesiumoxids wie beim Silicium- oder Aluminiumoxid beobachtet. Aus diesen Gründen eignet sich das Magnesiumoxid nicht besonders gut als Träger für Chromocenkatalysatoren.

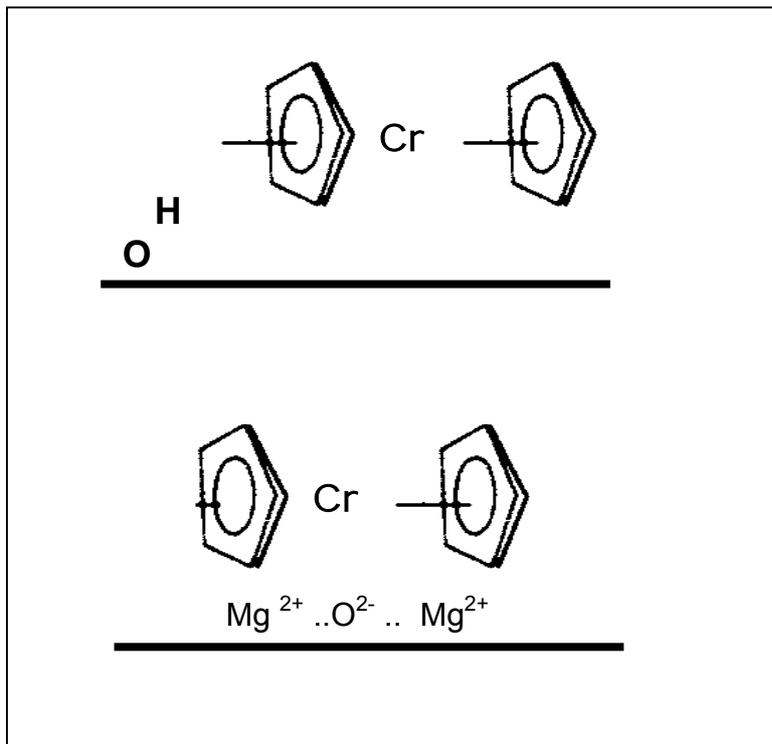
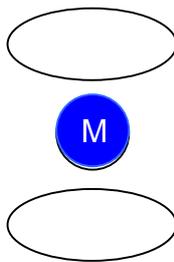


Abbildung 8.2: Oberflächen Chromocen-Spezies auf Magnesiumoxid ⁽¹⁵⁰⁾

Wie schon gezeigt wurde, ist das Porenbetonmaterial basisch, und deshalb war es besonders interessant, verschiedene Metallocene auf seine Oberfläche aufzutragen und zu untersuchen, ob die Produkte eine katalytische Aktivität zeigen.

Für die präparative Herstellung wurden Ferrocen, Chromocen und Nickelocen gewählt. Die oben genannten Substanzen gehören zur Gruppe der Metallocene und sind vor allem von großer Bedeutung für die homogene Katalyse ⁽¹⁵¹⁾.

Die Metallocene besitzen eine Sandwich-Struktur und, wie der Name sagt, ist das Metall in diesen Verbindungen zwischen zwei Kohlenwasserstoffliganden $C_nH_n^{x+}$ mit planaren, konjugierten π -System eingeschlossen. Die Liganden solcher Komplexe sind vorwiegend cyclisch, obwohl der Sandwich-Bindungstyp auch bei Koordinationsverbindungen offenkettiger Enyl- und Dienverbindungen anzutreffen ist (Abbildung 8.3) ⁽¹⁵²⁻¹⁶⁹⁾.



M = Fe, Cr, Ni

Abbildung 8.3: Metallocene

Ferrocen und Nickelocen sind katalytisch aktiv in verschiedenen homogenen Reaktionen; Chromocen wird als Polymerisationskatalysator eingesetzt. Alle drei wurden aber hauptsächlich als Bausteine für die Synthese verschiedener Homogenkatalysatoren benutzt ^(158, 169-170).

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist eine neue Tendenz in der Heterogenen Katalyse die Fixierung verschiedener Metallocene auf oxidischen Trägern ⁽¹³¹⁻¹⁴²⁾ und Zeolithen ⁽¹⁷¹⁾. Eine der Aufgaben dieser Arbeit war daher die Heterogenisierung der Metallocene auf der Oberfläche des Porenbetonmaterials.

8.1 Präparation

Nach Untersuchungen aus unserem Arbeitskreis und Angaben von anderen Autoren ist bekannt, dass Nickelocen und besonders Chromocen empfindlich gegenüber Sauerstoff und mineralischen Säuren sind. Die präparativen Arbeiten erfolgten daher an einer Anlage unter Stickstoff als Schutzgas. Die präparativen Arbeiten mit Ferrocen erfolgten an Luft.

Aus Vorversuchen hatten sich die Porenbeton-Chromocengemische vielversprechend als Modellkatalysatoren erwiesen. Das Chromocen wurde durch Brönsted-Säure-, Lewis-Säure- und Lewis-Basezentren auf der Oberfläche des Porenbetonmaterials gebunden. Deshalb wurde eine Reihe von Modellkatalysatoren durch Imprägnierung mit Chromocenlösungen hergestellt.

Die Synthese der Oberflächenverbindungen des Chromocens lief also in drei Schritten: Trägervorbehandlung, Dotierung und Trocknen unter Vakuum. Zuerst wurde der Träger durch Calcination bei höheren Temperaturen und durch Trocknen unter Vakuum und(oder) Stickstoff mehrere Stunden lang vorbehandelt. Es wurden die Korngrößen $< 45 \mu\text{m}$ und $500 - 710 \mu\text{m}$ des Trägermaterials Porenbeton für die Imprägnierung benutzt. Die Dotierung fand in einer organischen Chromocenlösung statt. Zum vorbehandelten Porenbeton wurden unter Rühren Chromocenlösungen unterschiedlicher Konzentration zugefügt und ca. 1 bis 2 Stunden durch Schütteln homogenisiert. Die Änderung der roten Lösungsfarbe zu blassgelb bis farblos war der Indikator für das Ende der Dotierung. Zuletzt wurde das Gemisch unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit und noch eine Stunde zusätzlich getrocknet.

In der Tabelle 8.1 sind die Einzelheiten der Dotierungsversuche und die Ergebnisse zur Metallbeladung und Farbe der dargestellten Katalysatoren aufgeführt.

Tabelle 8.1: Präparative Schritte bei der Katalysatorsynthese

No	Träger	C(Cp₂Cr) in Toulol	Cr-Gehalt, [Mass.%]	Farbe
1	PB, 3 g, evakuiert	0,056 mol/l	1,7	olivgrün
2	PB, 3 g, evakuiert	0,11 mol/l	2	olivgrün
3	PB, 3 g, evakuiert	0,18 mol/l	4,3	olivgrün
4	PB, (500-710 µm) 6 g, 2 h/ 500 °C/ 24 h N ₂ , suspendiert in 50 ml n-Hexan	10 ml 0,055 mmol/l	0,3	grün
5	PB,(500-710 µm) 0,5 g, 2 h/ 500 °C/ 24 h N ₂	1 ml 0,055 mmol/l	0,4	grün
6	PB,(500-710 µm) 1g, 2 h/ 500 °C/ 10 h N ₂	2 ml 0,055 mmol/l	0,4	grün
7	PB, (500-710 µm) 2 g, 2 h/ 500 °C/ 10 h N ₂ suspendiert in 30 ml n-Hexan	20 ml 0,055 mmol/l	1,97	grau
8	PB,(45 µm) 10 g, 3 h/ 700 °C/ 13h N ₂ suspendiert in 100 ml n-Hexan	20 ml 0,055 mmol/l	0,6	hellgrau
9	SiO ₂ , (100 µm) 8 g, 3 h/ 700 °C/ 13h N ₂ suspendiert in 100 ml n-Hexan	20 ml 0,055 mmol/l	0,5	schwarz
10	PB, (500-710 µm) 10 g, 1 h/ 500 °C/ 24h N ₂ ,	2 x 25 ml 0,055 mmol/l	0,8	olivgrün
11	PB, (500-710 µm) 10 g, 1 h/ 500 °C/ 24h N ₂ ,	2 x 25 ml 0,055 mmol/l	0,92	olivgrün

Parallel zu den Chromocen-Porenbetonkatalysatoren mit Cr-Gehalt >0,5 Mass.% wurden auch Katalysatoren mit Cr-Gehalt <0,5 Mass.% (Kat. 44) und Chromocenkatalysatoren auf Siliciumoxid (Kat.9) synthetisiert.

8.2 Polymerisationsablauf

Auf Grund der zeolithähnlichen Struktur des Porenbetons und wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Chromocens wurde erwartet, dass Chromocen tatsächlich polymerisationsaktive Spezies auf der Oberfläche des Porenbetonmaterials bildet. Bei den Chromocen-geträgerten Gemischen findet wahrscheinlich eine Aufnahme und eine Art physiko-chemische Wechselwirkung zwischen dem Chromocen und den vorhandenen Brönsted-Säure-, Lewis-Säure- und Lewis-Base-Zentren der Oberfläche des Porenbetons statt, was vielversprechend für die Polymerisation ist, wie auch unsere Testversuche bewiesen haben.

In Falle von Ferrocen und Nickelocen ist nur eine Art physikalische Adsorption an der Oberfläche vorstellbar, was mit der im Vergleich zum Chromocen deutlich geringeren Reaktionsfähigkeit einhergeht. IR-Spektren haben gezeigt, dass die Aufnahme von Ferrocen und Nickelocen geringer ist.

Als Modellsystem für die Polymerisation wurde die Kombination Katalysator/Ethylen/Co-katalysator MAO gewählt. Der Katalysator wurde in einem Glasreaktor im Lösungsmittel suspendiert (Abbildung 8.4). Eine Menge von 15 ml Cokatalysator Methylalumoxan (MAO) wurde dazu gegeben. Anschließend wurde Ethylen in die Lösung eingeleitet. Die Reaktion wurde bei normalem Druck bei hoher Temperatur ($< 250\text{ °C}$; die Temperatur von 250 °C wurde am Magnetrührer abgelesen) durchgeführt.

Die Polymerisation startete nach einer Induktionsphase von etwa 15 min. Das gebildete Polymer konnte sehr leicht von der Katalysatormasse abgetrennt werden. Die Lösung mit gelösten Polymeren und Oligomeren wurde abgekühlt, damit das MAO hydrolysiert und abgetrennt werden konnte. Aus der Lösung wurde durch Extraktion mit HCl der Produktrest gewonnen.

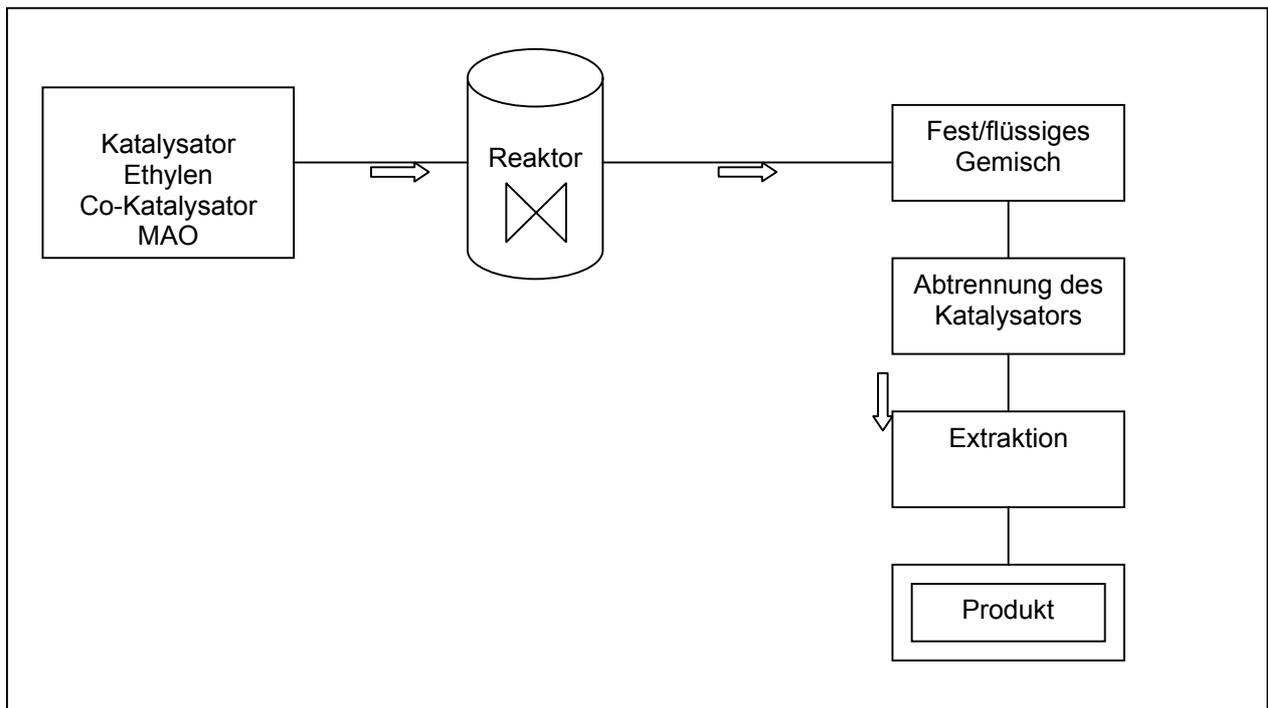


Abbildung 8.4: Ablauf der Polymerisation mit Chromocen-Porenbetonkatalysatoren führen direkt zu den Polymerprodukten

Als Maß für die Aktivität der Katalysatoren dient die Produktivität P , die mittels der folgenden Gleichung (8-1) definiert wird:

$$P = m(\text{Polymer}) / m(\text{Katalysator}) \cdot t \quad (8-1)$$

mit $m(\text{Polymer})$: Masse des erhaltenen Polymers (g)

$m(\text{Katalysator})$: Masse des eingesetzten Katalysators (g)

t : Reaktionszeit

Ergebnisse:

Kat. 4 (0,3% Cr): kein Polymer

Kat. 5 (0,4% Cr): mittels NMR nur Olefine in der Lösung nach der Reaktion nachgewiesen

Kat. 6. (0,4% Cr): nach 1 h 0,1g PE/g Kat

Phillips – Katalysator (1,61% Cr): nach 3 Tagen 0,4 g PE/g Kat ⁽¹⁷²⁾

Phillips – Katalysatoren (0, 60% Cr): nach 24 h 0,26 g PE/g Kat ⁽¹⁷²⁾

Das gebildete Polyethylen wurde mittels IR-, XRD sowie mikroskopisch untersucht. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten für Polyethylen charakteristische Bande ⁽¹²⁰⁾ bei 600 (vs), 800 (sh), 900 (sh), 1100 (vs), 1400 (vw), 1470 (vw), 1630 (s, scharf), 2820 (vw), 2850 (vw), 3300 (vs) cm^{-1} .

Die XRD-Analyse zeigte, dass das Polyethylenprodukt amorph war. Es handelt sich tatsächlich um ein Polyethylen mit unhomogenen, faden- bis schwammartiger Struktur (Abbildung 8.5-8.7).

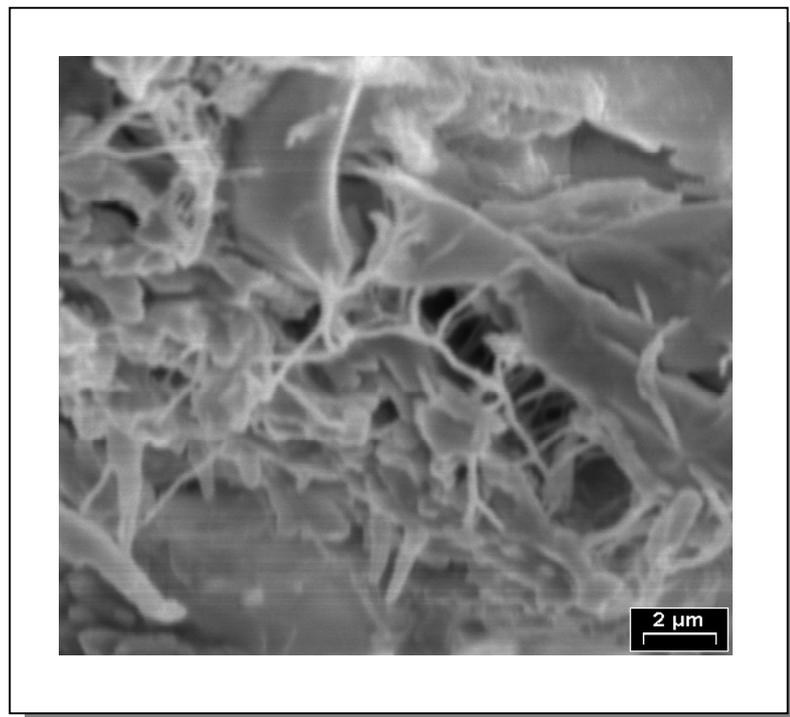


Abbildung 8.5: REM-Aufnahme einer Polymerprobe

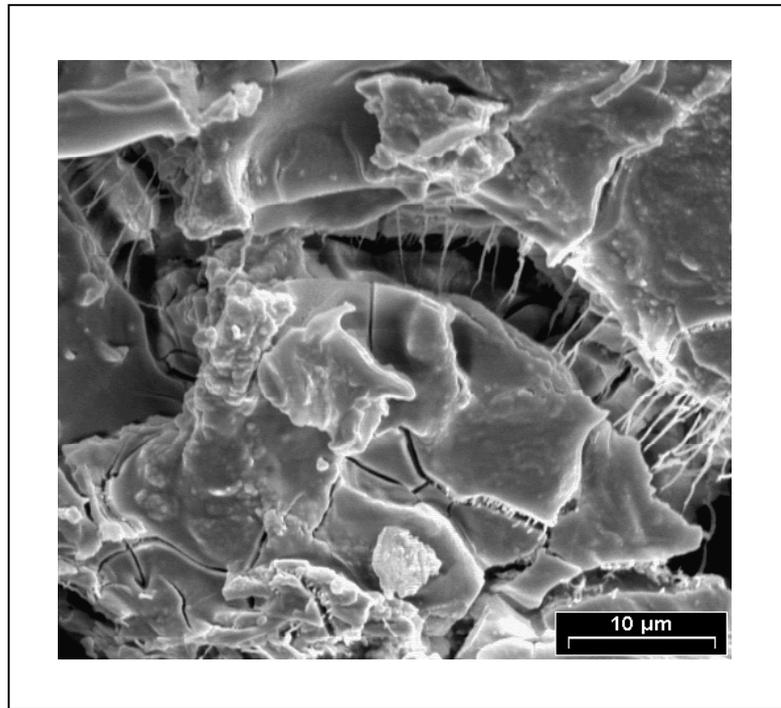


Abbildung 8.6: REM-Aufnahme einer Polymerprobe

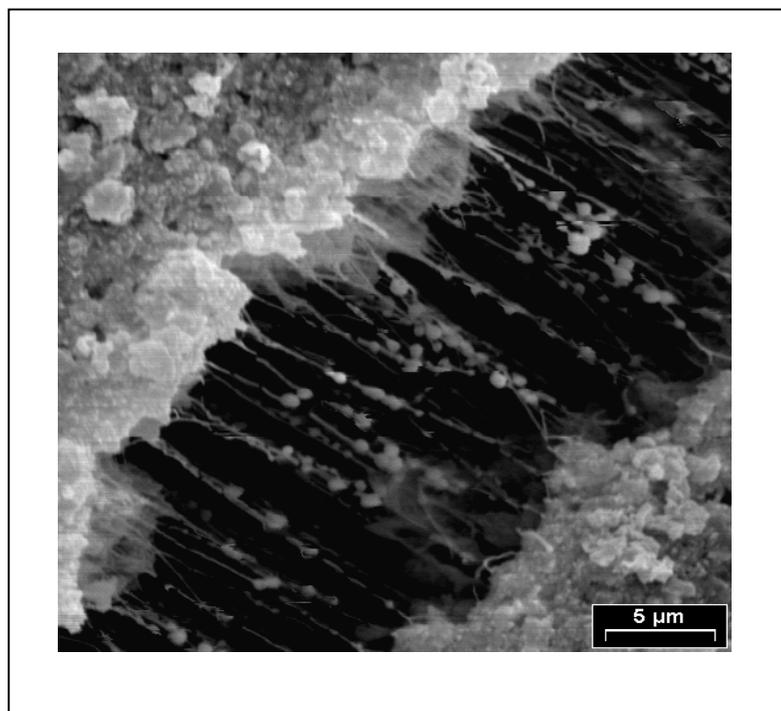


Abbildung 8.7: REM-Aufnahme einer Porenbetonprobe mit Polymer

8.3 Charakterisierung der Oberflächen Cr-Spezies

Eine der wesentlichen Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Oberflächenverbindungen besteht darin, dass meistens keine einheitlichen Spezies bestimmt und untersucht werden können. Im Falle von heterogenisierten Homogenkatalysatoren liegt auf dem Träger eine Vielzahl von elektronisch und strukturell verschiedenen Organometallspezies nebeneinander vor. Besonders stark ausgeprägt ist diese Oberflächeneigenschaft bei Chromverbindungen. Chrom kann mehrere Oxidationsstufen haben, und wenn es auf einem Träger aufgebracht wird, entstehen Chromspezies in unterschiedlichen Oxidationsstufen.

Die Chrom-, bzw. Chromocen-Spezies auf den Porenbetonkatalysatoren konnten auf Grund fehlender Literaturangaben schwierig untersucht werden. Es wurden gezielt Untersuchungen zur Bestimmung der Oxidationszahl der Oberflächenchromverbindungen mittels EPR, ESKA, IR und XRD durchgeführt.

8.3.1 EPR-Untersuchung

Die graue bis grüne Farbe der hergestellten Katalysatoren deutete visuell auf Cr(III) hin. Die Ergebnisse der EPR-Analyse gaben Informationen über Chrom(III), Chrom(V) und Chrom(I), die durch die spezielle Darstellungsmethode entstanden sind. Die Chromspezies unterschieden sich auch strukturell. Im Wesentlichen konnte für Chrom eine Oxidationszahl von 3 zugeordnet werden.

Die Ergebnisse der EPR-Untersuchung sind in der Tabelle 8.3 zusammengefasst. Ähnliche Ergebnisse wurden von *Ozin et al.* für Zeolithe von Typ H-Y und von *Kevan et al.* für Na-Y, Ca-Y, Ba-Y und Sr-Y Zeolithe (Tabelle 8.2)⁽¹⁷¹⁾ beschrieben.

Tabelle 8.2: EPR-Messungen an Zeolithgeträgertem Chromocen⁽¹⁷¹⁾

Zeolith	g_1	g_2
Ca-Y	2,046	2,008
Sr-Y	2,053	2,009
Ba-Y	2,059	2,009
Na-Y	2,068	2,002

Tabelle 8.3: EPR-Parameter verschiedener Oberflächen-Cr- Verbindungen

Träger	Cr (E) (Gew.%)	Bpp (mT)	g1	g2	Zuordnung	Quelle
Pr.1	4,12	-	2.2		(III)	diese Arbeit
Pr.4	0,3	120	2,20		(III)	diese Arbeit
Pr.11 PB (0,5-0,71mm)	0,97	140	2,05 1,92	1,97	(III) (V) oktaedrisch tetragonal verzerrt	diese Arbeit
Pr.16 PB (<0,045mm)	0,55	60	2.009		(III) (pseudo)oktaedrische Symmetrie	diese Arbeit
Pr. 18 PB (0,71-1 mm)	0,79		2.04		(III)	diese Arbeit
Pr.44	< 0,3		2,01 1.994		(III) (I, V)	diese Arbeit
SiO ₂	2,0		1,90	1,98	Cr(V)	Lit. Ang. ⁽¹⁷³⁾
SiO ₂	1,5-2,0		1,26	1,98	Cr(V)	Lit. Ang. ⁽¹⁷³⁾
SiO ₂ / Chromocen	-	-	-	-	Cr(II)	Lit. Ang. ⁽¹³⁸⁾
ZiO ₂	0,5	3,67	1,973		Cr(V)	Lit. Ang. ⁽¹⁷²⁾

8.3.2 ESKA-Untersuchung

Durch die durchgeführte ESKA-Untersuchung der Chromocen-geträgerten Gemische wurden auch hauptsächlich dreiwertige Cr- Spezies auf der Oberfläche nachgewiesen. Aus den Messungen von Pr. 4 und Pr. 11, die in der Abbildung 8.8 dargestellt sind, ist gut der 2p-Übergang des Chroms zu sehen.

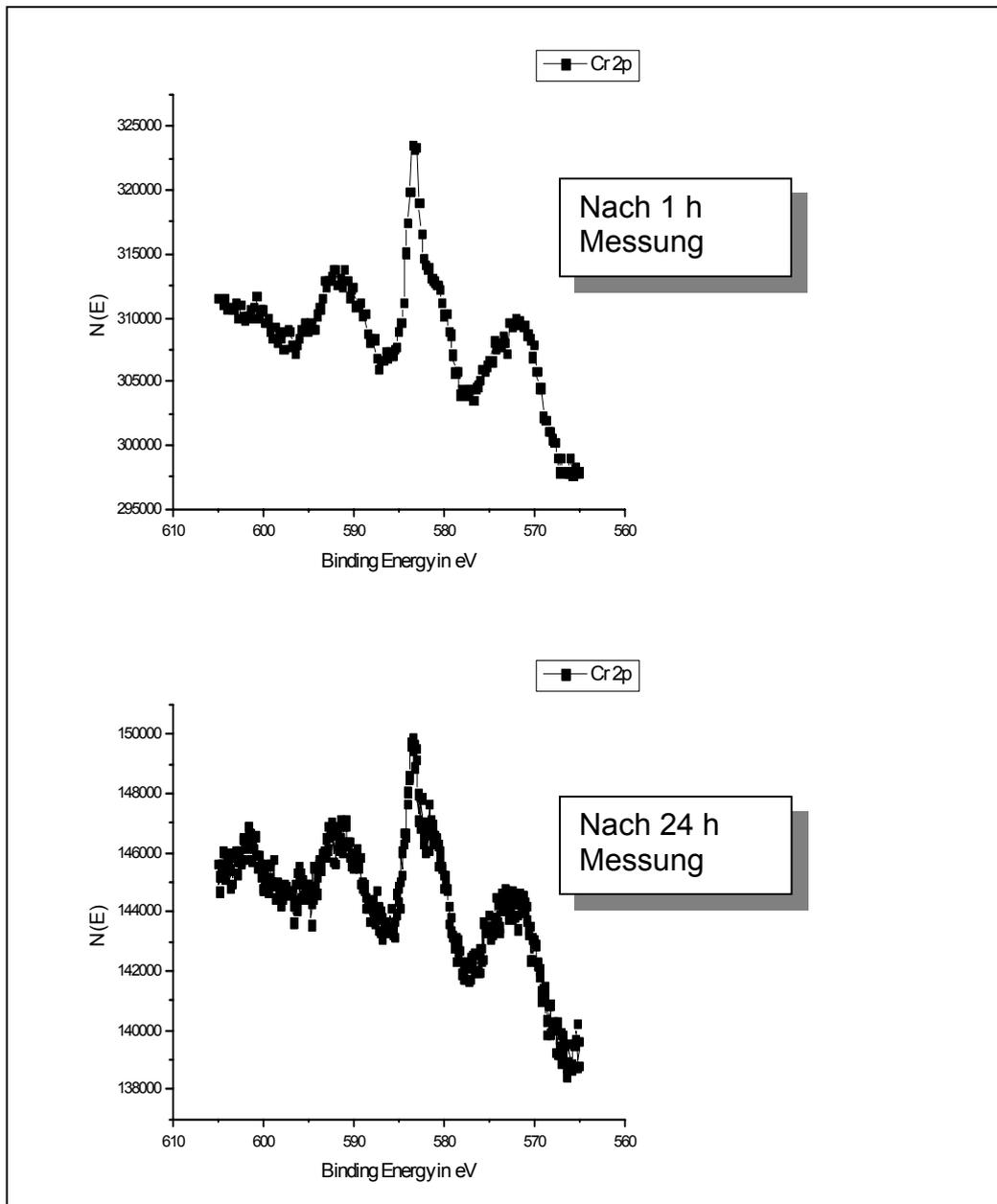


Abbildung 8.8: ESKA-Messungen am Chromocenkatalysator

Unter den Messbedingungen (Messzeit 1 h und 24 h) wurden keine Änderungen auf der Katalysatoroberfläche im Bezug auf den 2p-Chromübergang beobachtet, und es wurden auch keine anderen Chrom-Spezies nachgewiesen.

8.3.3 IR-spektroskopische Untersuchung

Die IR-Spektren wurden an Chromocen-Porenbetonkatalysator/KBr-Preßlingen (im Verhältnis 1:200) aufgenommen. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie wurden mit in der Literatur (Tabelle 8.4) beschriebenen Zuordnungen charakteristischer Banden verglichen.

Tabelle 8.4: IR-Banden des Chromocens im freien und adsorbierten Zustand ⁽¹⁵⁰⁾

<i>Cp,Cr/MgO</i> (723 K)	<i>Cp,Cr/MgO</i> (1073 K)	<i>Cp•Cr</i> (KBr)	<i>Cp₂Cr</i> (Solid 90 K) IR Raman	Zuordnung
3098 sh	3200 w 3110 sh 3098 m 3080 m 3060 m		3108 w 3105 m 3097 m 3086 m	v (C-H)
3051 ms 3045 sh	3045 sh	3051 m		v (C-C)
1427 w	1420 w	(1430) 1397 1362 m	1408 m 1408 m	
1091 m	1343 w 1091 s	1091 s	1340 w 1335 w 1095s 1095 vs	δ(C-H)
1000 ms 990 sh		989s 960	1252 w 1055 w 1055 w 1440 w 1448 m 992 vs 985 w	
		914		π (C-H)
		890 m	840 sh	
784 sh	781 s	769 vs	800 sh 765 vs	

Zusätzlich wurden als Vergleich auch Kristalle des für die Imprägnierung benutzten Chromocens IR-spektroskopisch untersucht. Die Gemische mit niedriger Beladung von Chrom zeigten nicht so deutliche charakteristische Banden (Abbildung 11.15 Anhang). Meistens wurden die Chromocenenbanden überlagert von den breiten charakteristischen Signalen des Porenbetonmaterials, was die Interpretation der Spektren erschwerte.

Für die Katalysatoren mit höherer Chromocenenbeladung wurden Banden bei 800, 988, 1200, 1440, 2922 und 2961 cm⁻¹ beobachtet. Die Bande bei 800 und 988 cm⁻¹ wurden als Schwingung des π(C-H)-Systems zugeordnet.

Die Signale bei 1230 und 1260 cm⁻¹ wurden für die Deformationsschwingung der C-H-Bindung erwartet und das Signal bei 1440 cm⁻¹ für die Valenzschwingung der C-C-Bindung. Der Valenzschwingung der C-H-Bindung sind die Banden bei 2922 und 2961 cm⁻¹ zuzuordnen.

Die Abbildungen 8.9-8.10 stellen IR-Spektren von Chromocenen-Porenbetonkatalysatoren dar.

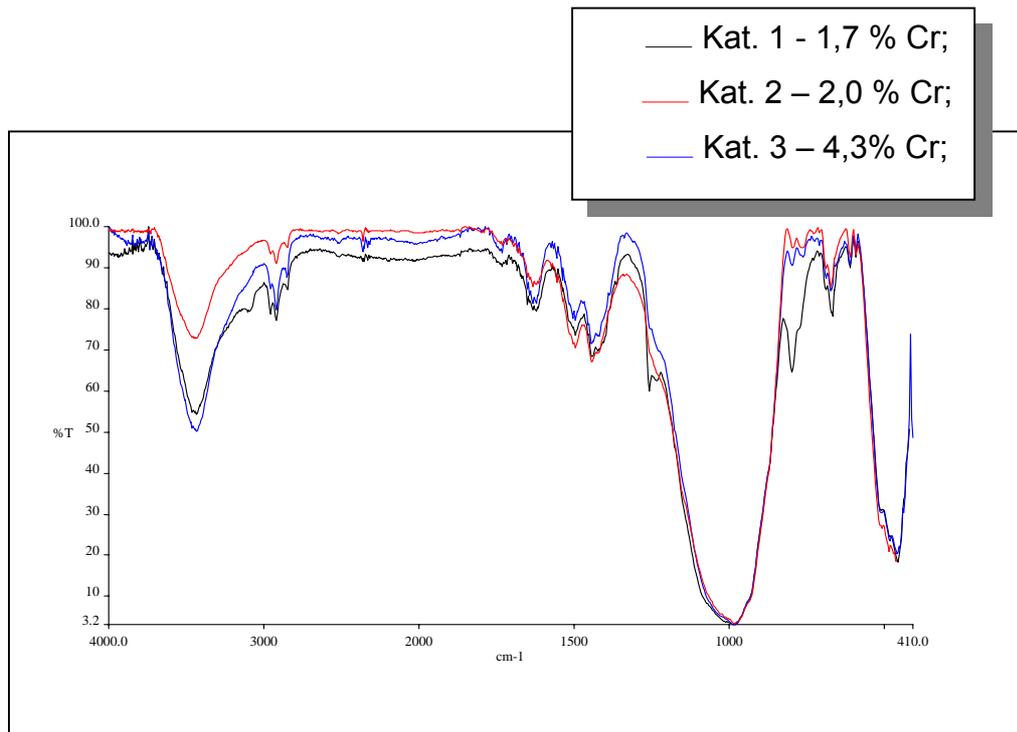


Abbildung 8.9: IR-Spektren von Chromocen-geträgertem Porenbeton

Im wesentlichen deuten die experimentellen Ergebnisse auf Oberflächenintegriertes Chromocen hin und nicht auf CpCr/Cr-Spezies, was der Fall bei Chromocen-katalysatoren auf SiO₂-Basis ist ⁽¹⁷⁴⁻¹⁷⁷⁾.

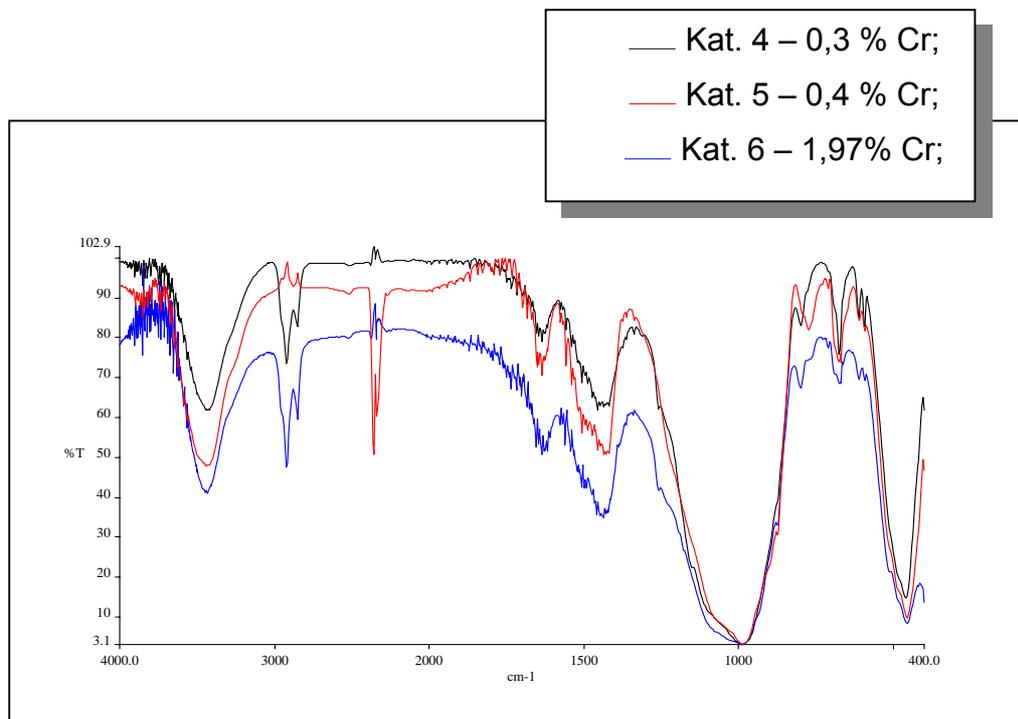


Abbildung 8.10: IR-Spektren von Chromocen-geträgertem Porenbeton

Es wurden auch IR-Spektren im Bereich von 4000-7000 cm^{-1} (Abbildungen 8.11-8.12) aufgenommen. Zwischen 4200 und 4700 cm^{-1} tauchen mehreren Bande auf, deren Intensität von dem Chromocen-Gehalt abhängig ist. Diese Banden beweisen eine Wechselwirkung zwischen dem Chromocen und den OH-Gruppen des Porenbetons (für OH-Gruppen ist eine breite Bande bei 4500 cm^{-1} charakteristisch).

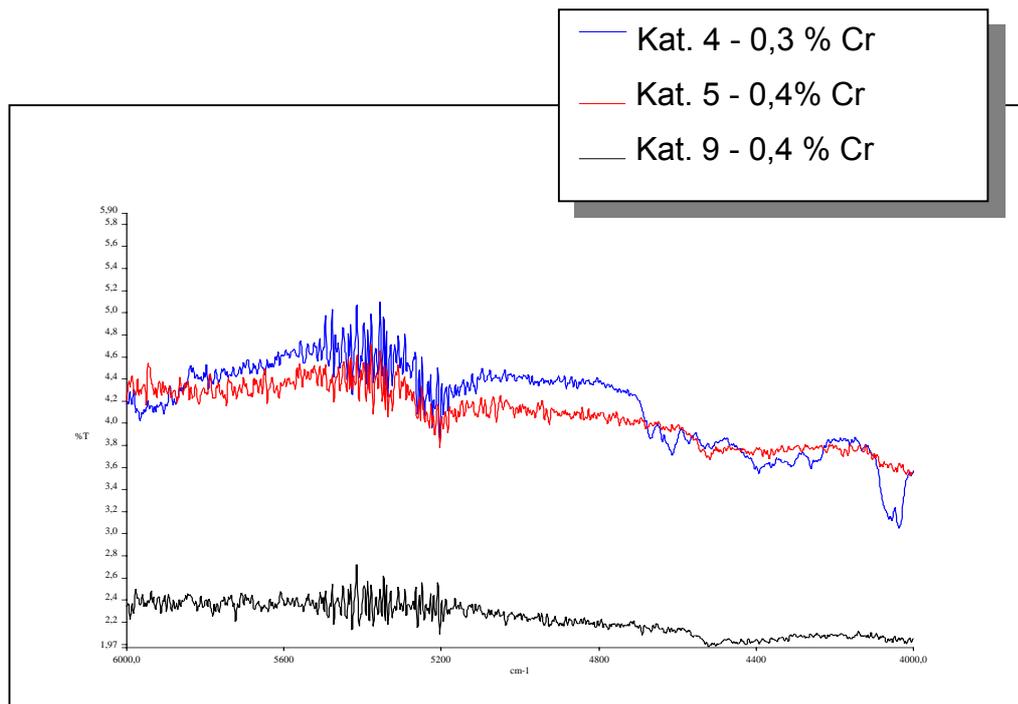


Abbildung 8.11: NIR-Spektren von Chromocen-Porenbetonkatalysatoren

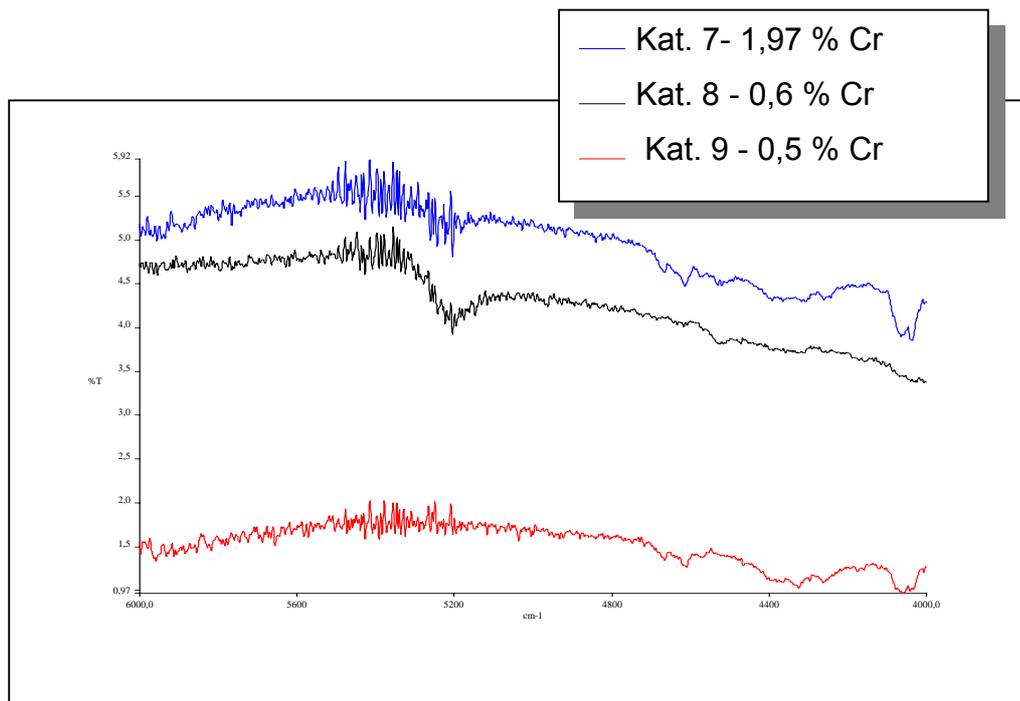


Abbildung 8.12: NIR-Spektren von Chromocen-Porenbetonkatalysatoren

9 Experimentelles

9.1 Analytik und physikalische Messungen

Röntgenpulverdiffraktometrie an Porenbeton- und an Katalysatorproben wurde mit Hilfe eines „Herman Metr“ TuR M62-Gerät und mit einem Röntgendiffraktometer Bruker AXS D-5000 analysiert.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer FT-IR-2000-Spektrometer aufgenommen. Die Porenbeton- und Katalysatorenproben wurden im mittleren IR-Bereich als KBr-Preßlinge, im NIR-Bereich als Pulver in einer Quarzküvette und im FIR-Bereich als Polyethylenfilm zwischen KBr-Scheiben vermessen.

Die Wellenzahlen sind in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Die Intensitäten der Absorptionsbanden werden nach folgenden englischen Abkürzungen bezeichnet:

very strong(vs)- sehr stark (T = 80-100 %)

strong (s)- stark (T = 60-80 %)

medium (m)- mittel (T = 40-60 %)

weak (w)-schwach (T = bis 40 %)

very weak (vw)- sehr schwach (T = 10-40 %)

strong & sharp (ss)- stark und scharf

shoulder (sh)- Schulter

broad (br)- breit

Thermoanalyse: STA 449C/Netzsch-Gerätebau GmbH Thermal Analysis

Indikatormethode: Die quantitative Bestimmung der Adsorptionsstellen mit bestimmten Säuregehalt wurde in den UV-und VIS-Bereich mit Hilfe eines Spektrophotometers SF-26 bei der Wellenlängen, die der maximalen Adsorption jedes Indikators entspricht, durchgeführt.

BET-Analyse: Die Untersuchungen zur spezifische Oberflächenbestimmung an unbehandeltem Porenbeton und an hergestellten Modellkatalysatoren wurde durch die BET-Methode an einem AREA-Meter Bb 226 -Gerät der Firma Ströhlein Instruments ermittelt.

Dichte: Die Dichtemessungen an unterschiedlichen Porenbetonfraktionen wurden an einem Helium-Pyknometer durchgeführt.

Atomabsorptionsspektroskopische Analyse (AAS)

Durch die AAS-Methode mit Hilfe von einem Gerät Varian 250 wurde die Konzentrationen der in wässriger Lösung freigesetzten Kationen aus dem Porenbeton und die Metallkonzentrationen in der Lösung und im Porenbeton nach dem Imprägnierungsvorgang gemessen.

Vorbereitung von calcinierten Porenbetonproben:

Proben vom Porenbetonmaterial wurden durch Aufheizen im Muffelofen auf die bestimmte Temperatur mit einem Temperaturprogramm von 5 °C/10 min 2 Stunden lang calciniert und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die calcinierten Träger wurden in Schlenkgefäßen aufbewahrt.

Temperatur-programmierte Reduktion (TPR):

Um die Aktivität der Metalloxidkatalysatoren zu bestimmen, wurden TPR-Messungen mit Kohlenmonoxid und dem TPD/R/O 1110-Gerät der Firma Porotec GmbH durchgeführt. Die Proben wurden in das Innenrohr des Reaktors eingewogen. Der Reaktor wurde in das TPD/R/O 1100 eingebaut und die Proben wurden mit Sauerstoff ca. 30 min lang nochmal aktiviert. Dann wurde der Reaktor auf die Analyseseite angeschlossen, wobei eine Mischung eines inerten Trägergases (He) und 5% Reaktivgas (CO) mit einem konstanten Fluss (20 cm³/min) über die Probe geleitet wurde. Der Reaktor befand sich in einem Ofen der mit 4K/min aufgeheizt wurde. Der Teil des Gasstroms CO, der reagierte, wurde über einem Wärmeleitfähigkeits-Detektor als Messsignal registriert.

Die EPR-Spektren der Chromocen-katalysatoren wurden im Arbeitskreis von Prof. Klaus Köhler am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München an einem ESR-Spektrometer bei Raumtemperatur und bei –120 K und 9,5 Ghz und Zentralmagnetfeld 400 mT aufgenommen.

Die ESKA–Untersuchungen der Chromocenkatalysatoren wurden mit Hilfe des Herrn Garke an einer Multitechnique-Anlage ESKA 5.600 (Physical Electronics) im Institut für Experimentelle Physik an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg durchgeführt, und anschließend wurden die erhaltenen ESKA-Spektren mit einem Unifit für Windows Programm bearbeitet.

9.2 Katalysatordarstellung:

Eingesetzte Chemikalien:

Nickel(II)nitrat	Merck, p.a.
Kupfer(II)nitrat	Merck, p.a.
Kaliumchromsulfat	Merck, p.a.
Chromocen	Arcos, p.a.
Nickelocen	Arcos, p.a.
n-Hexan	Merck, p.a.
Toluol	Merck, p.a.

Darstellung der Ni-Porenbetonkatalysatoren:

Die durch Sieben entstandenen Porenbetonproben (Korngröße 0,045-0,200 mm) wurden mit wässriger Nickelnitrat-Lösung verschiedener Konzentration imprägniert (s. Tabelle 4.1, Kapitel 4.1.1). Die Gemische wurden durch Rühren homogenisiert. Die Trocknung erfolgte an der Luft 12 Stunden lang und dann weitere 12 Stunden im Trockenschrank bei Temperatur von 110 °C. Die Katalysatormasse wurde zerkleinert und in verschiedene Fraktionen (< 0,045, 0,200, 0,355-0,500, 0,710-1,0 mm) unterteilt. Die Aktivierung der Katalysatoren durch Reduktion wurde in einer selbstgefertigten Anlage mit einem Quarzrohrreaktor durchgeführt. Der Reaktor mit der Katalysatormasse wurde zuerst mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoff zu verdrängen. Danach wurde auf Formiergas umgeschaltet und der Ofen eingeschaltet. Die imprägnierten Träger wurden 8 Stunden bei 400 °C mit 18 l/h bzw. 25 l/h Formiergasstrom reduziert.

Aus Sicherheitsgründen wurde nicht mit reinem Wasserstoff gearbeitet. Dafür wurden die Geschwindigkeit und die Zeitspanne vergrößert.

Darstellung der CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren

Die präparative Darstellung der Metalloxidtauchkatalysatoren wurde unter den in der Tabelle 4.2 Kapitel 4.1.2 beschriebene Imprägnierungsbedingungen durchgeführt. Die Metalloxidsprühkatalysatoren wurden in der Wirbelschichtanlage DN 200 unter den beschriebenen Imprägnierungsbedingungen durchgeführt. Die Anfangs- und Betriebsparameter sind in der Tabelle 9.1 aufgelistet.

Nach der Trocknung im Trockenschrank (12 Stunden lang) erfolgte die Aktivierung durch Aufheizen im Muffelofen mit einer Heizrate von 5 °C/min bis zur gewünschten Temperatur (400-800 °C). Nach 1 Stunde bei dieser Temperatur wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt.

Darstellung von Chromocen-Porenbetonkatalysatoren:

Die Trägerimprägnierung mit Chromocenlösung wurde in Schlenkgefäßen mit Inertgas Stickstoff durchgeführt. Die Trocknung und Reinigung des Stickstoffs erfolgte in Glastürmen mit Blaugel, P₄O₅ und CuO-Katalysator. Vor jedem präparativen Vorgang wurden die Apparatur und die Schlenkgefäße auf ca. 1 Pa evakuiert und dann mit Stickstoff gespült. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Alle weiteren Vorbereitungshandhabungen wurden in Glove-Boxen vom Typ M-Braun Labmaster 130 bzw. MB 150 B-G mit dem Arbeitsgas Stickstoff ausgeführt.

Die Porenbetonproben wurden durch Evakuieren an der Apparatur (Kat. 1-3) oder durch Aufheizen 2 Stunden lang auf höhere Temperatur (500-700 °C) und durch Fluidisieren in Stickstoff und anschließendes Evakuieren (Kat. 4-11), von Feuchtigkeit und Sauerstoffresten befreit. So vorbereitet wurden die Trägerproben mit Chromocenlösung unterschiedlicher Konzentration etwa 1 bis 3 Stunden imprägniert

Die vorbereiteten Chromocen-Toluol-Lösungen mit Konzentrationen von 0,055; 0,056; 0,11 und 0,18 mol/l wurden in Schlenkgefäße in der Glove-Box aufbewahrt.

Anschließend wurde die Lösung dekantiert und die Katalysatoren wurden unter Vakuum in der Apparatur getrocknet und dann in Schlenkgefäßen auch in der Glove-Box aufbewahrt.

Tabelle 9.1: Sprühimprägnierung- Betriebsparameter

Anfangsparameter: (ohne Produkt in der Wirbelkammer):	
Luft Eintrittstemperatur	$T_1 = 100 \text{ °C}$
Luft Eintrittstemperatur	$T_2 = 43 \text{ °C}$
Gebälsefrequenz bei $n = 5,5$	$f_{\text{Gebälse}} = 37,0 \text{ Hz}$
Verdüsendruck	$p_{\text{Verdüsung}} = 2 \text{ bar}$
Atmosphärendruck	$P = 757 \text{ mmWS}$
Betriebsparameter: (mit Produkt in der Wirbelkammer, aber ohne Eindüsung des Konzentrats)	
Bodendruckverlust	$\Delta p_{\text{Boden}} = 687 \text{ mmWS}$
Gebälsefrequenz bei $n = 5,5$	$f_{\text{Gebälse}} = 37,0 \text{ Hz}$
Verdüsendruck	$p_{\text{Verdüsung}} = 2 \text{ bar}$
Betriebsparameter: (mit Produkt in der Wirbelkammer, aber ohne Eindüsung des Konzentrats; abgelesen am U-Rohr)	
Bodendruckverlust	$\Delta p_{\text{Boden}} = 687 \text{ mm WS}$
Wirbelschichtdruckverlust	$\Delta p_{\text{Sch}} = 52 \text{ mm WS}$
absoluter Druckverlust	$p_{\text{Sch}} = 185 \text{ mm WS}$
Druckverlust der Abzugluft	$\Delta p_{\text{AL}} = 235 \text{ mm WS}$
Druckverlust der Hauptluft	$\Delta p_{\text{HL}} = 18 \text{ mm WS}$
Druckverlust der Abluft	$\Delta p_{\text{Abluft}} = 25 \text{ mm WS}$
Druckverlust des Abzugventilators	$\Delta p_{\text{Abzugv}} = 735 \text{ mm WS}$
Druckverlust des Saugventilators	$\Delta p_{\text{saugv}} = 321 \text{ mm WS}$
Druckverlust der Druckventilators	$\Delta p_{\text{saugv}} = 524 \text{ mm WS}$
Druckverlust der Filters	$\Delta p_{\text{Filter}} = 10 \text{ mm WS}$
Druckverlust der Zyklons	$\Delta p_{\text{Zyklon}} = 10 \text{ mm WS}$
Blende	$\Delta p_{\text{BL}} = 2:1$
durchschnittliche Schichttemperatur	$t_{\text{Sch}} = 70 \text{ °C}$
Volumenstrom der Hauptluft	$V_{\text{HL}} = 405 \text{ m}^3/\text{h}$
Volumenstrom der Hauptluft	$V_{\text{AL}} = 20 \text{ m}^3/\text{h}$
Konzentration	$m_{\text{K}} = 1,28 \text{ g/s}$

10 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung innovativer Katalysatoren auf Porenbetonabfällen als Trägermaterial, deren Charakterisierung mittels physiko-chemischer und spektroskopischer Methoden sowie die Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften.

Das Trägermaterial Porenbeton wurde in verschiedene Korngrößen geteilt und physiko-chemisch durch Röntgendiffraktometrie, Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche, Thermoanalyse, Indikatormethode, Infrarotspektroskopie und durch mikroskopische Aufnahmen charakterisiert.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Porenbetonproben haben gezeigt, dass es sich um die 11 A-Modifikation des synthetisch hergestellten Minerals Tobermorit und um Quarzreste handelt sowie dass die einzelnen Korngrößen sich im Bezug auf diese beiden Komponenten unterscheiden. Die Porenbetonproben, die sowohl aus Ytongsteinen als auch aus Abfallgranulat stammen, enthalten Komponenten wie 1,13 nm-Tobermorit $[\text{Ca}_5(\text{OH})\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, Quarz $[\text{SiO}_2]$, Calcit $[\text{CaCO}_3]$, Dolomit $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, Albit $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$, Caolinit $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, Biotit $[\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ und Orthoklas $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]$. Bei den kleineren Partikeln ($< 0,045$ mm) ist der relative Anteil des Quarzes kleiner als im Vergleich zu den größeren Partikeln (2-3 mm).

Die spezifischen Oberflächen der Porenbetonproben lagen je nach Calcinationstemperatur (Temperatur 100-700 °C, Calcinationszeit 2 h) zwischen 16-26 m^2/g und je nach Calcinationszeit (bei Calcinationstemperatur 50 °C) 11-25 m^2/g . Das Porenbetonmaterial besitzt also eine relativ geringe spezifische Oberfläche, weil dessen Porensystem, wie auch die Quecksilberporosimetrie zeigte, überwiegend aus Meso- und Makroporen besteht. Die durch Helium-Pyknometer gemessene Feststoffdichte der Porenbetonproben betrug etwa $2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Mit der Indikatormethode wurden die säure-basischen Oberflächeneigenschaften des Trägermaterials bewiesen. Wie die meisten Alkalisilikatmaterialien zeigte das Porenbetonmaterial, dass die einzelnen Fraktionen wegen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung verschiedene Verteilungen der aktiven Zentren haben. Die Partikel mit der Korngröße 0,045 mm haben im Vergleich zu denjenigen mit der Korngröße 0,500-0,710 mm einen mehr basischen Charakter. Wie schon erwähnt wurde, der basische Charakter ist von Vorteil für die präparative Herstellung von

Porenbetonträgerten Metalloxiden auf Grund der guten Dispergierung der 3d-Matallionen. Die Thermoanalyse beschreibt die mögliche Oberflächen-, und Strukturelländerungen im Temperaturbereich von 30-1000 °C. Alle DSC-TG-Spektren der untersuchten Proben von Porenbetonabfällen zeigten, dass die Kurven der Gewichtsabnahme bei niedrigen Temperaturen bis etwa 400 °C einen flachen, endothermen Bereich besitzen. Der breite, endotherme Bereich bis etwa 400°C beinhaltet sowohl Calciumsilikathydrate (Tobermorit), als auch mögliche Sulfate. Der Verlauf der DTG-Kurve entspricht einer Abnahme des Zwischenschichtwassers, das in einer Kristallhydratform vorliegt. Der hochtemperaturendotherme Effekt, der bei 750-800°C auftritt, ist mit einer Wasserabgabe aus den OH-Gruppen verbunden. Die exotherme Reaktion bei 850 °C zeigt eine Strukturveränderung ohne Gewichtsabnahme. Durch Infrarotspektroskopie konnten auf der Materialoberfläche drei Arten von Hydroxylgruppen: Hydroxylgruppen der Wassermolekülen sowie einzelne und verbrückte Oberflächenhydroxylgruppen nachgewiesen werden. Die letzten sind mit Siliziumtetraedern koordiniert und liefern die Grundlage für die Präparation von Katalysatoren auf Porenbetonbasis. Die Anwesenheit der Hydroxylgruppen (Brönsted-Säure-Zentren) tragen zu der Heterogenisierung von Chromocen bei.

Mit einer Reihe von Kaliumchromsulfatlösungen verschiedener Konzentration wurde die Fähigkeit des Porenbetons Metallkationen auszutauschen und aufzunehmen bewiesen. Die Reaktion des Porenbetonmaterials mit dem Kaliumchromsulfat in einer wässrigen Lösung führte sowohl zur Minderung der Chromkonzentration als auch zu Freisetzung von Ca-, Na-, Al-Ionen. Die Ergebnisse der XRD-Analyse zeigten, dass nach der Reaktion des Porenbetons mit dem Kaliumchromsulfat neue Reflexe vorhanden sind, die den gebildeten Cr-Silikat-Einheiten zugeordnet werden können. Die Strukturänderungen sind mit der Freigabe von Calcium-, Kalium-, und Natriumionen und mit einem Austauschprozess dieser Matallionen mit den Chromionen aus der Lösung und mit einer Aufnahme der Chromionen in das Gitter verbunden. Es wurde angenommen, dass auf Grund einer teilweisen Hydrolyse der Kieselsäureketten durch Angriff der Siliciumhydroxylgruppen stattfinden. Diese Eigenschaft des Porenbetonmaterials bewies eindeutig, dass es möglich ist, durch Imprägnierung Metallkationen an der Porenbetonoberfläche zu fixieren und damit Modellkatalysatoren für Hydrierungs-, Oxidations- und Polymerisationsprozesse zu entwickeln.

Die Herstellung der Katalysatoren auf Porenbetonbasis erfolgte nach zwei Verfahrensmethoden: Tauch- und Sprühimprägnierung. Durch Variation der Lösungskonzentration und Imprägnierungszeit wurden zwei Arten von Katalysatoren entwickelt: Tauch- und Schalentypkatalysatoren.

Bei der Aktivierungsstufe wurden die Metallnitrat-Gemische sowohl vom Tauchtyp als auch vom Sprühimprägnierungstyp im Temperaturbereich von 400-800 °C calciniert. Die Ni-Porenbetonkatalysatoren wurden durch Reduktion des NiO in Formiergasstrom dargestellt.

Wenn als Kriterium die spezifische Oberfläche betrachtet wird, um einen höheren Wert für ihre Größe zu erreichen, weis sich eine Calcinationstemperatur von 500 °C als optimal auf.

Als Charakterisierung der Katalysatoren wurden Metallbestimmung, Oberflächengrößemessungen nach BET, differentialthermoanalytische Untersuchungen und Mikroskopische Aufnahmen durchgeführt. Die hergestellten Katalysatoren besaßen einen Metallgehalt (nachgewiesen durch Atomabsorptionsspektroskopie) von 13-17% Nickel-Porenbetonkatalysatoren, 0,6-10% Kupfer für die CuO-Porenbetonkatalysatoren vom Tauchtyp, sowie 15% Kupfer; und 11% Nickel für die CuO-Porenbeton-Sprühkatalysatoren. Mikroskopische Aufnahmen ermöglichten den morphologischen Unterschied in Bezug auf die Metallbeschichtung zu beobachten und die Metallschichtdicke der Sprühkatalysatoren zu bestimmen. Die DSC-TG-Kurven weisen aus, dass sich die Metallnitratbeschichtung bei der Aktivierung nahe zu vollständig in Oxid umwandelt. Die Werte der spezifischen Oberfläche lagen für Ni-Porenbetonkatalysator (Kat. 1.4) bei 19 m²/g und zwischen 17-36 m²/g für die CuO-Porenbeton-Tauchkatalysatoren. Eine Erhöhung des Metallgehaltes beeinflusste bei den CuO-Porenbetonkatalysatoren vom Tranktyp die spezifische Oberfläche nicht. Die Oberflächengröße der Modellkatalysatoren von Sprühtyp wurde in Abhängigkeit von der Calcinationstemperatur untersucht. Die Größe der spezifischen Oberfläche der hergestellten Katalysatoren nimmt im Vergleich zum unbeschichteten Porenbetongranulat ab. Die Kurven für die spezifische Oberfläche der CuO- und NiO-Gemische haben aber den selben Charakter wie die für den reinen Träger, d.h. bis 500 °C steigen die Messwerte an, von 500 bis 600 °C ist die Oberflächengröße konstant, und ab

700 °C nimmt sie deutlich ab. Die Angaben für CuO- und NiO-Porenbeton-Sprühkatalysatoren zeigten, dass die Korngröße 2-3 mm im Temperaturbereich 500-600 °C die größte spezifische Oberfläche hat. Aus diesem Grund wurden für die späteren Testversuche die Katalysatoren mit der Korngröße 2-3 mm ausgewählt.

Die XRD-Ergebnisse von Nickel-Porenbetonkatalysatoren zeigten die typischen Reflexe von Porenbeton und die Reflexe der neuen Phase Nickel, was für Ni(0)-Spezies an der Oberfläche dieser Gemische entspricht. Aus den mikroskopischen Aufnahmen wurde festgestellt, dass die Oberfläche des Katalysators sich durch eine gleichmäßige Nickelverteilung charakterisiert, und es sind auch Konglomerate zu beobachten.

Bei den CuO- und NiO-Porenbetonkatalysatoren vom Tauchtyp (mit höherem Metallgehalt) lag das Kupferoxid in Form von Konglomeraten vor. Die CuO- und NiO-Sprühkatalysatoren besaßen eine regelmäßige Metalloxidbeschichtung ohne Anwesenheit von Konglomeraten. Die IR-Spektren der CuO-Porenbetonkatalysatoren deuten auf Cu(II)-Spezies an der Katalysatoroberfläche.

In einer Reihe von Testversuchen wurde die katalytische Aktivität der Modellkatalysatoren nachgewiesen. Hierzu wurde die Oxidation von Kohlenmonoxid aus gesucht. Die Reaktion wurde in einem Vollraumfestbettreaktor durchgeführt oder als Temperatur-programmierte Reduktion realisiert.

Die Reduktionsversuche mit Kohlenmonoxid lieferten Informationen über die dynamische und die Gleichgewichtskapazität der getesteten Katalysatoren. Auf deren Basis konnten die Aktivitätseigenschaften der Katalysatoren verglichen werden. Es wurde festgestellt, dass die Metalloxidkatalysatoren der Schalenart eine vergleichbare Aktivität gegenüber den kommerziellen Kupferoxidkatalysatoren besitzen, insbesondere unter dynamische Bedingungen. Im Gegensatz zu den Katalysatoren vom Tauchtyp weisen sie eine bessere katalytische Aktivität auf. Der schnellere Reoxidationsverlauf bei dem CuO/PB/S-Katalysator konnte als einen Vorteil gegenüber dem industriellen Katalysator ersehen werden, weil die Gleichgewichtskapazität schneller erreicht wird.

Weitere Experimente bei der Oxidation von Kohlenmonoxid in Anwesenheit von Sauerstoff beschreiben die Temperatur-, und Konzentrationsabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung mit den verschiedenen Katalysatoren.

Es wurde festgestellt, dass der industrielle Kupferoxid-Katalysator bei niedrigeren Temperaturen (ca. 25 °C) aktiver ist. Unter den entwickelten Modellkatalysatoren auf Porenbetonbasis zeigte das durch Sprühimprägnierung hergestellte Kupferoxid die höchste Aktivität unter 200 °C. Die Nickeloxiddkatalysatoren auf Porenbetonbasis waren im Vergleich zu den Kupferoxidkatalysatoren erst bei höheren Temperaturen aktiv. Die Kurve des Kohlenmonoxidumsatzes hat sowohl für den kommerziellen Katalysator als auch für die Porenbetonkatalysatoren den gleichen Verlauf. Die höhere Aktivität des industriellen Katalysators im Vergleich zu den anderen lässt sich vermutlich mit dem höheren Kupferoxidgehalt erklären. Höchstwahrscheinlich wird der im Reaktionssystem anwesende Sauerstoff nur zur Katalysatorregeneration verbraucht und das Kohlendioxid als Produkt nur bei einer chemischen Reaktion zwischen dem Kohlenmonoxid und den Sauerstoffatomen aus dem Kupferoxidgitter entsteht.

Durch die Ergebnisse für die Kohlenmonoxidumwandlung und die Kohlendioxidausbeute konnte eine scheinbare Aktivierungsenergie der Oxidation mit der Teilnahme der präparierten Katalysatoren ermittelt werden. Bei dem CuO/PB/S-Katalysator sowie bei dem NiO/PB/S-Katalysator sind deutlich zwei Bereiche zu erkennen- bei niedrigen Temperaturen den kinetischen Bereich (E_a beträgt ca. 60 kJ/mol für CuO/PB/S-Katalysator und ca. 70 kJ/mol für NiO/PB/S-Katalysator) und bei höheren Temperaturen den Diffusionsbereich (E_a beträgt ca. 10 kJ/mol für CuO/PB/S-Katalysator und ca. 8 kJ/mol für NiO/PB/S-Katalysator). Bei dem kommerziellen Katalysator ist im ganzen untersuchten Temperaturintervall nur ein Bereich erkennbar, der Diffusionsbereich (E_a beträgt ca. 16 kJ/mol). Die aus der Neigung der Geraden abgeleiteten scheinbaren Aktivierungsenergien für die entsprechenden kinetischen und Diffusionsbereichen liegen in akzeptablen für die Diffusion und für die chemischen Reaktion Grenzen.

Im letzten Arbeitsabschnitt wurden heterogenisierte Chromocen-Katalysatoren durch verschiedene präparative Bedingungen synthetisiert. Die Chromocen-Katalysatoren in Kombination mit dem Cokatalysator MAO wurden bei Polymerisation von Ethylen bei normalen Druck und Temperaturen <250 °C erfolgreich eingesetzt.

Moderne Spektroskopische Techniken wie EPR, ESKA und IR-Spektroskopie wurden für die Katalysatorcharakterisierung angewendet. Damit wurden Chrom-Spezies unterschiedlicher Oxidationsstufen (Chrom(I); Chrom (III), Chrom(V)) detektiert.

Die Rolle des Cokatalysators besteht in der Reduktion der Chromspezies bis Stufe (II), die genau die aktiven Chromspezies für die Polymerisation ist.

Aus den experimentellen Untersuchungen lassen sich folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die vorhandenen Porenbetonabfälle sind als Katalysatorträger anwendbar. Es ist möglich sowohl durch Tauchimprägnierung als auch durch Sprühimprägnierung in Wirbelschicht Katalysatoren auf Porenbetonbasis herzustellen.
2. Als Herstellungsverfahren für Metalloxidkatalysatoren auf Porenbetonbasis eignet sich besonders gut die Sprühimprägnierung in einer Wirbelschicht. Damit können Katalysatoren mit einer regelmäßigen Metalloxidschale erzeugt werden.
3. Die entwickelten Schalenkatalysatoren zeigen gute katalytische Eigenschaften in Oxidationsreaktionen. Der hergestellte Kupferoxid-Porenbetonkatalysator weist vergleichbare katalytische Eigenschaften wie die kommerziellen Kupferoxid auf der Basis von SiO_2 .MgO und Kupferoxid in Drahtform auf.
4. Es ist auch die Darstellung geträgerter Chromocen-Katalysatoren möglich, die auch gute katalytische Eigenschaften bei der Polymerisation von Olefinen zeigen.
5. Im Bezug auf den wirtschaftlichen Effekt der hergestellten CuO-Porenbetonsprühkatalysatoren ($\text{CuO/PB/S/500}^\circ\text{C}$) sind überschlägliche Berechnungen für die Herstellung eines solchen CuO-Porenbetonkatalysators durch Sprühimprägnierung gemacht.

In der Abbildung 10.1 wurden die gesamten Herstellungskosten (Energiekosten für Wirbelschichtanlage DN 200, Kosten für die Porenbetonaufbereitung und Kosten für Kupfernitrat nach Merk-Katalogpreise) mit dem handelsüblichen Preis des kommerziellen CuO-Katalysator (Firma Schmidt&Stahl GmbH Mannheim) verglichen. Der durch Sprühimprägnierung hergestellte CuO-Porenbetonkatalysator weist einen etwa 3mal günstigeren Preis als der kommerzielle CuO-Katalysator.

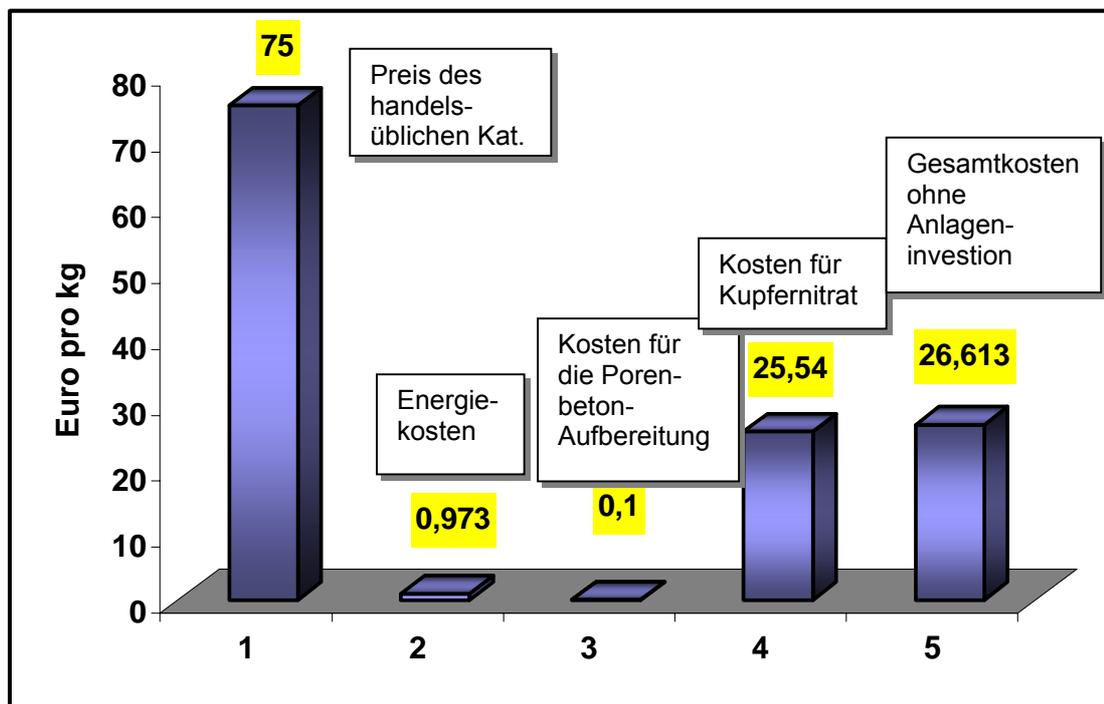


Abbildung 10.1: Vergleich der Herstellungskosten eines Kupferoxid-Porenbetonkatalysator im Gegensatz zu einem kommerziellen Kupferoxidkatalysator

11 Anhang

Tabelle 11.1: XRD-Ergebnisse für Porenbetonprobe mit Korngröße < 200 µm

<i>d-Wert Å</i>	<i>Intensität</i>
11,3	80
5,67	4
5,48	25
3,78	6
3,64	8
3,53	20
3,31	18
3,08	100
2,98	65
2,82	40
2,738	10
2,526	12
2,434	10
2,297	8
2,264	14
2,146	16
2,08	10
2,001	20
1,842	40
1,822	6
1,795	<2
1,738	4
1,673	20
1,627	10
1,571	2
1,541	8
1,510	2
1,412	6
1,399	4
1,357	4
1,286	2
1,263	2
1,219	2
1,194	4
1,115	2

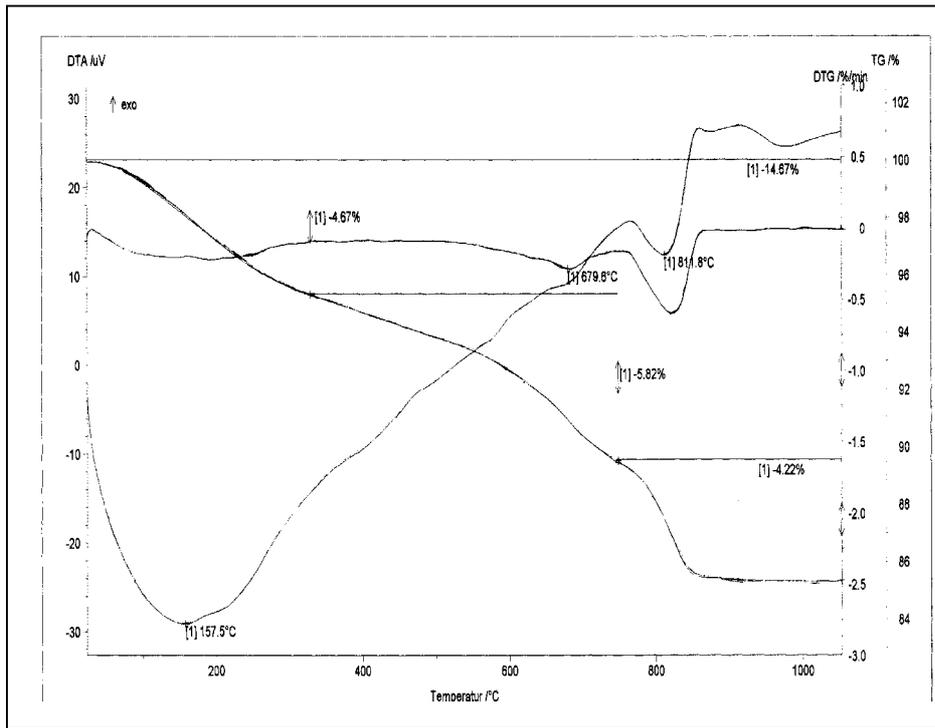


Abbildung 11.1: Thermoanalyse einer Porenbetonprobe

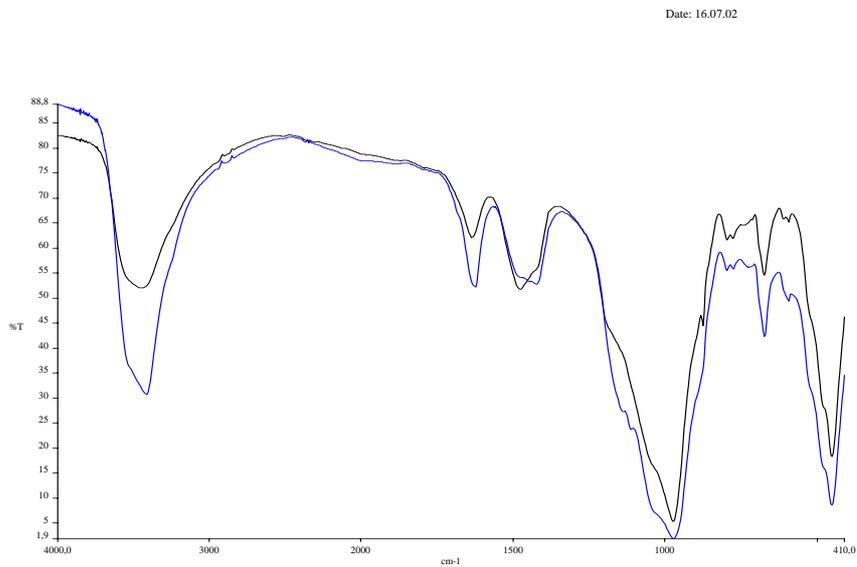


Abbildung 11.2: IR-Spektren von Porenbetonproben ohne Einfluss der Korngröße

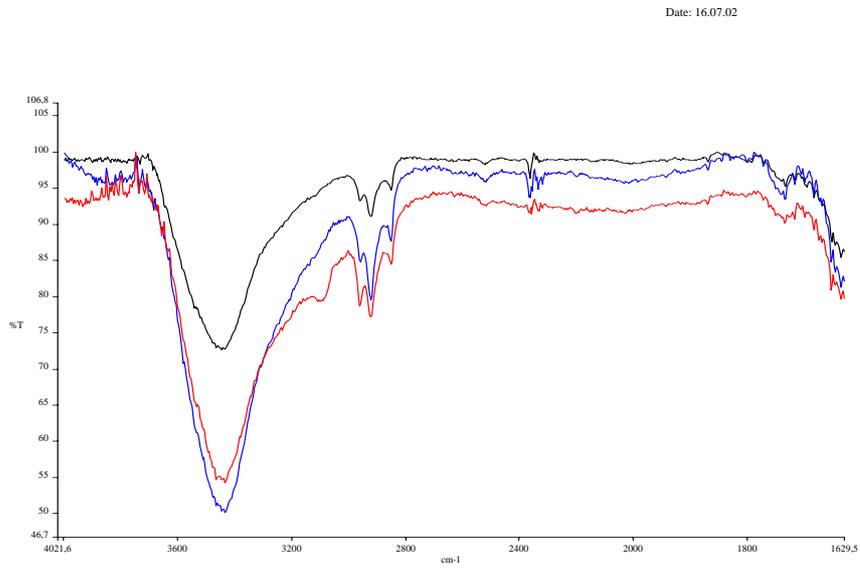


Abbildung 11.3: IR-Spektren von Porenbetonproben

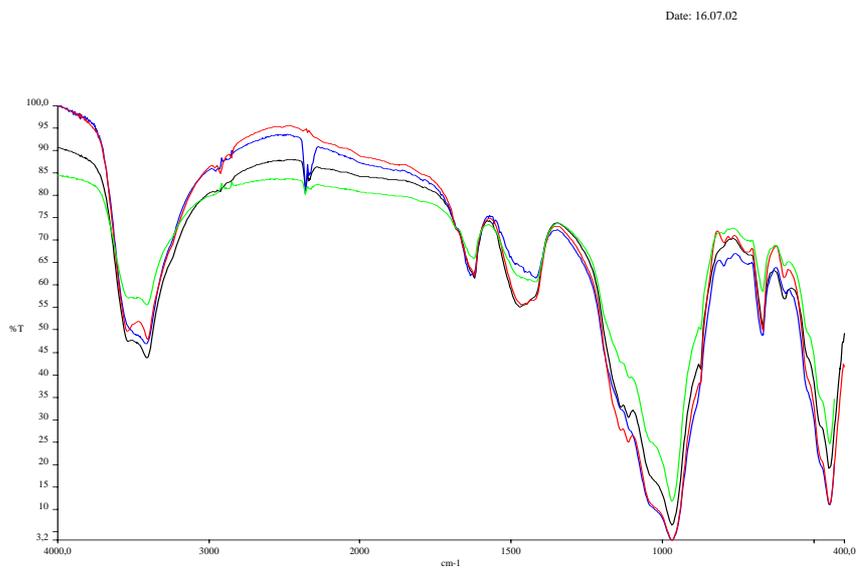


Abbildung 11.4: IR-Spektren von Porenbetonproben in Abhängigkeit der Korngröße

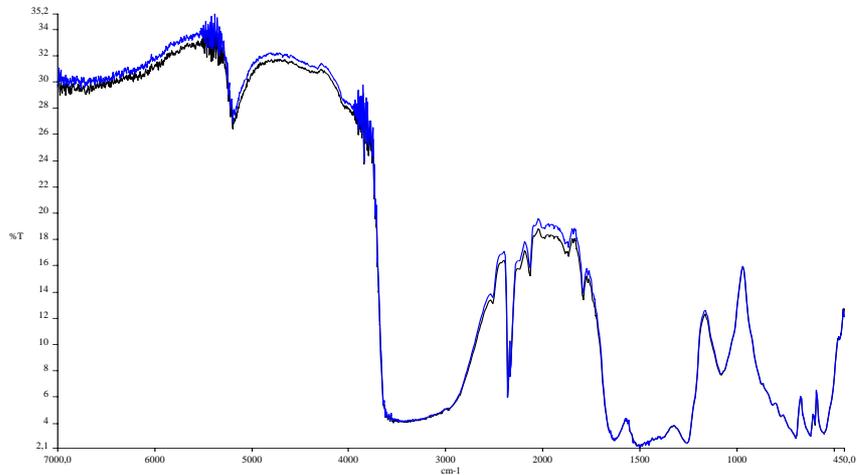


Abbildung 11.5: IR-Spektrum einer Porenbetonprobe (Mikroskop in Reflexion)

Tabelle 11.2: Ergebnisse der spektrophotometrischen Bestimmung der aktiven Adsorptionstellen auf der Porenbetonoberfläche mit Indikatorhilfe

pKa	qpKa <0,045 mm	pKa	qpKa 0,355-0,500 mm	pKa	qpKa 0,500-0,710 mm
12,8	12,0484	12,8	14,1995	12,8	0,94947
12	0,14634	12	0,16605	12	2,04131
10,5	0,22208	10,5	0,70997	10,5	1,62666
8,8	0,14648	8,8	0,00471	8,8	1,1255
7,3	0,12791	7,3	1,05315	7,3	1,57843
6,4	0,55853	6,4	0,06226	6,4	0,07767
5	2,72227	5	0,09802	5	1,88863
4,1	0,26425	4,1	2,60126	4,1	0,74977
3,5	0,07843	3,5	0,15135	3,5	0,24519
2,5	2,61785	2,5	0,04149	2,5	1,02213
2,1	0,58234	2,1	0,74604	2,1	13,5671
1,3	0,19333	1,3	0,06961	1,3	0,62482
0,8	0,35421	0,8	0,823	0,8	0,01684
-0,3	1,70735	-0,3	3,39582	-0,3	0,4339
-4,4	2,57709	-4,4	4,83539	-4,4	0,32534

Date: 17.07.02

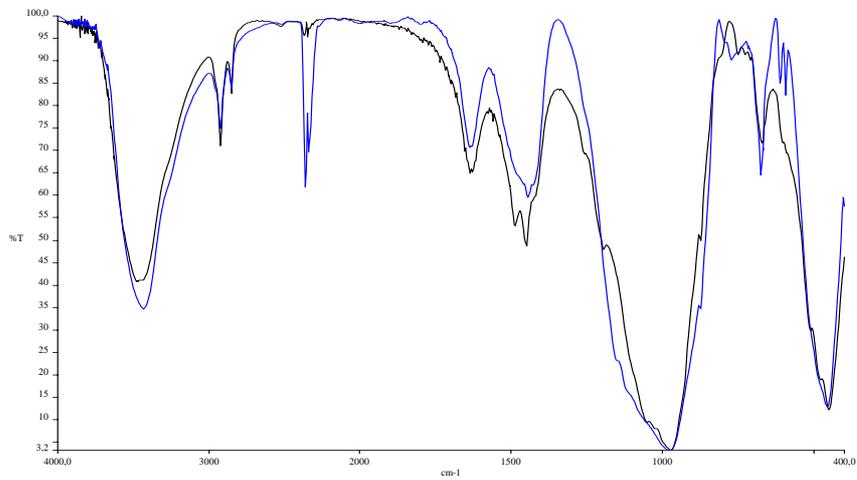


Abbildung 11.6: IR-Spektren der mit Pyridin behandelten Proben:
— Korngröße 0,355-0,500 mm; — Korngröße 0,500-0,710 mm

Date: 17.07.02

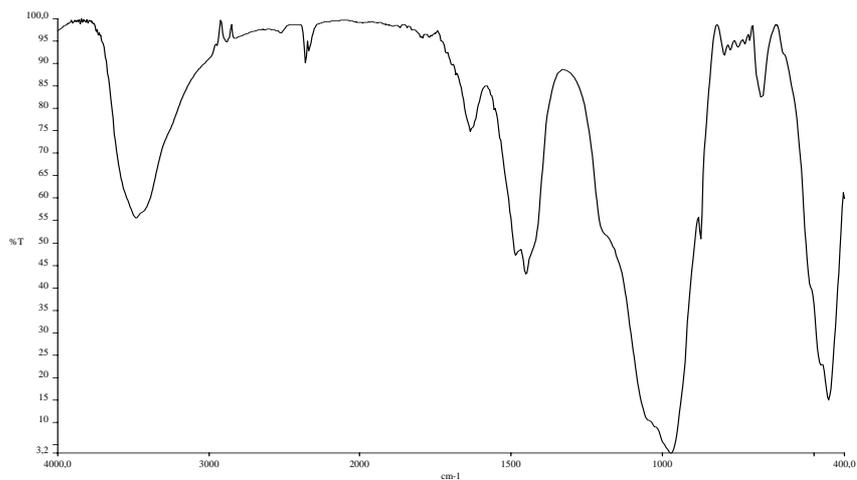


Abbildung 11.7: IR-Spektrum einer mit Wasser 24 h behandelten Porenbetonprobe

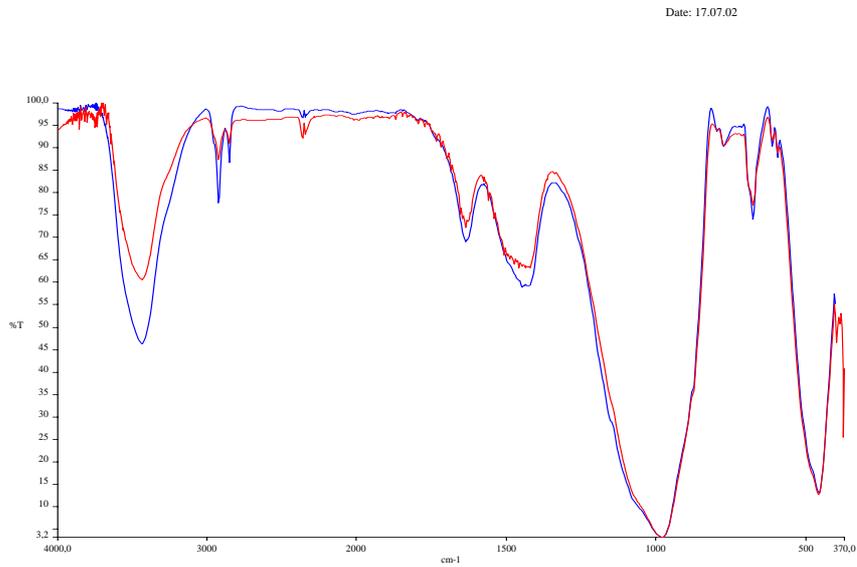


Abbildung 11.8 : IR-Spektren der CuO-Porenbetonkatalysatoren (Tauchtyp)
mit Cu-Gehalt <1,8%

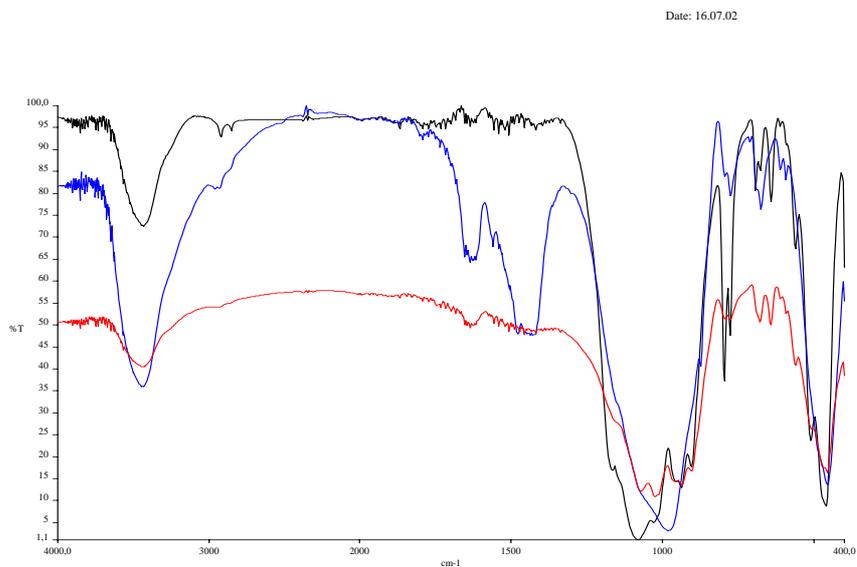


Abbildung 11.9: IR-Spektren der CuO-Porenbetonkatalysatoren (Tauchtyp)
mit Cu-Gehalt >5%

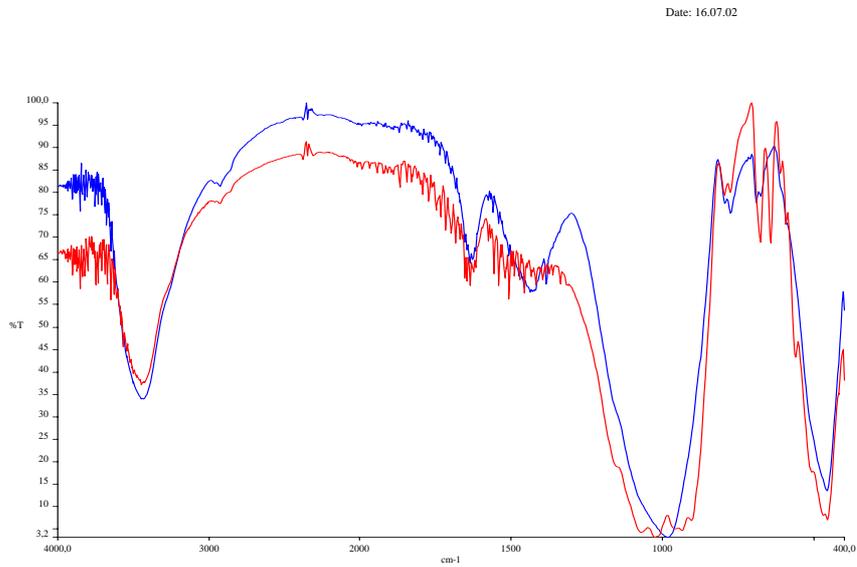


Abbildung 11.10: IR-Spektren der CuO-Porenbetonkatalysatoren (Tauchtyp) mit Cu-Gehalt >5%

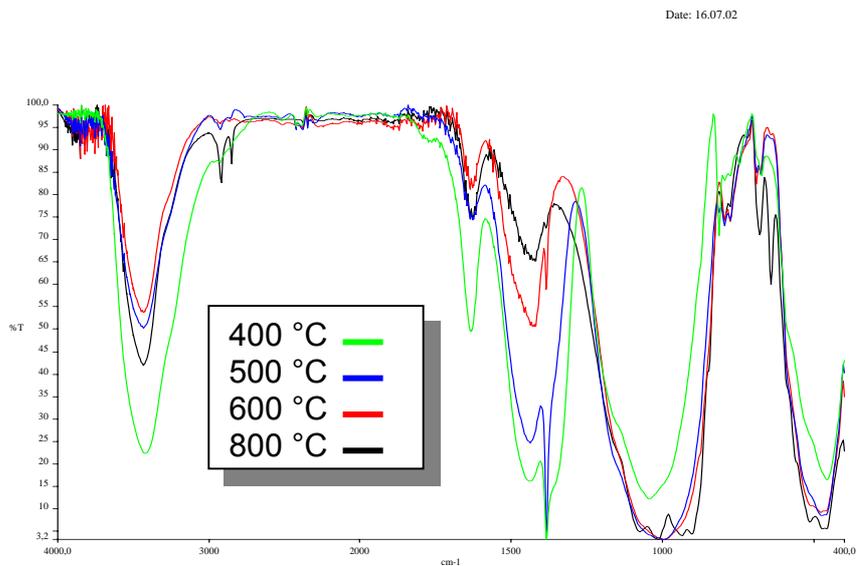


Abbildung 11.11: IR-Spektren der CuO-Porenbetonkatalysatoren (Sprühtyp), die bei unterschiedlicher Temperatur 400-800 °C calciniert wurden

Date: 16.07.02

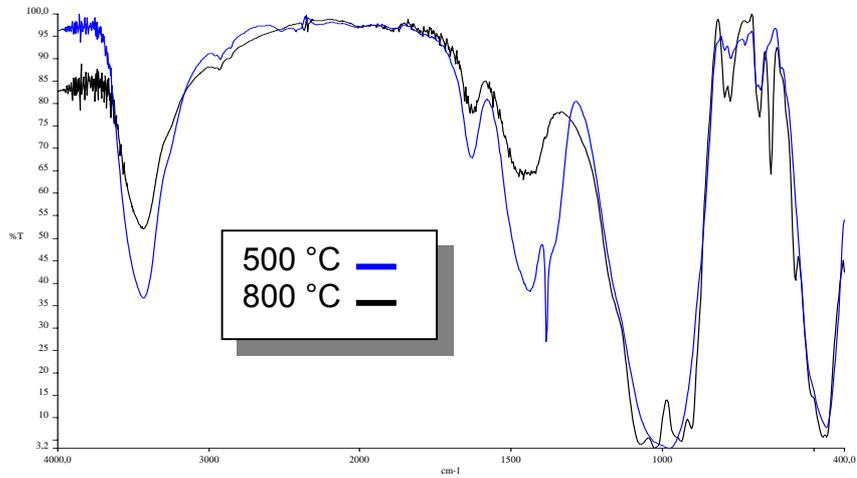


Abbildung 11.12: IR-Spektren der NiO-Porenbetonkatalysatoren (Sprühtyp), die bei unterschiedlicher Temperatur 500 und 800 °C calciniert wurden

Date: 17.07.02

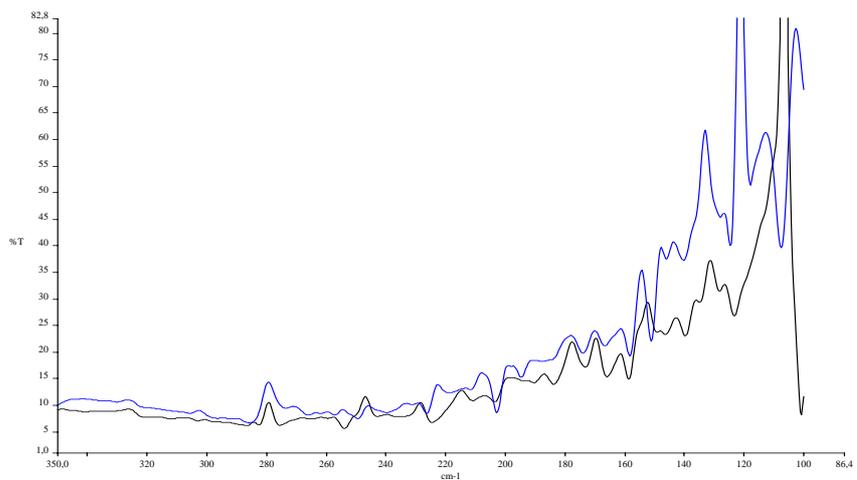


Abbildung 11.13: FIR-Spektren der CuO-Porenbetonkatalysatoren (Tauchtyp),
Cu-Gehalt <5%

Date: 17.07.02

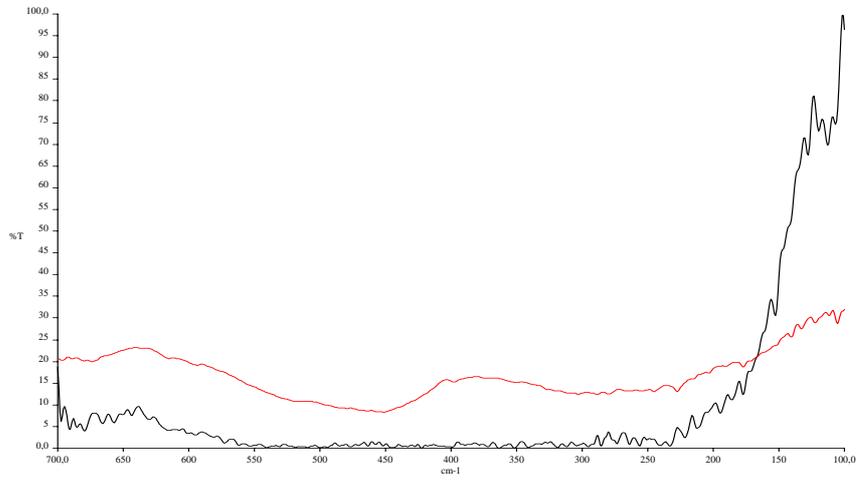


Abbildung 11.14: FIR-Spektren der CuO-Porenbetonkatalysatoren (Tauchtyp),
Cu-Gehalt <5%

Katalysator – industriell hergestellt 45 % CuO/SiO₂, MgO, Korngröße 3-5 mm

V_G = 60 l/h; m_{kat} = 73,12g; H_R = 22 cm; V_{kat} = 40 cm³

Tabelle 11.3: Temperaturabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff

T, °C	C ^E _{CO} Vol %	C ^E _{O₂} Vol %	C ^A _{CO} Vol %	C ^A _{O₂} Vol %	C ^A _{CO₂} Vol %	X _{CO} = Δn _{CO} /n ^E _{CO}	X _{O₂} = Δn _{O₂} /n ^E _{O₂}	n _{CO₂} mmol/min	R _{O₂} = Δn _{CO} /Δn _{O₂}	R _{CO₂} = Δn _{CO} /n _{CO₂}	R ^E _{O₂} = n ^E _{CO} /n ^E _{O₂}	ent.Menge CO ₂ x10 ⁻³ , [mmol/cm ³ Kat min]		
												umgesetzte Stoffmenge CO, O ₂		
												n _{CO₂} /V _{kat}	Δn _{CO} /V _{kat}	Δn _{O₂} /V _{kat}
100	0,98	0,65	0,048	0,26	0,75	0,95	0,6	0,33	2,4	1,24	1,5	8,25	10,4	4,3
125	0,98	0,65	0,040	0,21	0,71	0,96	0,68	0,32	2,1	1,32	1,5	8,0	10,5	5,0
200	0,98	0,72	-	0,28	0,79	1,0	0,61	0,35	2,2	1,24	1,4	8,8	10,9	4,9
300	0,98	0,65	-	0,17	0,78	1,0	0,74	0,35	2,0	1,25	1,5	8,8	10,9	5,5

C^E_{CO} - CO-Konzentration am
Reaktoreintritt, Vol%

C^A_{CO} - CO-Konzentration am
Reaktorausritt, Vol%

C^E_{O₂} - O₂-Konzentration am Reaktoreintritt,
Vol%

C^A_{O₂} - O₂-Konzentration am Reaktorausritt,
Vol%

C_{CO₂} - CO₂-Konzentration am
Reaktorausritt, Vol%

n_{CO₂} – in der Reaktion entstandene Molmenge
CO₂, mmol/min

x_{CO} - CO₂-Umsatz, %

x_{O₂} - O₂-Umsatz, %

R^E_{O₂} - Molverhältnis der Reaktanden CO und O₂

R_{O₂} - Molverhältnis der umgesetzten Reaktanden
CO und O₂

R_{CO₂} - Molverhältnis des umgesetzten CO zu
dem in der Reaktion entstandenen CO₂-

Katalysator - 15 % CuO/PB/Sprühimprägnierung, Korngröße 2 – 3 mm

$V_G = 60 \text{ l/h}$; $m_{\text{kat}} = 32\text{g}$; $H_R = 22 \text{ cm}$; $V_{\text{kat}} = 40 \text{ cm}^3$

Tabelle 11.4: Temperaturabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff

$T,$ °C	C_{CO}^E Vol %	$C_{O_2}^E$ Vol %	C_{CO}^A Vol %	$C_{O_2}^A$ Vol %	$C_{CO_2}^A$ Vol %	$X_{CO} =$ $\Delta n_{CO}/n_{CO}^E$	$X_{O_2} =$ $\Delta n_{O_2}/n_{O_2}^E$	n_{CO_2} mmol/min	$R_{O_2} =$ $\Delta n_{CO}/\Delta n_{O_2}$	$R_{CO_2} =$ $\Delta n_{CO}/n_{CO_2}$	$R_{O_2}^E =$ $n_{CO}^E/n_{O_2}^E$	ent.Menge CO ₂ $\times 10^{-3}$, mmol/cm ³ Kat min		
												umgesetzte Stoffmenge CO, O ₂		
												n_{CO_2}/V_{kat}	$\Delta n_{CO}/V_{\text{kat}}$	$\Delta n_{O_2}/V_{\text{kat}}$
100	0,95	0,61	0,95	0,61	-	-	-	-	-	-	1,56	-	-	-
125	0,95	0,61	0,83	0,13	0,07	0,13	0,79	0,03	0,25	1,71	1,56	0,8	1,3	5,4
150	0,95	0,61	0,38	0,12	0,45	0,6	0,80	0,20	1,16	1,27	1,56	5,0	6,4	5,5
170	0,95	0,61	0,099	0,15	0,70	0,9	0,75	0,31	1,85	1,22	1,56	7,8	9,5	5,1
200	0,98	0,65	0	0,13	0,79	1,00	0,79	0,35	1,90	1,24	1,51	8,8	10,9	5,8
300	0,98	0,69	0	0,20	0,81	1,00	0,71	0,36	2,00	1,21	1,42	7,5	10,9	4,5

Katalysator – 10% CuO/Porenbeton/Tauchimprägnierung, Korngröße 1-1,4 mm

$V_G = 60$ l/h; $m_{\text{kat}} = 45,71$ g; $L_R = 22$ cm; $V_{\text{kat}} = 40$ cm³

Tabelle 11.5: Temperaturabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff

$T,$ °C	C_{CO}^E Vol %	$C_{O_2}^E$ Vol %	C_{CO}^A Vol %	$C_{O_2}^A$ Vol %	$C_{CO_2}^A$ Vol %	$X_{CO} =$ $\Delta n_{CO}/n_{CO}^E$	$X_{O_2} =$ $\Delta n_{O_2}/n_{O_2}^E$	n_{CO_2} mmol/min	$R_{O_2} =$ $\Delta n_{CO}/\Delta n_{O_2}$	$R_{CO_2} =$ $\Delta n_{CO}/n_{CO_2}$	$R_{O_2}^E =$ $n_{CO}^E/n_{O_2}^E$	ent.Menge CO ₂ $\times 10^{-3}$, mmol/cm ³ Kat min		
												umgesetzte Stoffmenge CO, O ₂		
												n_{CO_2}/V_{kat}	$\Delta n_{CO}/V_{\text{kat}}$	$\Delta n_{O_2}/V_{\text{kat}}$
100	0,97	0,57	0,96	0,56	0,01	0,01	0,017	0,0045	1	1,3	1,7	0,11	0,11	0,11
160	0,98	0,59	0,83	0,56	0,12	0,15	0,05	0,054	5,00	1,2	1,7	1,35	1,7	0,34
200	0,98	0,6	0,48	0,33	0,43	0,51	0,45	0,19	1,85	1,2	1,6	4,75	5,7	3,1
300	0,97	0,65	0	0,28	0,86	1,0	0,57	0,38	2,62	1,1	1,5	9,5	10,7	4,1

Katalysator – 11,26 % NiO/Porenbeton/Sprühimprägnierung, Korngröße 2-3 mm

$V_G = 60 \text{ l/h}$; $m_{\text{kat}} = 32\text{g}$; $H_R = 22 \text{ cm}$; $V_{\text{kat}} = 40 \text{ cm}^3$

Tabelle 11.6: Temperaturabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff

$T,$ °C	C_{CO}^E Vol %	$C_{O_2}^E$ Vol %	C_{CO}^A Vol %	$C_{O_2}^A$ Vol %	$C_{CO_2}^A$ Vol %	$X_{CO} =$ $\Delta n_{CO}/n_{CO}^E$	$X_{O_2} =$ $\Delta n_{O_2}/n_{O_2}^E$	n_{CO_2} mmol/min	$R_{O_2} =$ $\Delta n_{CO}/\Delta n_{O_2}$	$R_{CO_2} =$ $\Delta n_{CO}/n_{CO_2}$	$R_{O_2}^E =$ $n_{CO}^E/n_{O_2}^E$	ent.Menge CO ₂ $\times 10^{-3}$, mmol/cm ³ Kat min		
												umgesetzte Stoffmenge CO, O ₂		
												n_{CO_2}/V_{kat}	$\Delta n_{CO}/V_{\text{kat}}$	$\Delta n_{O_2}/V_{\text{kat}}$
100	0,98	0,68	0,97	0,67	0,01	0,01	0,015	0,0045	1,0	1	1,4	0,11	0,11	0,11
200	0,98	0,60	0,62	0,48	0,28	0,35	0,2	0,13	3,2	1,3	1,6	3,2	4,02	1,34
300	0,96	0,6	0	0,09	0,83	1,00	0,85	0,37	1,9	1,2	1,6	9,3	10,7	5,7
300	0,98	0,62	0	0,09	0,88	1,00	0,85	0,39	1,8	1,1	1,6	9,8	11,0	6,0

Katalysator – 14,23% NiO/Porenbeton/Tauchimprägnierung, Korngröße 0,71-1,4 mm

$V_G = 60 \text{ l/h}$; $m_{\text{kat}} = 35,51\text{g}$; $H_R = 11 \text{ cm}$; $V_{\text{kat}} = 20,7 \text{ cm}^3$

Tabelle 11.7: Temperaturabhängigkeit der Kohlenmonoxidumandlung

T , °C	C_{CO}^E Vol %	$C_{\text{O}_2}^E$ Vol %	C_{CO}^A Vol %	$C_{\text{O}_2}^A$ Vol %	$C_{\text{CO}_2}^A$ Vol %	$X_{\text{CO}} =$ $\Delta n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}}^E$	$X_{\text{O}_2} =$ $\Delta n_{\text{O}_2}/n_{\text{O}_2}^E$	n_{CO_2} mmol/min	$R_{\text{O}_2} =$ $\Delta n_{\text{CO}}/\Delta n_{\text{O}_2}$	$R_{\text{CO}_2} =$ $\Delta n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$	$R_{\text{O}_2}^E =$ $n_{\text{CO}}^E/n_{\text{O}_2}^E$	ent.Menge CO ₂ $\times 10^{-3}$, mmol/cm ³ Kat min		
												umgesetzte Stoffmenge CO, O ₂		
												$n_{\text{CO}_2}/V_{\text{kat}}$	$\Delta n_{\text{CO}}/V_{\text{kat}}$	$\Delta n_{\text{O}_2}/V_{\text{kat}}$
300	0,97	0,66	0,92	0,65	0,02	0,05	0,015	0,009	5	2,5	1,5	0,22	0,56	0,11
400	0,97	0,68	0,53	0,67	0,33	0,27	0,015	0,15	44	1,33	1	3,75	4,9	0,11

Katalysator – 15 %CuO/Porenbeton/Sprühimprägnierung, Korngröße 2 – 3 mm

$V_G = 45 \text{ l/h}$; $m_{\text{kat}} = 32\text{g}$; $H_R = 22 \text{ cm}$; $V_{\text{kat}} = 40 \text{ cm}^3$

Konzentrationsabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff

Tabelle 11.8: C_{CO}^E wird variiert - 0,09 – 0,96 Vol%

T, °C	C_{CO}^E Vol %	$C_{\text{O}_2}^E$ Vol %	C_{CO}^A Vol %	$C_{\text{O}_2}^A$ Vol %	$C_{\text{CO}_2}^A$ Vol %	$X_{\text{CO}} =$ $\Delta n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}}^E$	$X_{\text{O}_2} =$ $\Delta n_{\text{O}_2}/n_{\text{O}_2}^E$	n_{CO_2} mmol/min	$R_{\text{O}_2} =$ $\Delta n_{\text{CO}}/\Delta n_{\text{O}_2}$	$R_{\text{CO}_2} =$ $\Delta n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$	$R_{\text{O}_2}^E =$ $n_{\text{CO}}^E/n_{\text{O}_2}^E$	ent.Menge CO ₂			umgesetzte Stoffmenge CO, O ₂		
												$\times 10^{-3}, \text{ mmol/cm}^3 \text{ Kat min}$					
												$n_{\text{CO}_2}/V_{\text{kat}}t$	$\Delta n_{\text{CO}}/V_{\text{kat}}t$	$\Delta n_{\text{O}_2}/V_{\text{kat}}t$	$n_{\text{CO}_2}/V_{\text{kat}}t$	$\Delta n_{\text{CO}}/V_{\text{kat}}t$	$\Delta n_{\text{O}_2}/V_{\text{kat}}t$
300	0,09	0,07	-	0,06	0,04	1,0	0,14	0,013	10	2,3	1,3	0,32	0,74	0,074			
300	0,19 5	0,07	-	0,015	0,13	1,0	0,72	0,044	3,7	1,5	2,8	1,1	1,65	0,45			
300	0,96	0,09	-	-	0,8	1,0	1,0	0,27	11,0	1,2	10,7	6,8	8,1	0,74			

Tabelle 11.9: $C_{\text{O}_2}^E$ wird variiert - 0,09 – 1,21 Vol%

T, °C	C_{CO}^E Vol %	$C_{\text{O}_2}^E$ Vol %	C_{CO}^A Vol %	$C_{\text{O}_2}^A$ Vol %	$C_{\text{CO}_2}^A$ Vol %	$X_{\text{CO}} =$ $\Delta n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}}^E$	$X_{\text{O}_2} =$ $\Delta n_{\text{O}_2}/n_{\text{O}_2}^E$	n_{CO_2} mmol/min	$R_{\text{O}_2} =$ $\Delta n_{\text{CO}}/\Delta n_{\text{O}_2}$	$R_{\text{CO}_2} =$ $\Delta n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$	$R_{\text{O}_2}^E =$ $n_{\text{CO}}^E/n_{\text{O}_2}^E$	ent.Menge CO ₂			umgesetzte Stoffmenge CO, O ₂		
												$\times 10^{-3}, \text{ mmol/cm}^3 \text{ Kat min}$					
												$n_{\text{CO}_2}/V_{\text{kat}}t$	$\Delta n_{\text{CO}}/V_{\text{kat}}t$	$\Delta n_{\text{O}_2}/V_{\text{kat}}t$	$n_{\text{CO}_2}/V_{\text{kat}}t$	$\Delta n_{\text{CO}}/V_{\text{kat}}t$	$\Delta n_{\text{O}_2}/V_{\text{kat}}t$
300	0,96	0,09	-	-	0,8	1,0	1,0	0,27	11,0	1,22	10,6	6,75	8,2	0,74			
300	0,96	0,23	-	0,02	0,76	1,0	0,88	0,25	4,6	1,28	4,17	6,25	8,0	1,74			
300	0,99	0,64	-	0,39	0,75	1,0	0,4	0,25	3,9	1,32	1,5	6,75	8,25	2,1			
300	0,98	1,21	-	1,0	0,77	1,0	0,16	0,26	4,7	1,27	0,8	6,5	8,25	1,75			

Katalysator – industriell hergestellt 45 % CuO/SiO₂, MgO, Korngröße 3 – 5 mm

V_G = 60 l/h; m_{kat} = 73,12g; H_R = 22 cm; V_{kat} = 40 cm³

Konzentrationabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff

Tabelle 11.10: C^E_{CO} wird variiert 0,095 – 0,98 Vol%

T, °C	C ^E _{CO} Vol %	C ^E _{O₂} Vol %	C ^A _{CO} Vol %	C ^A _{O₂} Vol %	C ^A _{CO₂} Vol %	X _{CO} = Δn _{CO} /n ^E _{CO}	X _{O₂} = Δn _{O₂} /n ^E _{O₂}	n _{CO₂} mmol/min	R _{O₂} = Δn _{CO} /Δn _{O₂}	R _{CO₂} = Δn _{CO} /n _{CO₂}	R ^E _{O₂} = n ^E _{CO} /n ^E _{O₂}	ent.Menge e CO ₂			umgesetzte Stoffmenge CO, O ₂		
												x10 ⁻³ , mmol/cm ³ Kat min					
												n _{CO₂} /V _{kat} t	Δn _{CO} /V _{kat} t	Δn _{O₂} /V _{kat} t	n _{CO₂} /V _{kat} t	Δn _{CO} /V _{kat} t	Δn _{O₂} /V _{kat} t
300	0,095	0,1	-	0,06	0,03	1,0	0,4	0,013	2,4	3,2	0,95	0,3	1,0	0,4			
300	0,225	0,1	-	-	0,14	1,0	1,0	0,062	2,2	1,6	2,2	1,6	2,5	1,1			
300	0,98	0,09	-	-	0,77	1,0	1,0	0,34	10,5	1,2	10,7	8,5	10,6	1,0			

Tabelle 11.11: C^E_{O₂} wird variiert 0,09 – 1,16 Vol%

T, °C	C ^E _{CO} Vol %	C ^E _{O₂} Vol %	C ^A _{CO} Vol %	C ^A _{O₂} Vol %	C ^A _{CO₂} Vol %	X _{CO} = Δn _{CO} /n ^E _O	X _{O₂} = Δn _{O₂} /n ^E _{O₂}	n _{CO₂} mmol/min	R _{O₂} = Δn _{CO} /Δn _{O₂}	R _{CO₂} = Δn _{CO} /n _{CO₂}	R ^E _{O₂} = n ^E _{CO} /n ^E _{O₂}	ent.Menge CO ₂			umgesetzte Stoffmenge CO, O ₂		
												x10 ⁻³ , mmol/cm ³ Kat min					
												n _{CO₂} /V _{kat} t	Δn _{CO} /V _{kat} t	Δn _{O₂} /V _{kat} t	n _{CO₂} /V _{kat} t	Δn _{CO} /V _{kat} t	Δn _{O₂} /V _{kat} t
300	0,96	0,09	-	-	0,77	1,0	1,0	0,34	10,7	1,25	10,7	8,5	10,6	1,0			
300	0,96	0,28	-	-	0,77	1,0	1,0	0,34	3,4	1,25	3,4	8,5	10,6	3,1			
300	0,98	0,66	-	0,17	0,78	1,0	0,74	0,35	2,0	1,25	1,5	8,8	10,9	5,5			
300	0,95	1,16	-	0,63	0,77	1,0	0,46	0,34	1,8	1,25	0,82	8,5	10,6	5,9			

Katalysator – 11,26 % NiO/Porenbeton/Sprühimprägnierung, Korngröße 2-3 mm

$V_G = 45 \text{ l/h}$; $m_{\text{kat}} = 32 \text{ g}$; $H_R = 22 \text{ cm}$; $V_{\text{kat}} = 40 \text{ cm}^3$

Konzentrationsabhängigkeit der Kohlenmonoxidumwandlung mit Sauerstoff

Tabelle 11.12: C_{CO}^E wird variiert 0,63 – 1,28 Vol%

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$C_{\text{CO}}^E \text{ Vol \%}$	$C_{\text{O}_2}^E \text{ Vol \%}$	$C_{\text{CO}}^A \text{ Vol \%}$	$C_{\text{O}_2}^A \text{ Vol \%}$	$C_{\text{CO}_2}^A \text{ Vol \%}$	$X_{\text{CO}} = \Delta n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}}^E$	$X_{\text{O}_2} = \Delta n_{\text{O}_2}/n_{\text{O}_2}^E$	$n_{\text{CO}_2} \text{ mmol/min}$	$R_{\text{O}_2} = \Delta n_{\text{CO}}/\Delta n_{\text{O}_2}$	$R_{\text{CO}_2} = \Delta n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$	$R_{\text{O}_2}^E = n_{\text{CO}}^E/n_{\text{O}_2}^E$	ent.Menge CO_2 $\times 10^{-3}, \text{ mmol/cm}^3 \text{ Kat min}$		
												umgesetzte Stoffmenge CO, O_2		
												$n_{\text{CO}_2}/V_{\text{kat}}$	$\Delta n_{\text{CO}}/V_{\text{kat}}$	$\Delta n_{\text{O}_2}/V_{\text{kat}}$
300	0,63	13,8	-	13,6	0,56	1,0	0,014	0,25	3,2	1,13	0,046	4,8	5,3	1,7
300	0,88	13,8	-	13,6	0,76	1,0	0,014	0,34	4,4	1,16	0,064	6,4	7,4	1,7
300	1,28	13,8	-	13,6	1,11	1,0	0,014	0,94	6,4	0,61	0,092	9,3	10,7	1,7

Date: 16.07.02

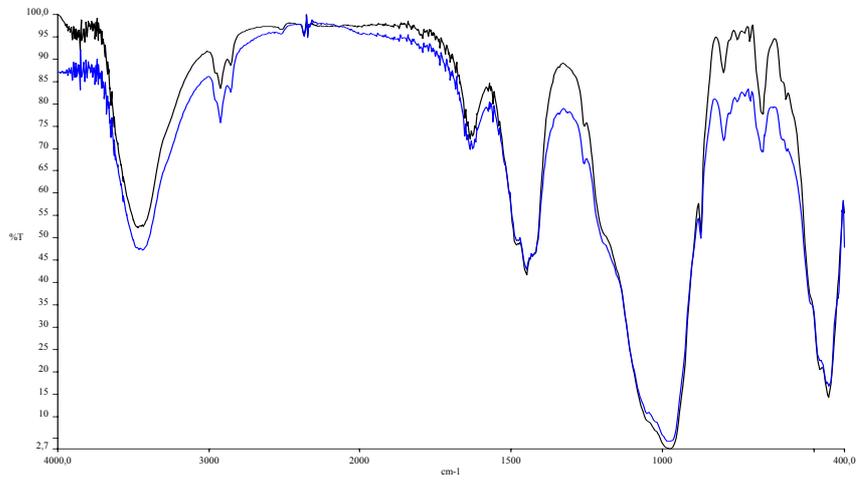


Abbildung 11.15: IR-Spektren der Chromocyan-Porenbetonkatalysatoren mit Chromgehalt < 0,3 %

12 Literaturverzeichnis

- 1 Zimmer, B.: Nachr. Chem. Tech. Lab., **1998**, 46, 5, 528-530
- 2 Nauman, H.; Heller, W.: Untersuchungsmethoden in die moderne Analytik, **1990**, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York
- 3 Bergmann und Schäfer: Festkörper, **1992**, 6, WdeG, Weinheim
- 4 Weng, L.T., Delmon, B.: Appl. Catal. A: 1992, 81, 141-213
- 5 Cornils, B.: Nachr. Chem. Tech. Lab., **1994**, 42, 11, 1136-1138
- 6 Riekert, L.: Chem. Ing. Techn., **1981**, 53, 12, 950-954
- 7 Schischkov, D.: Chemie der heterogenen Katalyse, **1996**, Sofia, D. Blagoev-Verlag
- 8 Übersichtliteratur: a) Ertl, G.; Weitkamp, J. : Handbook of Heterogeneous Catalysis, **1997**, Wiley-VCH, Weinheim b) Wijngaarden, R. J.; Kronberg, A.; Westerterp, K. R.: Industrial catalysis, optimizing catalysts and Prozesses, **1998**, Wiley-VCH, Weinheim, c) Seidel-Morgenstern, A.; Emberg, N.; Falk, T.: Adsorption und Heterogene Katalyse, 1. Auflage, **1998/99**, Otto-v.-Guericke-Universität Magdeburg, d) Weitkamp, J.; Puppe, L.: Catalysis and Zeolites, **1999**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, e) Cornis, B.; Hermann, W. A.; Schlöge, R.; Wong C.-H.: Catalysis from A to Z, a concise encyclopedia, **2000**, Wiley-VCH, Weinheim
- 9 Hopp, W.: Stoff und Energieumsatz, Praktisches Chemiewissen für Ingenieure, **1997**, VCH, Weinheim
- 10 Ertl, G.: Angew. Chem., **1990**, 102, 1258-1266
- 11 Bartholome, E.; Biekert, E.; Hellmann, H.; Cey, H.; Weigert, W.: Ullmanns Enzyklopedie für Technische Chemie, 1997, Band 13, Verlag Chemie, Weinheim
- 12 Asche, W.: Chem. Ind. 1993,11, 40-45
- 13 Deller, K.; Focke, H.: Chemie-Technik, **1990**, 19, 6, 21-26
- 14 Ytong Angaben, **2000**
- 15 Bartholome, E.; Biekert, E.; Hellmann, H.; Cey, H.; Weigert, W.: Ullmanns Enzyklopedie für Technische Chemie, 1997, Band 8, 325, Verlag Chemie, Weinheim
- 16 Stark, J.; Wicht, B.: Umweltverträglichkeit von Baustoffen, Schriften der Bauhaus-Universität Weimar 104, **1996**

-
- 17 Šauman, Z.: Internationales Symposium für Dampfgehärtete Calciumsilikat Baustoffe, Vortrag, **1965**, 73-11/73-22
 - 18 Ma, W.; Brown, P. W.: Adv. Cem. Res., **1997**, 9, 33, 9-16
 - 19 El-Hamely, S. A. S.; Mitsuda, T.; Taylor H. F. W.: Cement and Concrete Research, **1977**, 7, 429-438
 - 20 Mitsuda, T.; Taylor, H. F. W.: Cem. Con. Res.; **1975**, 5, 203-210
 - 21 Bell, N. S.; Venigalla, S.; Gill, P. M.; Adair, J. H.: J. Am. Ceram. Soc., **1996**, 79, 8, 2175-2178
 - 22 Suzuki, S.; Sinn E.: J. Mat. Sci. Lett., **1993**, 12, 542-544
 - 23 Aguirre, L.; Dominguez-Bella, S.; Morata D.; Witte O.: The Canadian Mineralogist, **1998**, 36, 1149-1155
 - 24 Megaw, H. D. and Kelsey, C. H.: Nature, **1956**, 117, 390-397
 - 25 Mamedow, H. C.; Below H. B.: Sap. Wsesouesn. Miner. Obs., **1956**, 85-89
 - 26 Mamedow, H. C.; Below H. B.: Dokladij Akademii Nauk SSSR, **1958**, 123, 1, 163-165
 - 27 McConnell, J. C. C.: Mineralog. Mag., **1954**, 30, 293-302
 - 28 Wieker, W., Zeit. anorg. allg. Chemie, **1968**, 360, 307-316
 - 29 Hamid, S. A.: Zeitschrift für Kristallographie, **1981**, 154, 189-198
 - 30 Faucon, P.; Jacquinet, J. F.: Phyl. Mag. B, **1997**, 75, 5, 769-783
 - 31 Grutzeck, M.; Benesi, A.; Fanning, B.: J. Am. Ceram. Soc., **1989**, 72, 665-678
 - 32 Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Groves, G. W.; Dobson, C. M.: Cem. Concr. Res., **1993**, 76, 2285-2293
 - 33 Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Groves, G. W.; Dobson, C. M.: Cem. Concr. Res., **1994**, 24, 813-835
 - 34 Viehland, D.; Yuan, L. J.; Xu, Z.: J. Am. Ceram. Soc., **1997**, 80, 12, 3021-3028
 - 35 Sasaki, K.; Masuda, T.; Ispida, H.; Misuda, T.: J. Am. Ceram. Soc., **1996**, 79, 6, 1569-1574
 - 36 Merlino, S.; Bonaccorsi, E.; Armbruster T.: Amerikan Mineralogist, **1999**, 84, 1613-1621
 - 37 Komarneni, Sr.: Miner. Mag., **1988**, 52, 371-375
 - 38 Ma, W.; Brown, P.W.; Komarneni, Sr.: J. Am. Ceram. Soc., **1996**, 79, 6, 1707-1710

-
- 39 a) El-Korashy, S. A.: Monatshefte für Chemie, **1997**, 128, 599-607, b) Stade, H.: Com.Concr. Res., **1989**, 19, 802-810
- 40 Yao, Z.; Tamura, Ch.; Matsuda, M.; Miyake, M.: J. Mater. Res, **1999**, 14,11, 4437-4442
- 41 Aleskowskow, W. B.; Korsakow, W. G.: Aktualnij problemij himii twerdih bestestw, Megd. cb. naych. Trudov, **1992**, LTI im. Lensoweta, L., Sank-Petersburg
- 42 Kirkpatrick, R. J.; Jager, L.J.; McMillan, P. F.; Yu P.; Cong. X.: Adven. Cem. Bas. Mat., **1975**, 93-99
- 43 Battalova, B.: Physiko-chemische Eigenschften von Wermikulit, Nauka Kasaskoi SSR, **1982**, Isdatelstwo Nauka Kasachskoj SSR, Alma-Ata
- 44 Smith, B.: Infrared spektral interpetation: a systematic apporoach, **1999**, CRC Press LLC
- 45 Hesse, M.; Meier H.; Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5. Auflage, **1995**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 46 Scholze. H.; Die Naturwissenschaften, **1960**, 47, 10, 226-227
- 47 Wickersheim, K. A.; Buchanen, R. A.: Amerik. Minerologist, **1959**, 44, 440-445
- 48 Nikitin, B. A.; Sidorow, A. H.; Karjakin, A. B.; J. Physikochem., **1956**, XXX, 1, 117-128
- 49 Winker. A.; Wieker, W.: Zeit. anorg. allg. Chemie, **1979**, 452, 45-46
- 50 Richards, R. E.; Thomson, H.W.: J. Chem. Soc. (London), **1949**, IV, 124-132
- 51 Tyler, L. J.; J. Amer. Chem. Soc. **1955**, 5, 77, 770-771
- 52 Rysskin, J. I.; Woronkow, M. G.:J. Physic. Chemie UdSSR, **1956**, XXX, 10, 2275-2281
- 53 Benesi, H. A.; A. C. Jones; J. Physic. Chem., **1959**, 63, 179-182
- 54 Adams, R. V. ; Douglas, R. W.: J. Soc. Glass. Technol., **1959**, 43, 147-178
- 55 Raiskin, J. I.; Woronkov, M. G.; J. Physikochem., **1956**, XXX, 1, 2275-2280
- 56 Etchepare, J.; Spektrochimia Acta, **1970**, 26A; 2147-2154
- 57 Hagen J.: Technische Katalyse, **1996**, VCH, Weinheim
- 58 Nechiporenko, A. P.: Kislотно-osnownijh swostwa powerhnosti twerdijh westeswa, **1989**, Sank-Petersburg
- 59 Ward, J.: J. Catal., **1969**, 14, 356-362
- 60 Naumann, D.: Diss., **1979**, Freie Universität Berlin

-
-
- 61 DIN 66 133, **1993**: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion
- 62 Bathen, D.; Breitbach, M.: Adsorptionstechnik, **2002**, Springer-VDI
- 63 Tsuji, M.; Komarneni, S.: Breval. Cem. Concr. Res., **1991**, 21, 83-90
- 64 Campelo, J. M.; Garcia, A.; Luna, D.; Marinas J. M.: J. Catal., **1986**, 97, 108-120
- 65 Hadjiivanov, K.; Mihaylov, M.; Klissurski, D.; Stefanov, P.; Abadjieva, N: J. Catal., **1999**, 185, 314-323
- 66 Sen, B.; Falconer, J. L.: J. Catal., **1999**, 122, 68-79
- 67 Bautista, M; Campelo, M.; Garcia, A.; Luna, D.; Marinas J. M.: J. Catal., **1990**, 125, 171-186
- 68 Keane, M. A.; Webb, G.; J. Catal., **1992**, 136, 1-15
- 69 Espinos, I. P.; Gonzalez-Elipe, A.; Caballero, A.; Garcia, J.; Munuera, G.: J. Catal., **1992**, 136, 415-422
- 70 Ho, Sh.; Chou, T.; Ind. Eng. Chem., **1995**, 34, 2279-2284
- 71 Ma, B.; Liu, Sh.; Lu, Y.: Chem. Phys. Lett., **1992**, 196, 5, 433-436
- 72 Hu, Ch.; Chen, Y.; Li, P.; Min, H.; Chen, Y.; Tian, An.: J. Molec. Catal. A: Chemical, **1996**, 110, 163-169
- 73 Agnelli, M.; Swaan, H. M.; Marquez-Alvarez C.; Martin, G. A. Mirodatos, C.: J. Catal., **1998**, 175, 117-128
- 74 Sen, B.; Falconer, J.: J. Catal., **1989**, 117, 404-415
- 75 Wrammerfors, A.; Andersson, B.: J. Catal., 1994, 147, 82-87
- 76 Arai, M.; Guo, S.; Nishiyama, Y.: J. Catal., **1992**, 135, 638-641
- 77 Roos, G.; Flutt, J. M.: Zeit. Org. allg. Chem., **1979**, 115-126
- 78 Marcelin, G.; Lester, J. E.: J. Catal., **1985**, 93, 270-278
- 79 Kolb, M.; Agnelli, M.; Mirodatos, C.: New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 19-24 July, **1992**, Budapest, Hungary, 75 Part C, 2833-2836
- 80 Ng, C. F.; Ye, H.; She, L., Chen, H.; Lai, S. Y.: Appl. Catalysis A: General **1998**, 171, 293-299
- 81 Murzin, D.; Salmi, T.; Smeds, S.; Laatikainen, M.; Mustonen, M.; Paatero, E.: Reakt. Kinet. Catal. Lett., **1997**, 61, 2, 227-236
- 82 Udrea, I.; Moroiani, R.; Udrea, M.; Nicolescu, I. V.: Heter. Catal., **1979**, 2, 133
- 83 Udrea, I.; Udrea, M.; Frunza, L.: Reakt. Kinet. Catal. Lett., **1982**, 21, 3, 261-264

-
-
- 84 Chien, S.; Chang, Y.: Bull. Inst. Chem. Academia Sinica, **1989**, 36, 81-91
- 85 Chen, P.; Zhang, H.; Lin, G.; Tsai, K.: Chem. Res. Chin. Univ., **1995**, 11, 4, 323-335
- 86 Kuijpers, E. G. M.; Breedijk, A. K.; Wal, W. J. J.; Geus, J. W.: J. Catal., **1981**, 72, 210-217
- 87 Fierro, J. L.; Aguzo, A. L.; Tejuca, G. L.: J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1985**, 1, 81, 1203-1213
- 88 Campione, T. J.; Ekerdt, J. G.: J. Catal., **1986**, 102, 64-79
- 89 Morrow, B. A.; Moran, L. E.: J. Catal., **1980**, 62, 294-303
- 90 Rasmussen, B. F.; Molenbroek, A. M.; Clausen, B. S.; Feidenhans, R.: J. Catal., **2000**, 190, 205-208
- 91 Bautista, F. M.; Campalo, J. M.; Garcia, A.; Guardeno, R.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Heter. Catal. Fine Chem. II, **1991**, 269-276
- 92 Park, C.; Baker, R. T. K.: J. Catal., **1998**, 179, 361-374
- 93 Sigg, L.; Stumm, W.: Aquatische Chemie, **1989**, VDF, BGT-Verlag Stuttgart
- 94 Uchiyama, S.; Obayashi, Y.; Hayasaka, T.; Kawata, N.: Appl. Catal. **1989**, 47, 155-163
- 95 Rupprechter, G.; Dellwig, T.; Unterhalt, H.; Freund, H.-J.: Stud. Surf. Sci. Catal., **2000**, 130, 3131-3136
- 96 Tejuca, G. L.; Rochester, C.: J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1983**, 79, 2543-2558
- 97 Jeong, S. M.; Jung, S. H.; Yoo, K. S.; Kim, S. D.: Ind. Eng. Chem. Res., **1999**, 38, 2210-2215
- 98 Laperdrix, E.; Costentin, S.; Saur, O.; Lavalley, J. C.; Nedez, C.; Savin-Poncet, S.; Nougayrede, **2000**, 189, 63-69
- 99 Kohler, M. A.; Cant, N. W.; Wainwright, M. S.; Trimm, D. L.: J. Catal., **1989**, 117, 188-201
- 100 Yamaschita, H.; Matsuoka, M.; Tsuji, K.; Shioya, Y.: Sci. Techn. Catal., **1994**, 33, 227-232
- 101 Leofanti, G.; Padovan, M.; Grilli, M.; Carmello, D.; Zecchina, A.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Turnes Palomino, G.; Lamberti, C.: J. Catal., **2000**, 189, 91-104
- 102 Ohtani, T.; Nishiyama, S.; Tsuruya, S.; Masai, M.: New Frontiers in Catalysis, Proceeding of the 10th International Congress on Catalysis, **1992**, 75 Part C, Budapest, Hungary

-
-
- 103 Li, Y.; Hall, K.: J. Catal., **1991**, 129, 202-215
- 104 Bourzutschky, J. A.; Homs, N.; J. Catal., **1990**, 124, 73-85
- 105 Giamello, E.; Murphy, D.; Magnaccia, G.; Morterra, C.; Shioya, Y.; Nomura, T.; Anpo, M.: J. Catal., **1992**, 136, 510-520
- 106 Diaz, G.; Perez-Hernandez, R., A. Gomez-Cortes; Benaissa, M.; Mariscal, R. ; Fierro, J. L.: J. Catal., **1999**, 187, 1-14
- 107 Harrison; P.; Thornton; E.: J. C. S. Faraday I, **1976**, 72, 2604-2615
- 108 Mörl, L.; Mittelestraß, M.; Sachse, J.: Chem. Techn., **1977**, 29, 10, 540-541
- 109 Mörl, L.; Mittelestraß, M.; Sachse, J.: Chem. Techn., **1978**, 30, 5, 242-245
- 110 Mörl, L.; Künne, H.-J.: Wiss. Z. Techn. Hochsch. Magdeburg, **1982**, 26, 1, 5-8
- 111 Heinrich, S.; Mörl, L.: Chem.-Ing.-Tech., **1998**, 70, 9, 1107-1108
- 112 Heinrich, S.; Mörl, L.: Chem. Eng. Proc., **1999**, 38, 635-663
- 113 Heinrich, S.; Mörl, L.: Chem.-Ing.-Tech., **1999**, 71, 9, 963-964
- 114 Heinrich, S.; Peglow, M.; Mörl, L.: Proceedings of the 12th International Drying Symposium (IDS' 2000), **2000**, Noordwijkerhout, The Netherlands, august 28-31
- 115 Schneider, P.; Emig, G.; Hofmann, H.: Chem. Ing. Tech., **1985**, 57, 9, 728-735
- 116 Trimm, D. L.; Chemistry and Industry, **1973**, 1012-1017
- 117 Jernigan, G. G.; Somorjai, G. A.: J. Catal., 1994, 147, 567-577
- 118 Hagen, J.: Chemische Reaktionstechnik, **1992**, VCH, Weinheim
- 119 Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase, **1988**, VCH, Weinheim
- 120 Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H; Martin, H.: Angew. Chem., **1955**, 67, 19/20, 541-636
- 121 Natta, G.: Angew. Chem., **1956**, 68, 12, 393-424
- 122 Krauss, H. L.; Weber, E.; Mövik, N.: Zeit. Anorg. Allg. Chem., **1965**, 338, 121-132
- 123 Krauss, H. L.; Stach, H.: Zeit. Anorg. Allg. Chem., **1969**, 366, 34-42
- 124 Krauss, H. L.; Stach, H.: Zeit. Anorg. Allg. Chem., **1969**, 366, 280-290
- 125 Clark, A.: Olefin Polymerisation on Supported Chromium Oxide Catalysts, **1969**, Phillips Petroleum Company, Bartesville, Oklahoma, 145-173
- 126 Krauss, H. L.; Schmidt, H.: Zeit. Anorg. Allg. Chem., **1972**, 392, 258-270
- 127 Jozwiak, W. K.; Dala Lana, I. G.; Fiedorow, R.: J. Catal., **1990**, 121, 183-195
- 128 Myers, D. L.; Lunsford, H. J.: J. Catal., **1985**, 92, 260-271
- 129 Rebenstoff, B.; J. Catal.; **1989**, 117, 71-77
- 130 Beck, D. D.; Lunsford, J. H.: J. Catal., **1981**, 68, 121-131

-
- 131 Karol, F.J.; Brown, G.L.; Davison, J.M.: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit., **1973**, 11, 413-424
- 132 Karol, F.J.; Wu, C.: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit., **1974**, 12, 1549-1558
- 133 Karol, F.J.; Johnson, R.N.: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit., **1975**, 13, 1607-1617
- 134 Karol, F.J.; Munn, W.L.; Goeke, G.L.; Wagner, B.E.; Maraschin, N.J.: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit., **1978**, 16, 771-778
- 135 Schnellbach, M.; Köhler, F.H.; Blümel, J.: J. Organomet. Chem. **1996**, 520, 227-230
- 136 Ellis, P.J.; Joyner, R.W.; Maschmeyer, T.; Master, A.F.; Niles, D.A.; Smith, A.K.: J. Mol. Catal. A: Chemical, **1996**, 111, 297-305
- 137 Giebel, W.; Wilke, W.; Goddard, R.; Krüger, K.; Mynott, R.: J. Organomet. Chem., **1978**, 160, 139-147
- 138 Karol, F.J.; Karapinka, G.L.; Wu, C.; Dow, A. W.; Johnson, R.N.; Carrick, W.L.: J. Polym. Sci., **1972**, 10, Part A-1, 2621-2637
- 139 Karol, F.J.; Munn, W. L.; Goeke, G. L.; Wagner, B. E.; Maraschin, N.J.: J. Polym. Sci., **1978**, 16, 771-778
- 140 Carrick, W.L.; Turbett, R.J; Karol, F.J.; Karapinka, G.L.; Fox, A.S.; Johnson, R. N. J. Polym. Sci., **1972**, 10, Part A-1, 2609-2620
- 141 Rebenstorf, B.; Jonson, B.; Larsson, R.: Acta Chem. Scandinavica, **1982**, A 36, 695-703
- 142 McKenna, W.P.; Bandyopadhyay; S.; Eyring, E M.: Applied Spectroscopy, **1984**, 38, 6, 834-837
- 143 Schnellbach, M; Köhler, F.H.; Blümel, J.: J. Organomet. Chem., **1996**, 520, 227-230
- 144 Zecchina, A.; Spoto, G.; Bordiga, S.: Faraday Discuss. Chem. Soc., **1989**, 87, 149-160
- 145 Fu, S. L.; Lunsford, J.H.: Langmuir, **1990**, 6, 1784-1792
- 146 Arean, C. O.; Platero, E. E.; Spoto, G.; Zecchina, A.: J. Mol. Catal., **1989**, 56, 211-219
- 147 Scheirs, J.; Bigger, S. W.; Billingham, N. C.: J. Polym. Sci., **1992**, Part A: Polym. Chem., 30, 1873-1889
- 148 Rebenstorf, B.; Panda, C.: J. Mol. Catal., **1991**, 65, 173-180
- 149 Hartley, F. R.; Vezey, P. N.: Supported Transition Metal Complexes as Catalysts, **1977**, 15, 189-235

-
-
- 150 Spoto, G.; Zecchina, A.; Bordiga, S.; Scarano, D.; Coluccia, S.: *Spectrochimica Acta.*, **1993**, 49, 9, 1235-1245
- 151 Hoshino, M.; Ebisawa, F.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 70, 3, 441-448
- 152 Pfad, W.; Fischer, E. O.: *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **1953**, 274, 316-321
- 153 Moffitt, W.: *J. Amer. Chem. Soc.*; **1954**, LXXVI, 76, 3386-3392
- 154 Salzer, A.; Werner, H.: *Angew. Chem.*, **1972**, 19, 949-950
- 155 Plesske, K.: *Angew. Chem.*, **1962**, 74, 9, 301-336
- 156 Huheey, J. E.: *Anorganische Chemie- Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, **1991**, WdeG, Weinheim, 680-736
- 157 Blümel, J.; Hebenanz, N.; Hudeczek, P., Köhler, F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4223-4230
- 158 Pauson, P.L.: *Organometallic chemistry*, **1968**, Plenary lectures pres. At., London, 235-252
- 159 Werner, H.: *Angewandte Chemie*, **1977**, 89, 1, 1-10
- 160 Fu, S. L.; Lunsford, J.H.: *Langmuir*, **1991**, 7, 1172-1178
- 161 Chung, J. J.; Roh, B. G.; Park, Y. C.: *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1993**, 14, 2, 207-212
- 162 Chung, J. J.; Roh, B. G.: *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1993**, 14, 6, 668-673
- 163 Ozin, G. A.; Godber, J.: *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 877-893
- 164 Wilkinson, G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 209-211
- 165 Aleksanyan, V. T.; Greenwald, I. I.: *J. Mol. Struc.*, **1982**, 90, 35-47
- 166 Blümel, J.; Herker, M.; Hiller, W.; Köhler, F.H.: *J. Organomet.*, **1996**, 15, 3474-3476
- 167 Chisholm, M. H.; Cotten, F. A.; Extine, M. W.; Rideout, D. C.: *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1, 120- 126
- 168 Ryan, M. F.; Richardson, D. E.; Lichtenberger, D. L.; Gruhn, N. E.: *Organomet.*, **1994**, 13, 1190- 1199
- 169 Foo, D. M. J.; Shapiro, P.: *Organomet.*, **1995**, 14, 4957-4959
- 170 Fritz, H. P.: *Advances in organomet. Chemistry*, **1964**, A2, 38-316
- 171 Ozin, G. A.; Godber, J.: *Amer. Chem. Soc.*, **1989**, 93, 878-893
- 172 Berghold, L. S.: *Oberflächenverbindungen des Chroms auf Zirkoniumdioxid-Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften*, **1996**, Universität Bayreuth
- 173 Kanzanskii, V. B.: *Kinet. Catal. (Engl. Trans.)*, **1970**, 11, 378

-
- 174 Groeneveld, C.; Wittgen, P. M.; Kersbergen, A. M.; Mestrom, P. L. M.; Nuijten; C. E.; Schuit, G. C. A.: *J. Catal.*, **1979**, 59, 153
- 175 Fritz, H. P.; *Chem. Ber.*, **1959**, 90, 780-791
- 176 Fritz, H. P.; Schneider, R.: *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 1171-1183
- 177 Fu, S. L.; Lunsford, J. H.: *Langmuir*, **1990**, 6, 1774-1783

LEBENS LAUF

➤ Persönliche Daten

Name: Maia Alandjiyska
Geburtsdatum: 14.05.1975
Geburtsort: Plovdiv , Bulgarien

➤ Bildungsweg

1981-1988 Grundschole, Oberschole in Plovdiv, Bulgarien
1988-1992 Naturwissenschaftliches Gymnasium „Akad.K.Popov“
Plovdiv mit Vertiefungsrichtung Chemie/Mathematik,
Abschluß: Abitur, Prädikat: „ausgezeichnet“
Fachqualifikation: Laborant
30.06.1992 Verteidigung der Diplomarbeit am Gymnasium,
Thema: „Anwendung der analytischen Methoden bei
den ökologischen Untersuchungen“
1992-1997 Paissiy-Hilendarski-Universität, Plovdiv, Bulgarien -
Chemische Fakultät,
Fachrichtung Universitätschemie, Spezialisaton
Ökologie und Umwelttechnik, Prädikat:
„ausgezeichnet“
28.07.1997 Verteidigung der Diplomarbeit mit Thema :
„Spektrophotometrische Methode zur Bestimmung der
Bodenkontaminierung“
01.09.1997 Umweltforschungsprojekt im Staatlichen Amt für
Umweltschutz in Magdeburg,
12.98-09.02.1 Promotionsstudium am Chemischen Institut an der
Otto-v.-Guericke Universität Magdeburg- von 12.98 bis
11.01 Sachsen-Anhalt Promotionsstipendium und

von 11.01 bis 09.02 Stipendium der Firma Ytong Holding

28.09.-8.09.99 WE-Heraues-Ferienkurs für Physik:
"Festkörperspektroskopie: Grundlagen und aktuelle Anwendungen

➤ **Praktika und berufliche Erfahrungen**

02.-05.93 Forschungsprojekt an der Paissiy- Hilendarski-
Universität, Institut für Anorganische Chemie, Thema: „
Aluminiumoxid- Eigenschaften und Anwendung als
Katalysator“

01.-04.94 Forschungsprojekt an der Paissiy Hilendarski
Universität, Institut für
Analytische Chemie, Thema:

„Schwermetallbestimmung in Umweltobjekten“

05.-07.95 Betriebspraktikum, Fr. „Alen mak“, Plovdiv

03.-04.96 Tätigkeit als Chemielehrerin in Oberschule in Plovdiv

07.-08.96 Betriebspraktikum Fr. „Glaswaren“, Plovdiv

➤ **Sprachausbildung:**

1988 - 1993 Gymnasium für Westeuropäische Sprachen , Profil
Deutsche Sprache

07.-08.95 Sommersprachkurs an der Universität in Osnabrück,
Deutschland

08.- 09.95 Teilnahme an einem 3-wöchigen Bulgarisch-
Österreichischen Kolleg für deutsche Sprache in Varna
und in Plovdiv, Bulgarien

11.96-07.97 Sprachkurs: Wirtschaftsdeutsch

03.97-05.97 Englischsprachkurs

➤ **Preise und Auszeichnungen**

07.92	Preis des Naturwissenschaftliches Gymnasium „Akad.K.Popov“ Plovdiv
11.97	Paissiy-Hilendarski-Preis des Chemischen Fakultäts der Plovdiver Universität PaissiyHilendarski
06.1996.01	Jugendwettbewerb für deutsche Sprache „996-1996- 1000 Jahre Österreich“, Auszeichnung Urkunde

➤ **Posterbeiträge:**

„Auf der Suche nach neuen Trägermaterialien für Adsorbentien und Katalysatoren“,
Internationales Innovationsseminar 2000 zu Magdeburg, Magdeburg 26.-27.
Oktober 2000

„Entwicklung neuer Adsorbentien und Katalysatoren auf der Basis von Porenbeton“,
Beitrag zum 10. SIGNAL IDUNA-Umwelt und Gesundheitspreis, 6.11.2000,
Urkunde

„Entwicklung neuer Modelladsorbentien und Modellkatalysatoren auf der Basis von
Porenbetonabfällen“, XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 21.-23.
März 2001

„Entwicklung neuer Adsorbentien und Katalysatoren auf der Basis von natürlichen
und künstlichen Mineralfasern als Trägermaterialien“, Innovationsforum
Wertschöpfungsketten in der Naturstoffverarbeitung, Gardelegen, 10.-11. Dezember
2001