

GYMNASIUM UND REALGYMNASIUM SACHSENBRUNN
DER SCHULSTIFTUNG DER ERZDIÖZESE WIEN

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallic Katalysatoren

Grundlagen der analytischen Oberflächenchemie
inklusive Gerätschaften, Methoden und Auswertung der
Daten

Juliane Kampichler

11.02.2009

Sachsenbrunn

Betreut von Frau Mag. Alfan-Nagl, Professorin GRG Sachsenbrunn und
Frau Dipl.-Ing. Dr. Föttinger, Betreuerin während der Arbeit am IMC, TU Wien.

VORWORT

An dieser Stelle möchte ich erwähnen, dass der Entschluss, eine Fachbereichsarbeit zu verfassen, einher ging mit der Möglichkeit, einen Praxisplatz an der TU Wien am Institut für Materialchemie (IMC) zu bekommen. Ich habe mich beim Projekt „Sparkling Science – Wissenschaft ruft Schule, Schule ruft Wissenschaft“ angemeldet und hatte die Möglichkeit, mich für ein Projekt aus mehreren Vorschlägen zu entscheiden. Die Wahl fiel bei mir auf das Projekt mit dem klingenden Namen „Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren“. So wurde mir in den Sommerferien die Möglichkeit geboten, an echter Grundlagenforschung teil zu haben. Mit meiner Arbeit am IMC betrat ich unerforschtes Terrain, eine Gelegenheit, die nicht jeder AHS-Schülerin in Österreich geboten wird. Ich habe die Arbeit dort sehr genossen, da ich mir viel Praxiserfahrung im Umgang mit Geräten und Chemikalien sowie im Aufbereiten von Proben erworben habe. Es ist für mich ein großes Glück, dass ich diese Erfahrung machen durfte, da sie mich für meinen weitem Ausbildungsweg entscheidend beeinflusst und bestärkt hat.

DANKSAGUNG

Es ist mir ein großes Anliegen, mich zu Beginn bei einigen Personen zu bedanken, die mich im letzten Halbjahr sehr unterstützt haben, so dass diese Fachbereichsarbeit zu dem geworden ist, was sie heute ist.

Allen voran gebührt mein Dank Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Marko Mihovilovic, der mit seinem Projekt „Sparkling Science – Grüne Chemie“ mir überhaupt erst die Möglichkeit bot diese Erfahrung zu machen.

Den größten Dank und meine tiefe Anerkennung möchte ich Frau Dipl.-Ing. Dr. Karin Föttinger ausrichten. Mit ihr als Betreuerin am IMC hatte ich eine sehr einfühlsame und hilfreiche Tutorin an meiner Seite, die mich geduldig in alle praktischen Arbeiten und theoretischen Grundlagen und Prinzipien, auf denen meine Forschung basierte, eingeführt hat. Sie ist mir immer mit Antworten und Taten zur Seite gestanden und gab mir die Möglichkeit, wertvolle selbstständige Erfahrungen zu sammeln. Ganz herzlichen Dank auch für die viele Zeit, die sie mir auch noch nach meiner Praxis im Laufe des letzten Halbjahres geopfert hat. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch beim gesamten Kollegium des IMC für die angenehme Zeit bedanken, die ich bei ihnen verbringen durfte.

Frau Mag. Martina Alfan-Nagl gebührt ebenfalls meine tiefe Dankbarkeit für den starken Rückhalt, den sie mir während des gesamten Projektes gab und für die Zeit, die ich sie auch außerhalb der Schulzeit in Anspruch nehmen durfte.

Weiters bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für den moralischen Beistand, bei Mag. Günter Alfan für die organisatorische Unterstützung und nicht zuletzt bei unserem Direktor Prof. Mag. Gernot Braunstorfer, der mich bei meiner Arbeit stets wohlwollend begleitet hat.

Inhalt

EINLEITUNG	5
I. KATALYSE.....	6
1. Definition der Katalyse im historischen Kontext	6
2. Die Katalyse in der Grünen Chemie	7
3. Wichtige Kenngrößen	8
3.1. Aktivität	8
3.2. Selektivität	9
3.3. Stabilität	10
3.4. Conversion bzw. Umsatz	10
4. Homogene und Heterogene Katalyse	10
4.1. Begriffserklärung	10
4.2. Homogene Katalyse	11
4.3. Heterogene Katalyse	11
4.4. Anwendungen	12
4.4.1. Heterogene Katalyse	12
5. Wirkung eines Katalysators	12
5.1. Allgemeine Beschreibung der Wirkungsweise	12
5.2. Ablauf einer heterogen katalysierten Reaktion	14
5.3. Adsorption.....	16
5.3.1. Allgemein.....	16
5.3.2. Physikalische Adsorption - Physisorption.....	17
5.3.3. Chemische Adsorption - Chemisorption	17
5.3.4. Langmuir'sche Adsorptionsisotherme	18
5.3.5. Langmuir'scher Adsorptionsisotherm in der Praxis.....	20
6. Reaktionskinetik	22
6.1. Definition	22
6.2. Die Geschwindigkeit von Reaktionen.....	22
6.2.1. Definition der Reaktionsgeschwindigkeit	22
6.2.2. Geschwindigkeitskonstante und Geschwindigkeitsgesetzen	23
6.2.3. Die Reaktionsordnung.....	24
6.3. Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten.....	25
6.3.1. Arrhenius-Gleichung.....	25

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

6.4.	Die Aktivierungsenergie	26
6.4.1.	Energetischer Aspekt	26
7.	Katalyse und die chemische Bindung	28
8.	Trägermaterialien und Katalysatoren.....	28
8.1.	Trägermaterialien	28
8.1.1.	Gründe.....	29
8.2.	Promotoren.....	30
II.	GERÄTETECHNIK und EXPERIMENTELLES.....	31
1.	Kinetikstand ^[8]	31
1.1.	Mass-flow-controller.....	32
1.2.	Sättiger	33
1.3.	Reaktor	34
1.3.1.	Reaktor	34
1.3.2.	Ofen.....	35
1.4.	Sechs-Weg-Ventil	36
1.5.	Bubblemeter	38
1.6.	Abluftreinigungssystem	39
2.	CHROMATOGRAPHIE und im Speziellen die Gaschromatographie	40
2.1.	Allgemein.....	40
2.2.	Quantitative Analyse.....	40
2.3.	Gaschromatographie (GC)	42
2.3.1.	Gasversorgung.....	42
2.3.2.	Trennsäulen.....	43
2.3.2.1.	Dünnschichtkapillarsäulen	43
2.3.3.	Detektoren.....	44
2.3.3.1.	Flammenionisationsdetektor (FID)	44
3.	Infrarot-Spektrometrie	45
3.1.	Allgemein.....	45
3.2.	Voraussetzung für die IR-Strahlung.....	46
3.3.	Schwingungsarten	47
3.4.	Zahl der Schwingungen.....	48
3.4.1.	Theoretisch.....	48
3.4.2.	Praktisch.....	48
3.5.	Gruppenfrequenzen	49
4.	IR-Gerät	51

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

4.1.	Fourier-Transformations-Infrarot-Gerät (FT-IR).....	51
4.1.1.	Prinzip	51
4.1.2.	Grundlage.....	52
4.1.2.1.	Konstruktive Interferenz	52
4.1.2.2.	Destruktive Interferenz.....	53
4.1.3.	Vorteile der FT-IR-Spektroskopie	53
4.1.4.	Probenaufbereitung	54
4.2.	Einsatz der IR-Spektrometrie.....	54
4.2.1.	Strukturanalyse.....	54
4.2.2.	Qualitative Analyse.....	55
4.2.3.	Quantitative Analyse.....	55
4.2.4.	Oberflächen Analyse.....	55
III.	MATHEMATISCHE BERECHNUNGEN ^[5]	55
1.	Berechnungen für den modifizierten Bi-Pd/Al ₂ O ₃ Katalysators	55
1.1.	Vorüberlegung	55
1.2.	Mathematische Herleitung	56
1.2.1.	Palladiumeinwaage in mg und mol	56
1.2.2.	Bismuthkonzentrationen	56
1.2.3.	Reiner Bismuthkatalysator	56
1.3.	Berechnungen.....	57
1.3.1.	Palladiumeinwaage in mg und mol	57
1.3.2.	Bismuthkonzentrationen	57
1.3.3.	Reiner Bismuthkatalysator	58
2.	Kalibration des Gaschromatograph-Detektors.....	59
2.1.	Mathematische Herleitung	59
2.2.	Ergebnisse	61
2.2.1.	Ergebnisse der Berechnungen für Ethan C ₂ H ₆	61
2.2.2.	Ergebnisse der Berechnungen für Ethen C ₂ H ₄	61
2.2.3.	Ergebnisse der Berechnungen für Trichlorethylen.....	61
2.3.	Auswertung	61
3.	Messungsauswertung	63
3.1.	Molenbruch	63
3.1.1.	Mathematische Herleitung	64
3.1.2.	Berechnung	64
3.2.	Relativer Korrekturfaktor.....	65
3.2.1.	Mathematische Herleitung	65

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

3.2.2.	Berechnung	66
4.	NaOH-Berechnung	67
4.1.	Vorüberlegung	67
4.2.	Mathematische Herleitung	68
4.3.	Berechnung	69
IV.	ERGEBNISSE und INTERPREATION ^[8]	71
1.	Auswertung der katalytischen Messdaten.....	71
1.1.	Einfluss der Reaktionstemperatur	71
1.2.	Zeitlicher Verlauf	71
1.3.	Bismuth-Gehalt	72
1.3.1.	Geometrische Effekte.....	72
1.3.2.	Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften.....	73
2.	Auswertung der IR-Daten	73
2.1.	2% Palladiumkatalysator.....	77
2.2.	5% Bismuth-Palladiumkatalysator	78
2.3.	10% Bismuth-Palladiumkatalysator	79
2.4.	25% Bismuth-Palladiumkatalysator	80
2.5.	50% Bismuth-Palladiumkatalysator	81
2.6.	Vergleich der Daten untereinander und Interpretation.....	82
3.	Einfluss der Reduktionstemperatur.....	84
3.1.	Vorgangsweise	84
3.2.	Messdaten, Reaktionstemperatur 100°C	85
3.3.	Deutung der Messdaten.....	85
RESUMÈ	86

EINLEITUNG

Diese Fachbereichsarbeit beschäftigt sich mit der Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren. Hydrodechlorierung bezeichnet das Abspalten von Chloratomen mit Hilfe von Wasserstoff. Im speziellen die Hydrodechlorierung von Trichlorethylen, einem Kohlenwasserstoff (CKW) zu Ethen bzw. Ethan. Dies geschieht nur mittels Katalysator, in unserem Fall den industriellen Palladiumkatalysator. Chlorkohlenwasserstoffe sind weit verbreitet. Sie werden in vielen Reinigungsmitteln der metallurgischen Industrie und in teilweise bereits verbotenen Pestiziden verwendet. Durch nicht fachgerechte Entsorgung kommt es zu kontaminierten Böden und Grundwässern. Leider sind CKWs nicht leicht biologisch abbaubar und zusätzlich noch krebserregend. Mit Hilfe des Palladiumkatalysators gelingt es umweltschädliches TCE, in ein für die Kunststoffindustrie interessantes Polymer (Ethen), reagieren zu lassen.

Jedoch tritt bei der Hydrodechlorierung häufig die Folgereaktion auf, in der Ethen weiter zu Ethan hydriert wird, dies ist jedoch nicht gewünscht und wir suchten einen Stoff, der den Katalysator zu unseren Gunsten beeinflusst, einen sogenannten Promotor.

Basierend auf einem Artikel der CHIMIA 2007, 61, No. 4, entschieden wir uns für einen Bismuthpromotor. Da in dem Artikel erklärt wurde, dass die Adsorption bevorzugt bei den Terrassenplätzen stattfindet und durch die Promotion von Bismuth dann eine selektive Blockung dieser Plätze stattfand. Deren Reaktion über die Bismuth Promotion lautete: „(...) *under dehydrogenation (...) conditions on Pd/Al₂O₃ (...) indicated that the influence of Bi in the reaction network is in fact remarkable*“. ⁽¹²⁾ Wir suchten nach einem ähnlichen Effekt, der zum Ausdünnen der Terrassenflächen oder der Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Katalysators diene und diese Blockierung der Terrassenflächen schien uns passend.

Ich stellte die Katalysatorenproben selber her und untersuchte sie dann mittels verschiedenster Tests. Und zwar auf den Gebieten Umsatz im Verhältnis zu den Konzentrationen, Temperature Auswirkungen auf den Katalysator und Platzierung der Bismuthatome im und auf dem Katalysator.

Ich beginne hierbei mit einer theoretischen Einführung in die Oberflächenchemie, dann erläutere ich die benötigten Geräte und die Mathematischen Berechnungen. Den Abschluss bilden meine Ergebnisse und die dazugehörigen Interpretationen der gemessenen Daten.

I. KATALYSE

Mehr als zwei Drittel der Verfahren bei der Herstellung von Basis- und Feinchemikalien und ebenso die meisten biologischen Reaktionen laufen aufgrund von Katalysatoren ab, bei biologischen Systemen werden diese Enzyme genannt. Katalysatoren sind Substanzen, die in einer chemischen Reaktion nicht verbraucht werden, aber als „Starter“ bei der Bildung neuer Moleküle dienen. Im Vordergrund steht hierbei nämlich die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Katalysator. Sie lockert die Bindungen innerhalb des Moleküls, die gebrochen werden soll, damit ein neues Molekül erzeugt werden kann.

Die moderne Katalyse ist auch eine Schlüsseltechnologie für die Umwelttechnik z.B. zur Vermeidung von Emissionen. Einer der bekanntesten Vertreter dieser Sparte ist der Autokatalysator. Er reduziert die Emission von giftigen Stickoxiden und Kohlenmonoxiden und verringert die Bildung von Kohlenstoffen (Rußpartikel) und beeinflusst diese so, dass sie sich zu umweltfreundlichen Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid reagieren. Somit leisten Katalysatoren einen wichtigen Beitrag zum Abbau von Schadstoffen und zur nachhaltigen Erzeugung von Chemikalien. ^[1]

Selbst im Mittelalter wurde das Prinzip der Katalyse schon verwendet, ohne dass man jedoch genaueres über deren Vorgang wusste. Die Produktion von Bier und Wein benötigt nämlich eine Gärung und diese läuft nur durch Zugabe von bestimmten Stoffen ab. Dieses Wissen um die Notwendigkeit der Anwesenheit dieser Katalysatoren oder Fermenten, liegt einer der berühmtesten Geschichten des Mittelalters zu Grunde, nämlich der Glaube an die Möglichkeit unedle Metalle zu Gold werden zu lassen.

1. Definition der Katalyse im historischen Kontext

Die wahren und bedeutendsten Entdeckungen zur Katalyse fanden erst im 17. Jahrhundert und in der Mitte des 18. Jahrhunderts statt. Berzelius, ein schwedischer Chemiker, der als Vater der modernen Chemie gilt, verfasste in seinen Schriften folgendes:

„Es ist also erwiesen, dass viele Körper sowohl in fester als in aufgelöster Form die Eigenschaft besitzen, auf zusammengesetzte Körper einen von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einfluss auszuüben, indem sie dabei in dem Körper eine Umsetzung der Bestandteile bewirken, ohne dass sie dabei mit ihren

Bestandteilen notwendig selbst teilnehmen, wenn dies auch mitunter der Fall sein kann ... Ich werden daher, um mich einer in der Chemie wohlbekannten Ableitung zu dienen, die katalytische Kraft der Körper und die Zersetzung durch dieselbe Katalyse nennen. Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen...“.⁽²⁾

Durch diese erste Definition wurde der Grundstein für die Erforschung der Katalysatoren gegeben. Jedoch wurde im nächsten Jahrhundert aufgrund von mangelnden Kenntnissen über Energieverhältnisse, chemische Gleichgewichte und den Reaktionsgeschwindigkeiten kaum daran geforscht. Erst durch die chemische Thermodynamik unter Wilhelm Ostwald wurde die erste stichfeste Definition geliefert:

„Ein Katalysator ist eine Substanz, die die Geschwindigkeiten einer chemischen Reaktion verändert, ohne selbst in deren Endprodukten zu erscheinen“.⁽²⁾

Der Nebensatz drückt hierbei den wichtigen Aspekt aus, dass der Katalysator weder verbraucht, noch vermehrt wird. Es wird weder das Gleichgewicht, noch die Affinität verändert, sondern nur die Reaktionsgeschwindigkeit. Doch der Nebensatz wurde etwas später um 1909 von Bredig abgemildert, indem er auch Fälle dazu nahm, in denen sich die Menge des Katalysators zwar veränderte, nämlich durch Vergiftung, Ermüdung, Verdampfung o.ä., wie z.B. beim Autokatalysator, der bei Berührung mit Blei vergiftet wird, sich aber trotzdem nicht mit dem Endprodukt verbindet.

Aufgrund der Erklärung einer Gruppe von Biochemikern über die Vielfalt der katalytischen Vorgänge in menschlichen als auch pflanzlichen Zellorganismen, erfolgt 1913 die Behauptung, dass nicht Stoffe katalysieren sondern Reaktionen. Aufgrund der Entdeckung von Biokatalysatoren dachte man daran, den Satz

„...die die Geschwindigkeiten einer chemischen Reaktion verändert, ...“ durch „... die eine chemische Reaktion beschleunigt, verlangsamt oder hervorbringt“.⁽²⁾

zu ersetzen. Diese Definition hat sich nur teilweise durchgesetzt.

2. Die Katalyse in der Grünen Chemie

Allgemein ist die Katalyse in der Umwelttechnik sehr gefragt und weit verbreitet. Im Vordergrund stehen vor allem die Vermeidung von Schadstoffemissionen, die Grund-

und Abwasserreinigung und die Bodenaufbereitung. Die effiziente Nutzung von Rohstoffen und Energie haben im Bereich der Grünen Chemie eine immer größere Bedeutung. Hier können Katalysatoren eine entscheidende Rolle spielen, da sie, verglichen mit unkatalysierten Reaktionen, schon bei niedrigeren Temperaturen (weniger Energieverbrauch) zu hohen Umsätzen führen können, aber auch zu einer Vermeidung der Produktion von unerwünschten Neben- und Abfallprodukten (Stichwort Selektivität Kapitel 3.2.). Dies erspart teure Entsorgung und bewirkt eine effizientere Nutzung der zur Verfügung stehenden Rohstoffe. Daher ist es auch oft sinnvoller, bestehende Prozesse zu verbessern als völlig neue zu entwickeln. Dies lässt sich auch in meinem Projekt der katalytischen Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren erkennen.^[3]

3. Wichtige Kenngrößen

Die Eignung eines Katalysators wird über verschiedene Kenngrößen festgelegt. Einige dieser Kenngrößen sind die Aktivität, die Selektivität, die Stabilität und die Conversion. Über diese Kenngrößen werden die Lebensdauer, die Umsetzung und viele weitere Eigenschaften eines Katalysators beschrieben.

3.1. Aktivität

Bei der Beobachtung und Messung der Aktivität sollte darauf geachtet werden, dass Temperatur und Konzentration den realen Bedingungen des schlussendlichen Einsatzbereichs entsprechen.

Zur Beschreibung der Aktivität eines Katalysators kann man noch drei andere Größen verwenden, nämlich Reaktionsgeschwindigkeit, Geschwindigkeitskonstante k und Aktivierungsenergie E_A .

Die Aktivität bezeichnet grundsätzlich die Geschwindigkeit der Reaktion in Gegenwart des Katalysators. Man spricht also von der Stoffmenge, die pro aktivem Zentrum des Katalysators umgesetzt werden kann.

$$r = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge eines Reaktanten}}{\text{aktive Zentren} * \text{Zeit}}$$

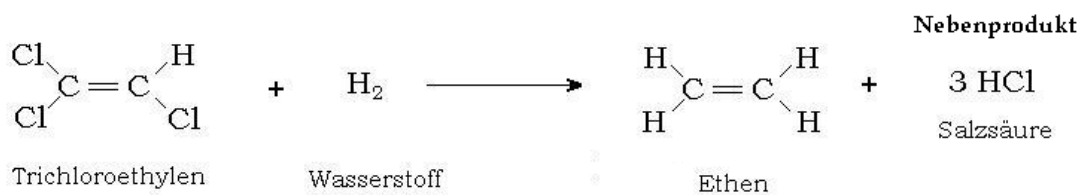
Näher möchte ich auf die Aktivität aber unter Kapitel 6.4 Aktivierungsenergie eingehen.^[4]

3.2. Selektivität

Die Selektivität gibt an, welcher Anteil des Ausgangsstoffes zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Diese wird über das Molare Verhältnis von gewünschtem Reaktionsprodukt zu den gesamten umgesetzten Produkten einer Reaktion definiert. Denn bei einer Reaktion entstehen meistens auch noch Nebenprodukte bzw. es können auch Folgereaktionen des gewünschten Produkts während der Reaktion auftauchen.

Dies kann ich gut anhand der Hydrodechlorierung von Trichlorethylen (TCE) beschreiben (Abb.1.), die ausschlaggebend für meine Arbeit war.

REAKTION



FOLGE REAKTION

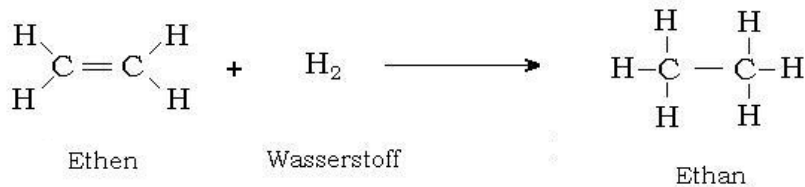


Abb. 1 Hydrodechlorierung von TCE und mögliche Folgereaktionen

Die Reaktion läuft hier zwischen den beiden Reaktanten Trichlorethylen (TCE) und Wasserstoff ab. Als gewünschtes Produkt entsteht Ethen und als Nebenprodukt Salzsäure. Zu beachten ist hierbei die Folgereaktion von Ethen, die bei anhaltender Hydrierung an der Katalysatoroberfläche stattfindet. Dabei reagiert das Ethen weiter zu Ethan. Ethan ist für unseren Verwendungszweck ein unerwünschtes Nebenprodukt der Reaktion. Durch die Wahl eines geeigneten Katalysators kann die Selektivität meist sehr stark beeinflusst werden.

Ein anderes eindrucksvolles Beispiel sind die möglichen Reaktionen von Synthesegas, darunter versteht man Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Abb.2). Je nach verwendetem Katalysator kann ein bestimmter Reaktionspfad den anderen Wegen gegenüber beschleunigt und die entsprechenden Produkte daher bevorzugt gebildet werden.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

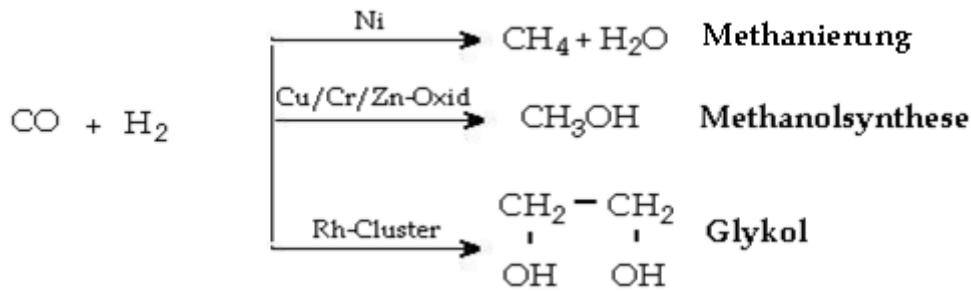


Abb. 2 Reaktion von Synthesegas auf diversen Pfaden ⁽⁴⁾

3.3. Stabilität

Die Stabilität beschreibt die Lebensdauer eines Katalysators und hängt von den chemischen, thermischen und mechanischen Einwirkungen auf diesen ab. Laut Theorie sollte sich der Katalysator zwar nicht verändern, in der Praxis kommt es jedoch meistens zu einem teilweisen Verlust des Katalysators. Durch Sintern, dies bedeutet den Verlust von mechanischer Stabilität, durch Verkokung unerwünschter Nebenprodukte, durch Vergiftung der aktiven Zentren oder durch Verlust durch flüchtige Komponenten kann ein Katalysator entscheidend geschwächt werden. ^[4]

3.4. Conversion bzw. Umsatz

Die Conversion beschreibt die umgesetzte Menge des Produkts im Verhältnis zu allen Produkten. Den Begriff der Selektivität kann man mathematisch angeben und ist eng mit dem Begriffen Umsatz bzw. in der Fachsprache Conversion verbunden. ^[5]

4. Homogene und Heterogene Katalyse

4.1. Begriffserklärung

Die beiden Begriffe homogen und heterogen stammen aus dem Griechischen und bedeuten homo-gen, vom gleichen beschaffen und hetero-gen, anders beschaffen.

Die Begriffe definieren, ob die Reaktionspartner der Katalyse in denselben Phasen vorliegen, dann handelt es sich um eine homogene Katalyse oder in unterschiedlichen Phasen, in diesem Fall spricht man von einer heterogenen Katalyse. Wie sich aus der Abb. 3 erkennen lässt, handelt es sich bei einer homogenen Katalyse um einen Spezialfall der heterogenen Katalyse. Hierbei liegen nämlich beide, das reagierende System (Reaktant) und der Katalysator, in ein und derselben Phase vor. ^[2]

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

	Katalysator fest	Katalysator flüssig	Katalysator gasförmig
Reaktant fest	Homogen	Heterogen	Heterogen
Reaktant flüssig	Heterogen	Homogen	Heterogen
Reaktant gasförmig	Heterogen	Heterogen	Homogen

Abb. 3 Schema zu heterogenen und homogenen Katalysen

4.2. Homogene Katalyse

Bei der homogenen Katalyse lässt sich allgemein feststellen, dass der Katalysator und der Reaktant in demselben Aggregatzustand (vielleicht sogar in molekularer Mischung) vorliegen, der Chemiker nennt dies dann „in Phase vorliegen“. Die homogene Katalyse ist ein sehr umfangreicher Bereich, dessen bekanntestes und wichtigstes Thema die Enzymkatalyse ist. Dazu zählen auch die meisten der chemischen Umsetzungen in einer organischen Zelle des lebenden Organismus und viele, früher für die Industrie bedeutende Prozesse, die heutzutage aber als veraltet gelten, z.B. der Bleikammerprozess zur Erzeugung von Schwefelsäure von Desormes und Clement. ^[2]

4.3. Heterogene Katalyse

Bei der heterogenen Katalyse liegen die zwei Stoffe nicht in derselben Phase vor. Dies bedeutet, dass die gegenseitige Beeinflussung, und damit auch die katalytische Reaktion nur dort stattfinden kann, wo die Phasen sich berühren, also an den Phasengrenzen. Diese können frei beweglich sein, wie z.B. bei Flüssigkeiten und Gasen oder starr, wie bei allen Katalysen unter Feststoffbeteiligung. Hierbei findet die katalytische Reaktion lediglich an der Feststoffoberfläche statt.

Mit der Katalyse an Feststoffoberflächen wollen wir uns in den kommenden Kapiteln befassen, da es sich hierbei um den häufigsten und wichtigsten Typ in der technischen Katalyse handelt. ^[2]

4.4. Anwendungen

4.4.1. Heterogene Katalyse

Aus Abb. 3 kann man sehen, dass es viele Arten der heterogenen Katalyse gibt, die häufigste Kombination ist jedoch ein Feststoffkatalysator und ein Reaktant in Gas- oder Flüssigphase.

Eine der wichtigsten und bedeutendsten heterogenen katalysierten Prozesse ist die Ammoniaksynthese. Die verschiedenen Stadien der Entwicklung und Anwendung der Ammoniaksynthese haben schon in früheren Generationen zu revolutionären Erkenntnissen geführt, z.B. Fritz Habers Erkenntnis über die Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff (Nobelpreis 1918), oder Carl Boschs Entwicklung, nämlich das Haberverfahren für den großtechnischen Gebrauch umzufunktionieren und sicherzustellen (Nobelpreis 1931). Aber auch in unserer Zeit gibt es zu diesem Thema noch neue Erkenntnisse, z.B. Gerhard Ertl, der für seine Arbeiten zur Oberflächenchemie katalytischer Reaktionen anhand der Ammoniaksynthese mit dem Nobelpreis für Chemie 2007 ausgezeichnet wurde.

Die Bedeutung von Ammoniak nimmt eine immer größere Rolle ein, da die Weltbevölkerung von Jahr zu Jahr steigt und Ammoniak als Grundlage des Mineraldüngers dient und zur Förderung des Pflanzenwachstums beiträgt.^[5]

5. Wirkung eines Katalysators

5.1. Allgemeine Beschreibung der Wirkungsweise

Die erste brauchbare und nachvollziehbare Erklärung, die auch jetzt noch ihre Gültigkeit besitzt, wurde von Sabatier um 1896 aufgestellt. Dazu nehmen wir uns noch einmal die erste Definition eines Katalysators zur Hand:

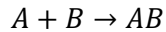
„Ein Katalysator ist eine Substanz, die die Geschwindigkeiten einer chemischen Reaktion verändert, ohne selbst in deren Endprodukten zu erscheinen“.⁽²⁾

Das bedeutet, dass der Katalysator zwar die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, aber selbst nicht im Produkt aufscheint. Sabatier stellte jetzt die Behauptung auf, dass sich diese Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Berührung oder durch den bloßen Kontakt

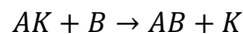
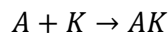
Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

verändere, sondern aufgrund der aktiven Teilnahme an der Reaktion selbst. Diese muss aber vollständig umkehrbar, reversibel, sein, um den Katalysator durch die Reaktion nicht zu verbrauchen.

Diesen Gedanken wollen wir jetzt durch ein einfaches Schema ohne einen Bezug auf konkrete Stoffe darstellen. In unserem Fall haben wir einen Stoff A der mit einem Stoff B reagiert und das Produkt AB bildet.

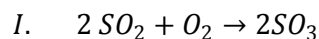


Hierbei handelt es sich um ein einfaches Reaktionsschema. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt eindeutig auf der Seite der Produkte, so dass keine Rückreaktion gegeben ist. Das heißt, dass keine Spaltung oder andere Verbindungen eingegangen werden. Wenn wir uns jetzt vorstellen, dass die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators (K) abläuft, dann geschieht nach Sabatier folgendes:



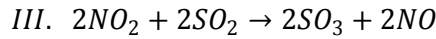
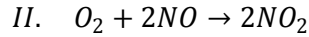
Wenn angenommen wird, dass die beiden Teilreaktionen von Natur aus schneller sind als die katalysatorfreie Synthese, haben wir hier unsere modifizierte Reaktion. Wir können beobachten, dass sich durch die Beteiligung von K die Menge an K nicht ändert und K auch nicht im Endprodukt aufscheint, also hat sich K theoretisch nicht verändert. Der Reaktanten geht also eine geeignete Zwischenverbindung mit den Katalysator ein. Ein guter Katalysator wird über die Art der Zwischenbindungen mit den Edukten definiert. Diese Zwischenbindung AK darf weder instabil sein, denn dann würde sie zu rasch zerfallen, bzw. zu stabil sein, denn dann würde A nicht mit B weiter reagieren, sondern an K gebunden bleiben. Es würde so zum Verbrauch des Katalysators kommen.

Unter Vereinfachungen kann man dieses Schema auf katalytische Reaktionen anwenden. Als Beispiel möchte ich hier den „Bleikammerprozess“ nennen. Es ist ein veralteter Prozess, der jedoch sehr anschaulich ist. Schematisch läuft die Reaktion folgendermaßen ab.



Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Es handelt sich hierbei um eine homogene Reaktion von Schwefeldioxid mit Sauerstoff, als Katalysator dient hierbei das Oxid des Stickstoffs. Nachzuweisen ist es besonders bei Stickoxid (NO).



Wie man beobachten kann, passt das Schema nach Sabatier perfekt mit diesem Schema zusammen. Weiters ist auch noch zu bemerken, dass die Reaktion I. sehr langsam bis gar nicht abläuft, während die Reaktionen II. und III. für gewöhnlich rasch.

Es gibt noch viele Beispiele für homogen katalysierte Reaktionen. Viel interessanter sind jedoch die Formen der Zwischenverbindungen, die in der heterogenen Katalyse als reine Oberflächenvorgänge auftreten. ^[2]

5.2. Ablauf einer heterogen katalysierten Reaktion

Eine sehr bekannte heterogene Reaktion, nämlich die Reaktion von Kohlenmonoxid zu ungiftigem Kohlendioxid, kennen wir alle vom Autokatalysator. Es handelt sich hierbei um eine Abgasreaktion. Diese Reaktion ist für die Umwelt besonders wichtig, doch sie verläuft nur freiwillig mit nennenswerter Geschwindigkeit ab, wenn ein Katalysator zugegen ist. Zum besseren Verständnis habe ich eine Grafik beigefügt (Abb. 4), in der die einzelnen Schritte dargestellt werden. Diese Grafik zeigt uns ganz allgemein die grundsätzlichen Schritte einer heterogenen Katalyse.

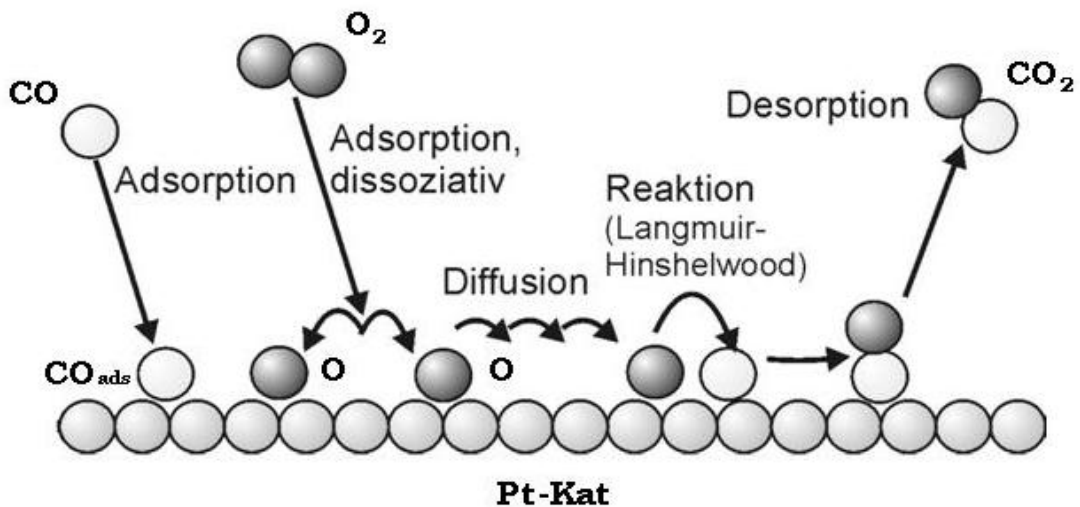
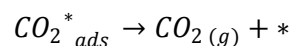
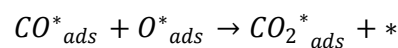
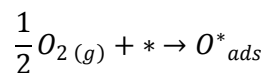
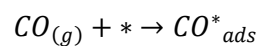


Abb. 4 Reaktion von Kohlenmonoxid und Sauerstoff an einem Platinkatalysator ⁽⁵⁾

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Es handelt sich um eine Gasreaktion mit einem Feststoffkatalysator. Die Reaktionspartner Kohlenmonoxid CO und Sauerstoff O₂ liegen beide in Gasphase vor, der Katalysator hingegen als ein feiner Platin-Feststofffilm. Damit die Reaktion ablaufen kann, müssen die beiden Reaktanten erst an der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden. Bei der Adsorption des Sauerstoffs handelt es sich um eine dissoziative (trennende) Adsorption, da die beiden Sauerstoffatome des Moleküls getrennt werden und als atomare Sauerstoffmoleküle auf der Oberfläche vorliegen. Der nächste Schritt, der stattfinden kann, ist die Diffusion. Im Falle dieser Abgasreaktion wandern hier die Sauerstoffatome und die Kohlenmonoxidmoleküle auf der Metalloberfläche bis ein CO-Molekül mit einem O-Atom zusammentrifft und sich verbindet. Es findet eine Reaktion statt, in unserem Fall eine Reaktion nach Langmuir-Hinshelwood (beide Reaktionspartner adsorbieren an der Oberfläche). Nach der Reaktion liegt das Produkt vor, in unserem Fall Kohlendioxid CO₂. Dieses desorbiert dann von der Oberfläche und gibt wiederum einen Adsorptionsplatz frei und neue Edukte können adsorbieren.

Zum Verständnis fassen wir diese Abgasreaktion einmal in einer ausführlichen Reaktionsgleichung zusammen. Diese lauten dann folgendermaßen:



In dieser Gleichung steht der Stern (*) für einen freien Adsorptionsplatz, (g) bezeichnet die Gasphase und die Abkürzung ads. steht für den adsorbierten Zustand. Hier ist zusätzlich zu Grafik Abb. 4 zu erkennen, dass erstens bei der Reaktion des adsorbierten Sauerstoffs und Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und zweitens bei der Desorption des Produkts, das Kohlendioxid, die zwei verwendeten Plätze frei werden, die anfangs von den beiden Edukten besetzt wurden.

Anders als bei einer homogenen Reaktion reagiert hier nicht der gesamte Katalysator mit dem Reaktant, sondern nur die Oberfläche. Das Substrat bildet hier eine Adsorptionsschicht. Wenn durch eine chemische Bindung entsteht und zusammen

gehalten wird, dann nennt man sie auch Chemisorptionsschicht (Stichwort Chemisorption Kapitel 5.3.3). In vielen Fällen lassen sich solche Schichten sogar mit physikalischen Methoden, wie z.B. der Spektroskopie nachweisen.^[5]

5.3. Adsorption

Mit Adsorption wird das Festhalten von Fremdstoffen an der Oberfläche von Festkörpern bezeichnet. Die im vorigen Kapitel erwähnten katalytischen Zwischenverbindungen oder Chemisorptionsschichten sind ein Teilgebiet der Adsorption.

5.3.1. Allgemein

Um nun zu verstehen wie die Katalyse zustande kommt und welche Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden können, müssen wir uns etwas mit den Gesetzmäßigkeiten der Adsorption befassen. Denn wie wir bereits wissen handelt es sich hierbei um den ersten Schritt in einer katalytischen Reaktion und somit ist dieser Vorgang ein ganz wichtiger. Bringt man einen adsorbierenden Stoff, das Adsorbens, in eine Lösung oder einen Gasraum einer adsorbierbaren Substanz, des Adsorbats, so stellt sich zwischen beiden das sogenannte Adsorptionsgleichgewicht ein. Man hat sich diesen Zustand so vorzustellen, dass ein Teil des Substrats an der Oberfläche haftet, während die übrige Menge in der Lösung bzw. dem Gasraum bleibt.

Mathematisch betrachtet ist die Anzahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit an der Oberfläche des Adsorbens adsorbieren, genau so groß wie die Anzahl der Moleküle, die von der Oberfläche wieder desorbieren. Man spricht daher von einem dynamischen Gleichgewicht.

Adsorption ist so zu verstehen, dass Atome an der Oberfläche eines Festkörpers eine verringerte Zahl von Bindungspartnern (Koordinationszahl) haben und daher Moleküle/Atome aus der umgebenden Atmosphäre binden können. So ein Teilchen ist umso reaktiver je mehr freie Adsorptionsplätze es aufweist, d.h. je niedriger seine Koordinationszahl ist. Dies hängt von der Position des Teilchens in der Struktur ab (siehe Abb. 5).

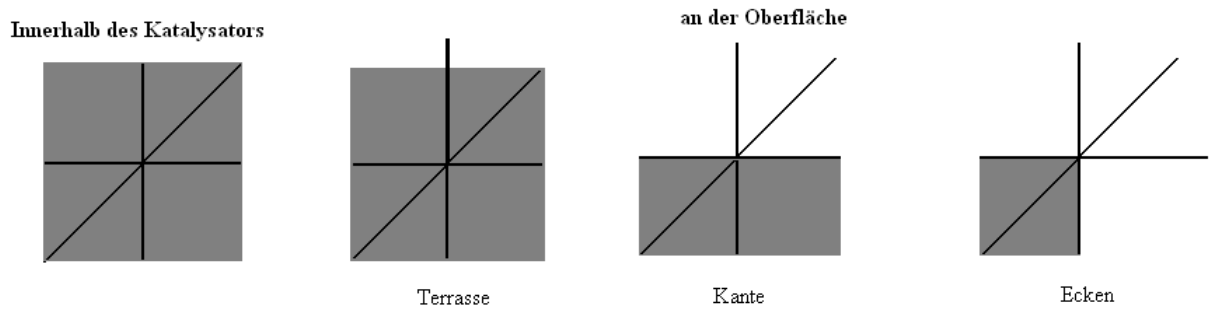


Abb. 5 Vier verschiedene Möglichkeiten für Adsorptionsplätze, die bei einer Katalyse mit Feststoffbeteiligung auftreten können.

- Der erste Fall ist ein Atom im Inneren des Feststoffs, also irrelevant, da es bei der heterogenen Reaktion keine Rolle spielt.
- Der zweite Fall stellt ein Teilchen an der Oberfläche dar. Es ist innerhalb einer Außenfläche positioniert, auf einer so genannten Terrasse, besitzt daher lediglich einen Adsorptionsplatz, eine freie Koordinationsstelle.
- Der dritte Fall bezeichnet die Teilchen, die sich am Rand der Kristallflächen befinden, an so genannten Kantenplätzen. Diese weisen bereits zwei freie Adsorptionsplätze auf.
- Der letzte Fall stellt die Eckplätze dar. Diese gelten als besonders reaktiv, da sie drei fehlende Koordinationspartner aufweisen.

Diese Atome in der obersten Schicht des Festkörpers streben danach die freien Koordinationsplätze zu sättigen, damit sie in einen energetisch günstigeren Zustand gelangen. Dies erlangen sie durch Adsorption. ^[5]

Diese auftretenden Wechselwirkungen können unterschiedlich stark und physikalischer oder chemischer Natur sein.

5.3.2. Physikalische Adsorption - Physisorption

Beeinflussen physikalische Kräfte den Vorgang, dann wird er „Physisorption“ genannt. Es handelt sich hierbei meist um schwache Van-Der-Waals'sche Kräfte, deren Adsorptionenthalpie zwischen 8 und 40 kJ/mol liegt. Dieser physikalisch-chemische Vorgang läuft bis zur Gleichgewichtseinstellung ungehemmt ab und ist reversibel. Der Unterschied zur Chemisorption ist, dass die adsorbierten Moleküle erhalten bleiben.

5.3.3. Chemische Adsorption - Chemisorption

Die Chemisorption bildet eine weit stärkere Bindung als die Physisorption aus. Die Adsorptionenthalpie bei der Chemisorption beträgt zwischen 80 und 600 kJ/mol. Die

Stärke dieser Bindung gleicht chemischen Bindungskräften, daher der Name. Eine Gleichgewichtseinstellung kann stark gehemmt sein, in diesem Falle benötigt man eine hohe Aktivierungsenergie. Weiters läuft die Chemisorption häufig nicht reversibel ab und es kann zu einem Zerfall der adsorbierten Moleküle kommen. Die Chemisorption tritt bei katalytischen Reaktionen sehr häufig auf.

Ausmaß und Art der Adsorption hängt von der chemischen Natur des Adsorbens und Adsorbats ab, weiters von der Oberflächenstruktur des Adsorbens und von der Konzentration bzw. dem Druck des Adsorbats in der umgebenden Lösung oder des umgebenden Gasraumes. Ein Beispiel für angewandte Adsorption wäre z.B. die Adsorption auf Aktivkohlefilter bei der Trinkwasseraufbereitung.^[5]

5.3.4. Langmuir'sche Adsorptionsisotherme

Nun gibt es verschiedene Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen. Ein einfaches Modell ist von Langmuir postuliert worden. Seine Gleichung beschreibt den Gleichgewichtszustand der Adsorption eines Stoffes an einer Oberfläche (allgemeiner an einer Grenzfläche) bei konstanter Temperatur. Sie stellen die an der Oberfläche gebundene Stoffmenge (das Adsorbat) in Abhängigkeit von der in der Gasphase bzw. in der Lösung befindlichen Stoffmenge dar.

Für die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme gelten folgende Voraussetzungen:

- Die Oberfläche des festen Körpers enthält eine abzählbare Anzahl von Plätzen, an denen ein Molekül gebunden werden kann,
- nur an noch nicht gebundenen Plätzen kann Adsorption stattfinden, daher auch nur Monolagen,
- zwischen den adsorbierten Molekülen wirken keine Kräfte,
- die Adsorption führt zum Gleichgewicht,
- die Oberfläche ist energetisch homogen.

Adsorption und Desorption sind immer gleich schnell, sie befinden sich also im dynamischen Gleichgewicht. Dies lässt sich folgendermaßen darstellen:

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

<p>Adsorptionsgeschwindigkeit</p> $+\frac{dn}{dt} = k'P(1 - \vartheta)$ <p>Desorptionsgeschwindigkeit</p> $-\frac{dn}{dt} = k''\vartheta$	<p>P... Gasdruck</p> <p>ϑ ... besetzter Teil der Plätze</p> <p>k', k''... Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption und Desorption</p>
---	---

Durch Gleichsetzen der beiden Gleichungen und Auflösen nach ϑ erhält man:

$$\vartheta = \frac{\frac{k'}{k''}P}{1 + \frac{k'}{k''}P}$$

Wenn man nun für $\frac{k'}{k''}$ den Adsorptionskoeffizienten b als Gleichgewichtskennzahl nimmt, lautet die Formel folgendermaßen.

$$\vartheta = \frac{bP}{1 + bP}$$

Hierbei können zwei Grenzfälle auftreten.

- **$bP \ll 1$**

Wenn bP gegen 0 läuft, bedeutet das, dass ein sehr niedriger Druck oder eine schwache Adsorbierbarkeit herrscht.

Daraus folgt die Formel

$$\vartheta = bP,$$

welche auch als „Verteilungssatz“ bezeichnet wird.

- **$bP \gg 1$**

Wenn bP sehr viel größer als 1 ist, bedeutet das, dass ein sehr hoher Druck oder starke Adsorbierbarkeit vorherrscht.

Daraus vereinfacht sich dann die obere Formel zu

$$\vartheta = 1.$$

Daraus lässt sich schließen, dass eine vollständige Belegung der Adsorptionsplätze erreicht wurde, und es zu einer Sättigung kommt. Die Belegung kann mit steigendem Druck nicht mehr weiter ansteigen, es ist eine Grenze erreicht.

Diese beiden Grenzfälle können dann in einem Graphen aufgetragen werden, bei dem der Verlauf von ϑ gegen den Druck P angegeben ist. ^[2]

Dies sieht dann folgendermaßen aus

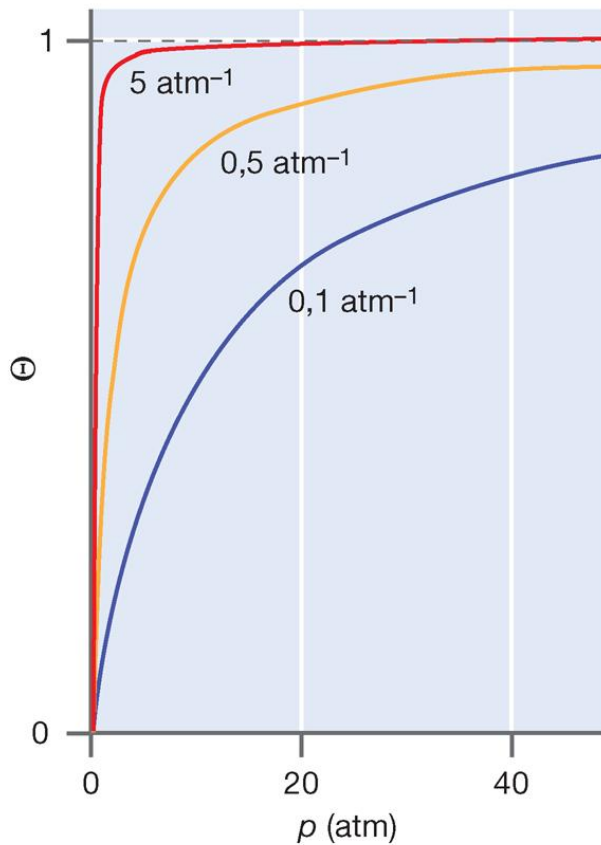


Abb.6 Verlauf des Belegungsgraphen unter der Berücksichtigung verschiedener Adsorptionskoeffizienten b ⁽⁶⁾

Hierbei werden auf der x-Achse der Gasdruck (P) und auf der y-Achse die besetzten Plätze in Prozent aufgetragen. Es sind drei Kurven dargestellt, die je nach ihrem Adsorptionskoeffizient b unterschiedlich verlaufen. Je größer der Koeffizient ausfällt, desto steiler wird die Kurve. Ebenso ist die asymptotische Grenze von $\vartheta=1$ (eine Belegung von 100%) gut zu erkennen.

5.3.5. Langmuir` scher Adsorptionsisotherm in der Praxis

Die Langmuir-Adsorptionsisotherme ist ein einfaches Sorptionsmodell, das nur unter den oben genannten Voraussetzungen zutrifft.

Es gibt in der Praxis jedoch Fälle, wo die erste Voraussetzung nicht mehr zutrifft, sondern an einem Adsorptionsplatz zwei Moleküle adsorbieren oder ein Molekül an zwei Adsorptionsplätzen adsorbiert wird. Dieser Vorgang ist von mechanischem

Interesse, da man daraus Schlüsse ziehen kann, mit welcher Aktivierungsenergie man ein Molekül aktivieren muss.

Die zweite Voraussetzung, dass nur an unbesetzten Plätzen Adsorption stattfinden kann und nur in Monolagen, ist ebenfalls nicht allgemeingültig. Vor allem in der Physisorption sind sogenannte Mehrschichtadsorptionen bekannt. Jedoch sind diese für die Katalyse nicht von Bedeutung, da allein in der ersten Adsorptionsschicht ein direkter Kontakt mit dem Reaktant hergestellt werden kann und folge dessen auch nur hier eine Reaktion stattfindet.

Eine wichtige mögliche Abweichung kann bei der dritten Voraussetzung stattfinden, welche besagt, dass zwischen den adsorbierten Molekülen keine Kräfte wirken dürfen. In der Praxis können sich die Moleküle nämlich gegenseitig anziehen, wenn sie sich in der Nähe ihrer Verflüssigungstemperatur befinden, oder sie können sich auch abstoßen und zwar wenn sie eine elektrische Ladung oder einen elektrischen Dipol tragen. In diesem Fall ist die Desorptionsgeschwindigkeit nicht mehr einfach proportional zur Adsorptionsgeschwindigkeit.

Somit ist es auch möglich, dass die Adsorption nicht zum Gleichgewicht führt, sondern die Abreaktion der adsorbierten Moleküle mit der Desorption in Konkurrenz tritt. Das kann soweit gehen, dass die Geschwindigkeit des gesamten Vorgangs durch die Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmt wird, weil jedes die Oberfläche treffendes Molekül sofort chemisch reagiert.

Auch die Annahme, dass die Oberfläche energetisch homogen ist, trifft in den meisten Fällen nicht zu, da ein realer Festkörper in seiner Form mehrere Arten von Adsorptionsplätzen mit verschiedenen Adsorptionskoeffizienten b besitzt.

Weiters wissen wir auch, dass die Adsorption einer Fläche durch bereits stattgefundene Adsorptionen in der Nachbarschaft beeinflusst werden kann. In all diesen Fällen ist b dann keine Konstante mehr, sondern sie fällt mit zunehmenden ϑ , den besetzten Plätzen. Man kann auch sagen, dass bei steigendem Druck der Reihe nach immer schwächer adsorbierende Plätze zum Zug kommen, da zuerst die stark adsorbierenden Plätze besetzt werden. ^[2, 5]

6. Reaktionskinetik

6.1. Definition

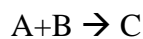
In vielen Gebieten der physikalischen Chemie befasst man sich mit dem Gleichgewicht z.B. bei einer Reaktion. In der Kinetik, im speziellen bei der Reaktionskinetik steht jedoch der zeitliche Ablauf der Gleichgewichtseinstellung im Vordergrund. Wichtige Kernfragen dabei sind z.B.: wie schnell ein Reaktant verbraucht bzw. ein Produkt gebildet wird, oder wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit auf Grund äußerer Einflüsse (z.B. Temperatur, Druck, ...), oder durch die Anwesenheit eines Katalysators verändert. Aus der Untersuchung dieser Fragen lässt sich erkennen, dass die Geschwindigkeit und die Temperatur zwei wichtige Kenngrößen in der Reaktionskinetik sind, daher möchte ich mich mit diesen beiden Komponenten in diesem Kapitel näher befassen.

6.2. Die Geschwindigkeit von Reaktionen

Unter der Geschwindigkeit einer Reaktion versteht man die zeitliche Änderung der Konzentration einer der beteiligten Substanzen pro stöchiometrischen Koeffizienten. Da der ganze Prozess aber enorm temperaturabhängig ist, muss darauf geachtet werden, dass das System bei konstanter Temperatur gehalten wird.

6.2.1. Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Zuerst betrachten wir eine Reaktion nach dem Schema



Hierbei verwenden wir die Variablen A, B und C als Konzentrationen für die verschiedenen Stoffe zu beliebigen Zeitpunkten. Als Reaktionsgeschwindigkeit kann in diesem Fall die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes C oder auch die Verbrauchsgeschwindigkeit der Edukte A oder B bezeichnet werden.

Die Verbrauchsgeschwindigkeit des Eduktes A ist folgendermaßen anzugeben:

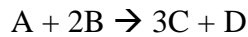
$$v_A = - \frac{d[A]}{dt}$$

Wenn wir uns nun die Bildungsgeschwindigkeit von C anschauen,

$$v_C = \frac{d[C]}{dt}$$

dann lässt sich erkennen, dass gemäß der Stöchiometrie der Reaktion und deren beider positiver Werte, die Bildungsgeschwindigkeit von C gleich der Verbrauchsgeschwindigkeit von A sein muss, denn für jedes gebildete C Molekül muss ein Molekül A oder B verbraucht werden.

Bei einem Beispiel mit einer komplexeren Stöchiometrie ist die Auflösung etwas komplizierter.



Hier gilt dann, dass die Bildungsgeschwindigkeit von C, das Dreifache der Verbrauchsgeschwindigkeit von A beträgt und die Bildungsgeschwindigkeit von D halb so groß wie die Verbrauchsgeschwindigkeit von B ist.

Mathematisch lässt sich das so formulieren

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Allgemein definieren wir daher die Reaktionsgeschwindigkeit v als

$$v = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[J]}{dt}$$

Wobei ν_j der stöchiometrische Koeffizient der Substanz J ist, der je nachdem, ob es sich um ein Produkt oder Edukt handelt, positiv („Zunahme des Produkts“) oder negativ („Abnahme des Edukts“) gezählt wird. Somit haben wir eine eindeutige Reaktionsgeschwindigkeit für die gesamte Reaktion. ^[7]

6.2.2. Geschwindigkeitskonstante und Geschwindigkeitsgesetze

Empirisch bestimmte Geschwindigkeitsgesetze sind von großem Nutzen, da sie es ermöglichen aus der Zusammensetzung einer Reaktionsmischung jederzeit die aktuelle Reaktionsgeschwindigkeit, bzw. die aktuelle Konzentration an Produkt zu einem beliebigen Zeitpunkt zu berechnen, vorausgesetzt die Geschwindigkeitskonstanten wurde einmal bestimmt.

In den meisten Fällen sind Reaktionsgleichungen proportional zu einer Potenz der Konzentrationen der Reaktanten. In dem unten angeführten Beispiel erscheinen beide Konzentrationen in erster Potenz, und die Konstante k wird als Geschwindig-

keitskonstante der Reaktion bezeichnet. Diese hängt nicht von den Konzentrationen der Reaktionspartner ab und ist temperaturabhängig.

$$v = k[A][B]$$

Angewendet auf unser erstes Beispiel ergibt sich folgende Reaktionsgeschwindigkeit:



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{Reaktionsgeschwindigkeit}$$

Die Einheiten des Koeffizienten k sind stets so zu wählen, dass das Produkt der entsprechenden Konzentration durch Multiplikation mit k zu einer Geschwindigkeit (Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit) wird. Wenn z.B. die Konzentration der Reaktanten in Mol/ Liter angegeben ist, dann lautet die Einheit von k für das Beispiel oben $[\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$.

Da die Geschwindigkeitsgesetze lediglich für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion aufgestellt werden können, der jedoch aus der Reaktionsgleichung nicht ablesbar ist, müssen unsere Werte durch Experimente bestätigt werden. Dies liefert die Grundlage zur Klassifizierung von Reaktionen, die nach ihrer Ordnung eingeteilt werden.

6.2.3. Die Reaktionsordnung

Die Potenz, in der die Konzentration bestimmter Stoffe der Reaktion auftritt, ist die Ordnung der Reaktion im Bezug auf den jeweiligen Stoff.

Zur besseren Erklärung nehmen wir uns noch einmal die Formel

$$v = k[A][B]$$

zur Hand. Wenn wir diese nun betrachten, können wir sehen, dass die Reaktion hinsichtlich der beiden Stoffe A und B jeweils erster Ordnung ist.

Die Reaktionsordnung der gesamten Reaktion ist die Summe sämtlicher Ordnungen bezüglich aller beteiligten Substanzen, daher ist die Reaktion oben als Ganzes zweiter Ordnung.

Diese Reaktionsordnungen müssen nicht immer ganzzahlig sein, vor allem Gasphasenreaktionen weisen gebrochene Ordnungen auf, z.B.

$$v = k[A]^{\frac{1}{2}} [B]$$

hier liegt die Substanz A in der Ordnung 1/2 vor und die Substanz B in 1. Ordnung, also liegt eine Reaktionsordnung 3/2 vor.

Ebenfalls gibt es Geschwindigkeitsgesetze nullter Ordnung. Hier hängt die Geschwindigkeit nicht von der Konzentration der Reaktion ab. So besitzt z.B. die katalytische Zersetzung von Phosphin an heißem Wolfram bei hohem Druck das Gesetz

$$v = k$$

Das Phosphin zersetzt sich mit konstanter Geschwindigkeit an der Oberfläche des Wolframs. Oberfläche ist hierbei ein wichtiger Begriff, denn solche Reaktionsordnungen nullter Ordnung können nur bei heterogenen Reaktionen auftauchen. [7]

6.3. Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Geschwindigkeit der meisten Reaktionen nimmt zu, wenn die Temperatur erhöht wird. Wenn man nun die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vieler Reaktionen untersucht, stellt man fest, dass sehr viele von ihnen der Arrhenius-Gleichung gehorchen.

6.3.1. Arrhenius-Gleichung

Die Arrhenius-Gleichung stellt für viele Reaktionen den quantitativen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k und der Temperatur dar.

$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$	<p>E_A ... Aktivierungsenergie der Reaktion R ... allgemeine Gaskonstante [8,314 J/molK] k ... Geschwindigkeitskonstante T ... absolute Temperatur [K] A ... Frequenzfaktor (die Häufigkeit der Stöße)</p>
----------------------------------	---

Durch einfaches Logarithmieren dieser Gleichung erhält man eine Gerade, wenn man $\ln k$ gegen $1/T$ aufträgt.

Die Arrhenius-Gleichung wird üblicherweise auch noch folgendermaßen dargestellt:

$$k = A * e^{-\left(\frac{E_A}{RT}\right)}$$

Nach der Stoßtheorie lässt sich sagen, dass in einem Gasgemisch pro Minute unzählige Stöße ausgeübt werden, die jedoch nicht alle zu einer Reaktion führen. Diese werden unter der Variable A zusammengefasst. Das Produkt aus A und dem Exponentialfaktor gibt dann die Zahl der Stöße an, die zu einer Reaktion führen. ^[7]

6.4. Die Aktivierungsenergie

Wichtig für eine Reaktion ist die Aktivierungsenergie, sie stellt eine Barriere für die Reaktion dar. Wir definieren die Aktivierungsenergie erstmals, als die Energie, die die Reaktanten besitzen müssen, damit sie miteinander reagieren und ein Produkt bilden können.

In der heterogenen Katalyse spielt der Aspekt der Chemisorption eine wichtige Rolle. Denn hier werden die Reaktanten an der Katalysatoroberfläche gebunden und dabei die Bindungen innerhalb der Moleküle so stark gelockert, dass die Reaktion leichter und schneller ablaufen kann als in der direkten Reaktion ohne Katalysator.

6.4.1. Energetischer Aspekt

Zum besseren Verständnis der Rolle der Aktivierungsenergie in einem katalytischen Vorgang möchte ich dies mittels einer Grafik darstellen, in der eine Gasphasenreaktion ohne Katalysator einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion gegenübergestellt ist.

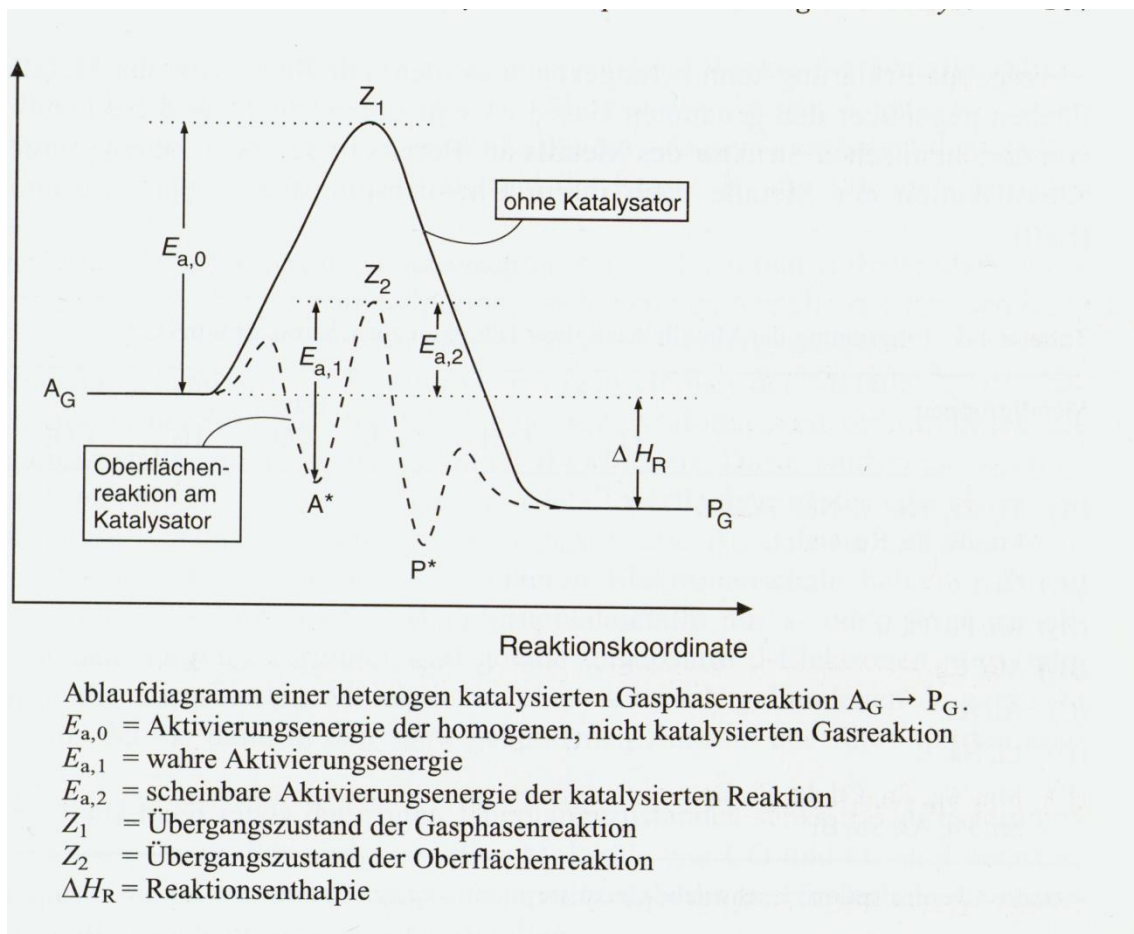
Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren


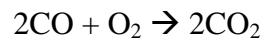
Abb. 7 : Ablaufdiagramm einer heterogenen katalysierten Gasphasenreaktion ⁽⁴⁾

Im Graphen lässt sich erkennen, dass sich die Reaktion mit Katalysator in drei Teilschritte unterteilen lässt. Der erste Teil beschreibt den Übergang vom freien Edukt zum adsorbierten Edukt, dabei wird Adsorptionswärme frei ($\Delta H < 0$, exothermer Vorgang). Im zweiten Schritt findet dann die eigentliche Reaktion der beiden Stoffe statt. Durch das niedrigere Ausgangsniveau scheint die Aktivierungsenergie geringer. Diese Energie nennt man die wahre Aktivierungsenergie. Wenn man die Aktivierungsenergie nun aber in Relation zur Ausgangsenergie des Edukts setzt, scheint die Aktivierungsenergie geringer als sie in Wirklichkeit ist, daher wird diese Energie die scheinbare Aktivierungsenergie genannt. Die Unterscheidung der beiden Begriffe scheinbare und wahre Aktivierungsenergie ist von großer Wichtigkeit. Der dritte Schritt beschreibt schließlich die Desorption des adsorbierten Produktes.

7. Katalyse und die chemische Bindung

Wenn eine Reaktion spontan, also ohne Einwirkung eines Katalysators im freien Gasraum verlaufen soll, müssen bestimmte Bindungen der Ausgangsmoleküle gespalten werden, damit die betreffenden Atome neue Bindungen eingehen können.

Zum Beispiel bei der Reaktion



Hier müssen die O₂-Moleküle gespalten werden (dissoziative Adsorption), damit sich ihre Atome auf zwei CO-Moleküle verteilen können und die Reaktion eintritt. Ebenfalls muss bei der dreifachen Bindung in den CO-Molekülen eine Valenz abgespalten werden, damit die betreffenden Valenzelektronen für die Bindung des O-Atoms verfügbar werden.

Bindungsspaltungen erfordern im Allgemeinen bei Spontanreaktionen Energien um 42 kJ/Mol. Die Spontanreaktion kann also nur bei einer sehr hohen Temperatur, und bei einem Bruchteil aller Moleküle stattfinden, ist also praktisch unmessbar langsam. Für dieselbe Reaktion an einem Katalysator wie z.B. Nickel oder Silber messen wir eine Energie um 8,4 kJ/Mol. Damit ergibt sich für dieselbe Reaktion bei derselben Temperatur einen enormen Anstieg an reaktiven Molekülen. Nun muss man aber beachten, dass eine vollständige Lösung der Bindungen bei einer Spontanreaktion oft nicht erforderlich ist. Es genügt in den meisten Fällen auch schon, wenn es zu einer Lockerung der kritischen Bindungen kommt, so dass ein Atomaustausch möglich ist.^[2]

Durch Katalyse werden an sich unmessbar langsame Reaktionen in den Bereich der Messbarkeit rücken. Dies erklärt auch die Unstimmigkeiten der verschiedenen Definitionen von Katalyse im Bereich der Formulierung „beschleunigen“ und „hervorrufen“. Die Reaktionen werden durch die Katalyse nicht hervorgerufen, sondern lediglich beschleunigt. Denn wo keine Reaktion abläuft, kann auch ein Katalysator nichts hervorrufen. Ein Katalysator ist kein Wundermittel.

8. Trägermaterialien und Katalysatoren

8.1. Trägermaterialien

In der Industrie werden tagtäglich Trägerkatalysatoren verwendet. Hierbei handelt es sich um heterogene Katalysatoren, die zu sehr kleinen Mengen auf Großteils inerten

oder porösen Materialien, so genannten Trägermaterialien, aufgebracht werden. Ein paar solcher Trägermaterialien sind z.B. Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zeolith, Aktivkohle und verschiedenen Keramiken.

8.1.1.Gründe

Für die Verwendung von Trägermaterialien gibt es vier wichtige Gründe.

- Kosten
- Aktivität
- Selektivität
- Regenerierbarkeit

Durch Trägermaterialien können die Kosten für einen Katalysator verringert werden. Da bei der heterogenen Katalyse allein die Oberfläche mit dem Substrat reagiert, ist der innere Teil unnötig verbraucht. Wenn man als Katalysator nun z.B. ein teures Metall hat, dann trägt man das Metall auf einen porösen Stoff. Somit erhält man einen billigen Katalysator mit großer reaktiver Oberfläche.

Durch spezielle geometrische Strukturen des Trägermaterials kann die Produktausbeute verbessert werden, die Nebenprodukte eliminiert werden und die Reinigungskosten verringert werden. Diese Größen sind alle unter der Kenngröße Selektivität zusammengefasst.

Durch die geometrischen Strukturen werden ebenso die Verfahrenskosten minimiert, da der Katalysator leichter zu regenerieren ist.

Trägerkatalysatoren können viele verschiedenen Modifikationen mit sich bringen und können je nach Gebrauch eingesetzt werden. Diese Modifikationen können von physikalischer Natur (Porosität, mechanischer Festigkeit, Verdünnung von überaktiven Phasen, thermische Stabilität, ...) oder chemischer Natur (spez. Aktivierung, Katalysatoraktivierung, bifunktionelle Katalysatoren, ...) sein. Die Hauptaufgabe der Trägerkatalysatoren ist jedoch die Oberflächenvergrößerung, da die Oberfläche in der heterogenen Katalyse eine der wichtigsten Größen ist. ^[4]

8.2. Promotoren

Promotoren können ähnlich den Trägermaterialien den Katalysator durch deren Verbindung modifizieren und verbessern. Promotoren können hierbei auf vier Arten auftreten

- Strukturpromotoren
- Elektronische Promotoren
- Texturpromotoren
- Katalysatorgiftresistente Promotoren

Strukturpromotoren wirken direkt an der Metalloberfläche der Festkörperkatalyse. Sie erhöhen die Selektivität, in dem sie den gewünschten Reaktionsweg reaktiver machen so dass dieser in der Umsetzung dominiert.

Elektronische Promotoren setzen sich in die verschiedenen Phasen des Katalysators und beeinflussen so deren elektronischen Charakter und damit auch die chemische Bindung zum Adsorbat.

Texturpromotoren sind für die Inhibierung (Hemmung) des Katalysatorwachstums zuständig. Dadurch bleiben die Teilchen aufgrund größerer Oberfläche reaktiver und thermisch stabiler.

Katalysatorgiftresistente Promotoren schützen den Katalysator vor Giften und Verunreinigungen, die vom Reaktanten oder den Nebenprodukten stammen.

Promotoren sind die Gewürze der Katalyse. Sie können einzeln oder auch in mehreren Komponenten im Katalysator vorliegen. Ihre Auswirkungen auf die 3 Kenngrößen der Katalyse (Aktivität, Selektivität und Stabilität) ist erstaunlich und bis heute noch nicht ganz erforscht. Denn viele Promotoren wurden durch Zufall entdeckt. ^[4]

II. GERÄTECHNIK und EXPERIMENTELLES

Für meine Messungen der Reaktionskinetik benötigte ich 3 wichtige Geräte:

Den „Kinetikstand“, an dem ich die umgesetzten Mengen von Ethan, Ethen und nicht umgesetzten Mengen Trichlorethylen (TCE) bei verschiedensten Temperaturen und über verschiedenen Katalysatoren beobachtete. Einen Gaschromatographen, der an meinem Kinetikstand angeschlossen war und zur quantitativen Auswertung der Daten aus dem Kinetikstand diente. Schließlich noch ein Infrarotspektrometer, welches mir Aufschlüsse über die Eigenschaften des Katalysators gab und die Auswirkungen der Bismuthzugabe auf die reaktiven Zentren des Katalysators.

1. Kinetikstand^[8]

Für eine genauere Erklärung des Kinetikstandes möchte ich hier zuerst ein Schema anführen (Abb.8), das ich dann Stück für Stück beschreiben möchte.

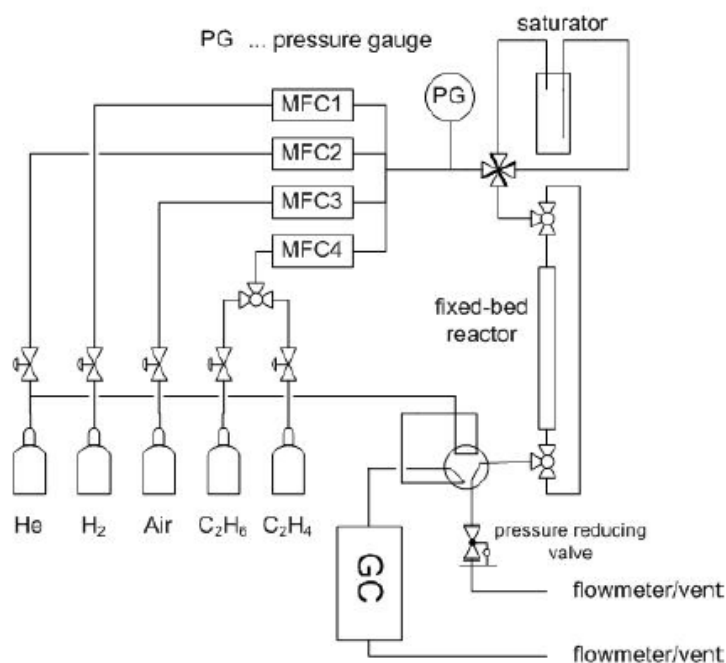


Abb. 8: Schema des Aufbaus des Kinetikstandes ^[5]

Im Allgemeinen sind hier alle Teile des Standes angeführt. Angefangen vom mass-flow-controller (MFC), über den Sättiger (saturator), unserem Festbettreaktor mit dem Katalysator, dem Sechswegventil und als Abschluss der Gaschromatograph zur Auswertung der Messungen und das Reinigungssystem für die Abluft.

1.1. Mass-flow-controller

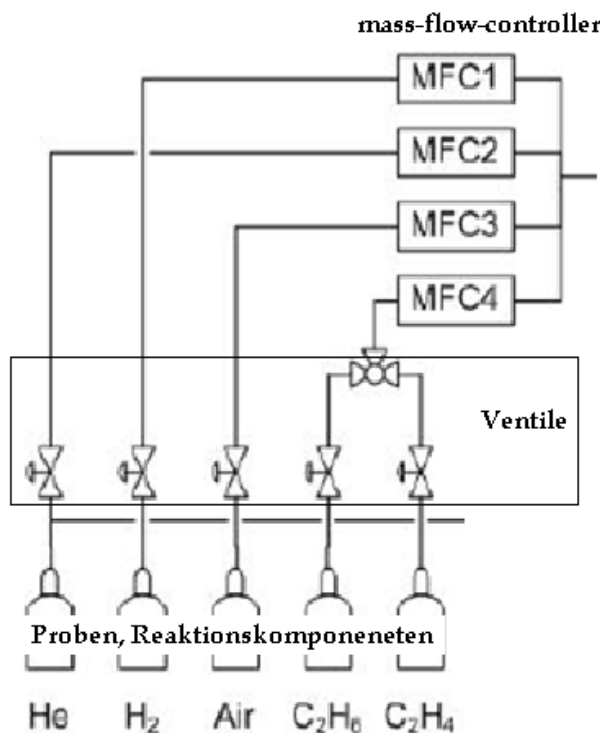


Abb. 9: Mass-flow-controller, MFC mit Probengasflaschen

Der erste Teil des Kinetikstandes (Abb.9) ist der Mass-flow-controller (Gasdurchflussregler, MFC) zur Regulierung der durchlaufenden Mengen der Reaktionskomponenten und des inerten Gases. Die Gase sind direkt an das Gerät angeschlossen. Der MFC dient der exakten Anzeige und Einstellung von gewünschten Gasflüssen, die in Prozent der Milliliter pro Minute, (ml/min) angegeben werden. Dies ist einerseits nötig für eine anfängliche exakte Kalibrierung des GC-Detektors, da man genaue Werte für eine Kalibrationsgeraden benötigt, die später als Umrechnungsfaktor für die Tabellen dient. Andererseits dient er auch der Einstellung eines optimalen Gasmischverhältnisses (Helium und Wasserstoff). Ethan und Ethen wurden nur zur Kalibration eingesetzt. Wasserstoff, H₂, dient bei unserer Hydrodechlorierung als Reaktionskomponente, da er das Chlor abspaltet. Helium dient in unserem Fall als inertes Träger- und Verdünnungsgas, das den gesamten Stand und den Gaschromatographen durchspült. Inert bedeutet, dass es an der Reaktion nicht teilnimmt.

1.2. Sättiger

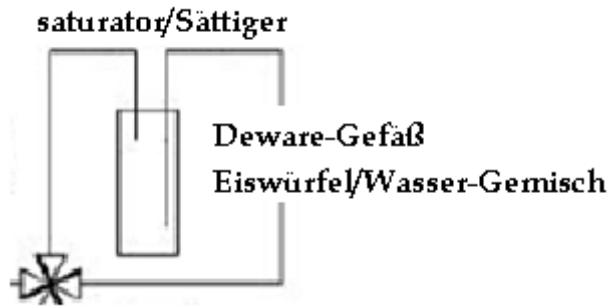


Abb. 10: Weg des Gases über den Sättiger, mit Dewar- Gefäß

Nach dem Mass-flow-controller und dem Manometer gelangt das Gasgemisch in den Sättiger, oder im Englischen saturator (Abb. 10). Hier wird das Gas mit dem TCE versetzt. Dies basiert auf dem Prinzip des Dampfdrucks einer Flüssigkeit bei bestimmten Temperaturen. Das TCE liegt in flüssiger Phase in einem geschlossenen Gefäß vor, wobei das flüssige TCE von dem Wasserstoff-Helium-Gemisch durchspült wird, und das TCE gesättigte Gasgemisch wird dann wieder in das Leitungssystem des Kinetikstandes zurückgeführt. Das wichtigste an diesem Vorgang ist, dass das flüssige TCE bei einer konstanten Temperatur gehalten wird, aus diesem Grund arbeiteten wir hier mit einem Dewar-Gefäß, dieses ist einfach ausgedrückt eine Thermoskanne, die wir alle von zu Hause kennen. Dieses Gefäß hat die Funktion, dass es seinen Inhalt thermisch von der Umgebung isoliert und somit die Flüssigkeit in seinem Inneren für einen längeren Zeitraum kühl oder warm hält. In unserem Fall soll der Inhalt kühl gehalten werden, da wir eine konstante Temperatur von 0°C einstellen wollen. Diese Temperatur lässt sich durch eine Eis/Wasser-Mischung leicht erzeugen und zwar basierend auf dem Prinzip der latenten Wärme, denn solange die Eiswürfel nicht alle geschmolzen sind, steigt die Temperatur nicht an. Außerdem ist Eis allein ungünstig, da es nicht sehr gut wärmeleitend ist und man hier das Wasser als Wärmeleiter benötigt. Da wir von einer konstanten Temperatur ausgingen, konnten wir uns die genaue Menge an TCE, die von der flüssigen in die Gasphase übergeht, ermitteln und damit auch die Menge des TCEs in unserem Reaktionsgemisch. Wichtig ist hierbei noch, dass das Gas nicht während der ganzen Zeit über das Gefäß mit TCE läuft. Hierfür gibt es ein Bypass-Ventil, denn sobald man das Gas über den Sättiger laufen lässt, beginnt die Reaktion.

1.3. Reaktor

1.3.1. Reaktor

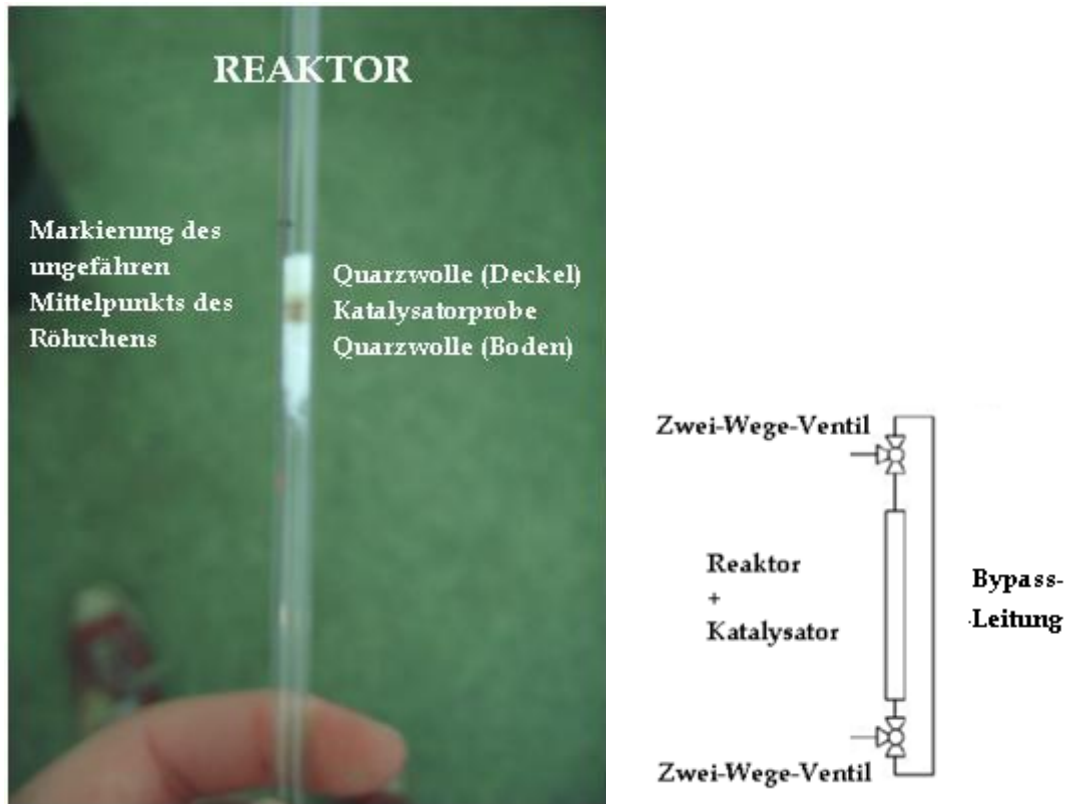


Abb. 11: Reaktor mit Katalysator (braun) und Quarzwolle Fixierungen; links: Schema des Reaktors mit Ventilen.

Als nächstes gelangt das TCE gesättigte Gas zum Reaktor, wo sich der Katalysator befindet. Der Reaktor ist ein kleines Glasröhrchen in dessen Mitte unser Katalysator gelagert wird. Unser Katalysator ist ein feines Pulver, durch das das gesättigte Gas durchströmt und durch Oberflächenkatalyse eine Reaktion stattfindet.

Damit unser Katalysator aber auch optimalen Halt in dem Quarzglasröhrchen hat, präparieren wir in dem Röhrchen einen etwas größeren Pfropfen Quarzwolle, der aufgrund seiner chemisch- physikalischen Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt >1000°C, nicht entflammbar, inert...) für unsere Arbeit sehr geeignet ist. Dieser Pfropfen dient als Unterlage für das Katalysatorpulver. Damit es auch nach oben hin fixiert ist, kommt noch ein kleiner Quarzwollepfropf oben drauf. Nun ist der Katalysator fest im Reaktor fixiert und kann in den Ofen eingebaut werden.

1.3.2. Ofen



Abb. 12 : Ofen des Kinetikstandes am IMC, mit allen zugehörigen Leitungen und Ventilen

Der Reaktor wird in den Ofen eingebaut, dieser dient der Aktivierung des Katalysators und der Temperaturregelung im Reaktor.

Da es zu verschiedensten Verschmutzungen des Katalysators kommen kann, wenn er sich an der Luft befindet, sei es durch Oxidation, Wasser, Feinstaubverschmutzung oder sonstigem, wird jede neue Katalysatorprobe vorher ausgeheizt. Man spricht auch von der Aktivierung des Katalysators. Der Katalysator wird auf eine Temperatur von 300°C gebracht, damit alle Verunreinigungen entfernt werden. Dieses Ausheizen wird unter Gasfluss ohne TCE durchgeführt, da so die Verunreinigungen weitertransportiert werden. Ein Temperaturmessfühler steckt dabei direkt im Katalysatorbett, so kann man immer die aktuelle Temperatur beobachten und regulieren. Nach erfolgter Aktivierung können wir das TCE zuschalten, und die Messung beginnt.

Damit kein Gas über den Reaktor läuft, während man den Kreislauf offen hat um den Katalysator einzubauen, wird dieses über einen zweiten Weg, den sogenannten Bypass, am Reaktor vorbei geleitet. Dies kann man durch zwei Zwei-Wege-Ventile regulieren, wichtig ist hierbei, dass beide Ventile gleich eingestellt sind, da es ansonsten blockiert und einen Gasstau gibt.

1.4. Sechs-Weg-Ventil

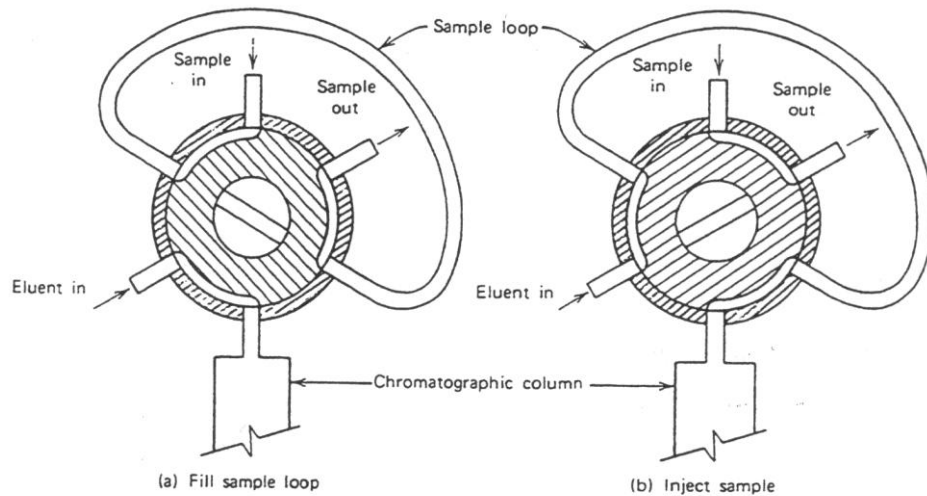


Abb. 13: Schema des Sechs-Weg-Ventils ^[9]

Einfach schematisch dargestellt sieht ein Sechs-Weg-Ventil gemäß der Abb. 12 aus. Es stellt die Verbindung zwischen Kinetikstand und GC dar, um zu einem gewünschten Zeitpunkt ein definiertes Gasvolumen in den GC zu injizieren und zu analysieren. Die einzelnen Wege führen zu den verschiedensten Geräten. So führen die Enden unter anderem zum Gaschromatographen, in das Abluftreinigungssystem oder in die Probenschleife. Von woher die Probe kommt, oder vielmehr wohin sie geht, hängt von der Stellung des Ventils ab. Dieses besitzt nämlich zwei Stellungen, erstens die „Load“-Position und zweitens die „Inject“-Position (Abb. 14.) Wichtig hierbei ist die Funktion der Probenschleife. Die Probenschleife dient für uns als konstantes Probenvolumen, wodurch man bei jeder Messung dieselbe Menge an Probe analysiert und die Werte direkt miteinander vergleichen kann.

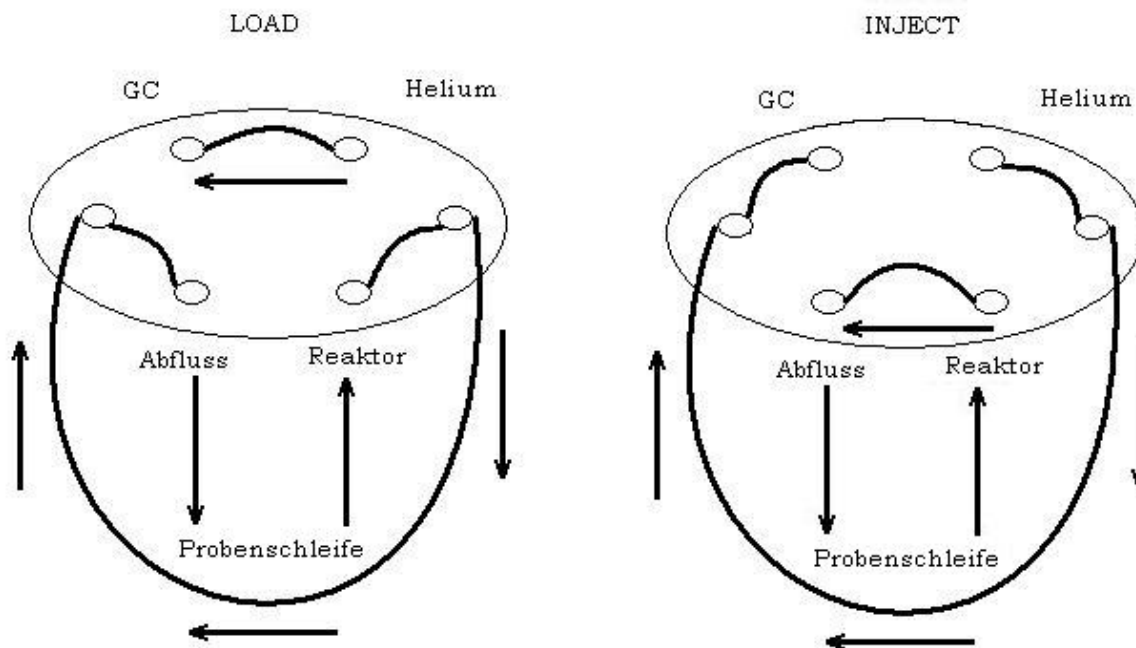


Abb. 14: Die zwei Positionen des Sechsweg-Ventils und Auswirkungen auf den Gasweg

Bei der „Load“-Position wird die Probenschleife geladen. Hierbei läuft der Gasfluss aus dem Reaktor mit dem bereits umgesetzten TCE durch die Probenschleife und wird von hieraus weiter geleitet zum Abluftsystem. Die Probenschleife wird also kontinuierlich mit frischer Probe aus dem Reaktor durchspült. Dies lässt sich gut auf der Abb. 14 unter dem Punkt „Load“ erkennen. Weiters kann man hier noch sehen, dass, während die Probenschleife durchspült wird, es einen zweiten Kreislauf gibt, indem eine externe Heliumversorgung direkt in den Gaschromatographen (GC) fließt. Dies ist nötig, da der Gaschromatograph ebenfalls ein Laufmittel benötigt, doch auf den GC möchte ich erst in einem späteren Kapitel genauer kommen.

Wenn man den Schalter des Sechsweg-Ventils nun auf „Inject“ stellt, dann dreht sich das Ventil, und es entsteht eine Verbindung der externen Heliumversorgung mit der Probenschleife zum Gaschromatographen. Dieses Verschieben geschieht so schnell, dass die Probenschleife mit einer aktuellen Probe des Reaktors gefüllt ist. Das Helium strömt durch die Schleife und befördert die Probe in den Gaschromatographen, der daraufhin eine Auftrennung und quantitative Detektion der Edukte und Produkte der Reaktion durchführt. Wie bei der „Load“-Stellung entsteht auch hier wiederum ein zweiter Kreislauf, doch diesmal zwischen Reaktor und Abluftsystem. Die Gasphase aus dem Reaktor wird direkt in das Reinigungssystem geleitet.

Anschließend sollte man den Schalter wieder auf „Load“-Position bringen.

1.5. **Bubblemeter**



Abb. 15: Bubblemeter des Kinetikstandes im IMC mit Voluminamarkierungen und Leitungen

Da im Laufe der Messreihen immer wieder einmal etwas eingebaut, ausgebaut oder ersetzt werden muss, können Lecks entstehen aus denen das Gas austritt. Deshalb wird die Dichtheit des Systems mit dem Bubblemeter und Seifenlauge kontrolliert und zwar durch Kontrolle des Gesamtflusses.

Es handelt sich hierbei um ein Glasgefäß, das mit Markierungen in den verschiedensten Abständen versehen ist. Diese entsprechen genau bekannten Volumina. Gemessen wird in diesem Bubblemeter die Aufstiegsgeschwindigkeit der Seifenblasen im Gefäß (Abb.15). Unten in einem kleinen Beutel befindet sich eine Seifenlauge, wenn man nun diesen drückt, steigen Seifenblasen auf und werden von dem durchströmenden Gas aus dem Kinetikstand hinaufgedrückt. Nun sucht man sich einen geeigneten Abstand z.B. erste bis zweite Markierung, der 9 ml entspricht, und beginnt mit einer Stoppuhr zu messen, wenn die Seifenblase die erste Markierung passiert. Gestoppt wird die Uhr wieder, wenn die Seifenblase die zweite Markierung passiert hat. Diese gemessene Zeit dient zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Seifenblase bei geschlossenem/dichtem

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

System, und daraus kann der Gasvolumenstrom berechnet und mit dem Sollwert verglichen werden. Damit können Lecks und Undichtigkeiten im System ausgeschlossen werden.

Wenn bei der Richtlinienmessung selbst kein Druck in den Schläuchen aufgebaut wird, das heißt, dass irgendwo Gas austritt, dann kann dies mit Hilfe einer Laugenlösung und einer Pipette ermittelt werden. Dies ist eine lange Prozedur, da alle Ventile und Verbindungen des Standes mit dieser Lauge beträufelt werden müssen. Wenn Gas austritt, bilden sich an dieser Stelle Blasen. Dann muss man die Verbindungen ersetzen, verkleben oder abdichten.

1.6. Abluftreinigungssystem

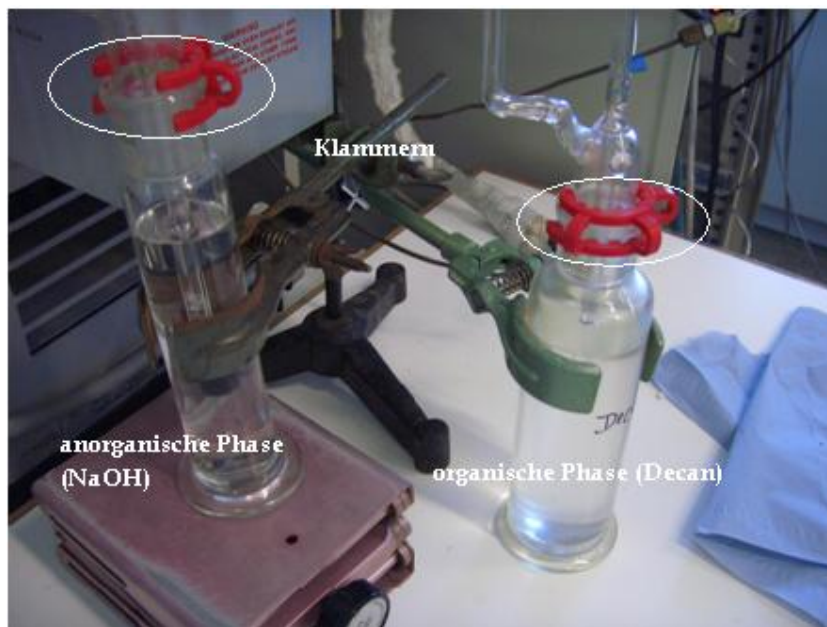


Abb. 16: organische Phase und anorganische Phase des Reinigungssystem im IMC; links: Schema des Gaswegs

Da bei unserer Reaktion giftige und umweltschädliche Gase in die Luft gelangen würden, wenn man diese einfach so in den Abzugsschacht lässt, schließen wir vor dem Abzugsschacht noch ein Reinigungssystem an, das einerseits das Edukt TCE herausfiltert und andererseits das Produkt Salzsäure neutralisiert. Wie wir in Abb. 16 sehen, handelt es sich hierfür um Glasflaschen, befüllt mit zwei verschiedene Phasen: eine organische Phase, wir nahmen hierfür Decan, die zum Auswaschen des TCEs dient, und eine anorganische, hierfür nahmen wir Natronlauge, die die Säure neutralisiert. Die Natronlauge musste jeden Tag gewechselt werden, die notwendige

Menge hatten wir aus unseren Berechnungen entnommen, siehe Punkt III. Mathematische Berechnungen, 4. NaOH-Berechnungen.

Damit man die zwei Stoffe aus dem Gasgemisch herauswaschen kann, muss man diese mit der Phase in intensiven Kontakt bringen. Am besten geht dies, indem die Phase von dem Gas über eine Fritte durchspült wird, das Gas steigt auf und gelangt durch den Kolben wieder in den Kreislauf und zur zweiten Waschflüssigkeit, die ebenfalls durchspült wird. Dasselbe Prinzip fanden wir bereits vorher beim Sättiger.

2. CHROMATOGRAPHIE und im Speziellen die Gaschromatographie

2.1. Allgemein

Chromatographische Methoden, darunter die Gaschromatographie (GC), die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und die Dünnschichtchromatographie (DC), sind die heutzutage wichtigsten Methoden zur Trennung von verschiedensten Mischungen. Ihre Trennungswirkung beruht auf einem dynamischen Gleichgewicht der einzelnen Komponenten der mobilen Phase (gasförmig, flüssig) mit der stationären Phase (Feststoff oder Flüssigkeit in/auf festem Träger). Im Allgemeinen bewegt sich die mobile Phase über die stationäre Phase und ermöglicht so die Auftrennung. Die am Anfang erwähnten Methoden werden je nach Art der Phasensysteme eingeteilt. Die Gaschromatographie wird entweder in Form einer Gasadsorptionschromatographie bei gasförmigen und festen Phasensystemen verwendet, oder als Gasverteilungschromatographie bei gasförmigen und flüssigen Systemen.

Für unsere kinetischen Messungen setzen wir die Gasadsorptionschromatographie zur quantitativen Bestimmung der gebildeten Produkte ein. Dazu ist der Gaschromatograph direkt über das 6-Weg-Ventil mit dem Kinetikstand verbunden. ^[9]

2.2. Quantitative Analyse

Wenn die Probe bei der Injektion aus der Probenschleife des 6-Weg-Ventils in den Gaschromatographen gelangt, dann haben wir so das gesamte Komponentengemisch innerhalb eines sehr kleinen Zeitintervalls Δt , bei meinen Messungen 10 Sekunden, in die Trennsäule injiziert. Die einzelnen Komponenten trennen sich gemäß ihrer Wechselwirkung zwischen stationärer und mobiler Phase auf. Anschließend können die Konzentrationen der einzelnen Komponenten im chromatographischen System mittels

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Detektor am Ende des Trennsystems als Funktion der Zeit registriert werden. Die zeitliche Verteilungsfunktion $c_i(t)$ einer Komponente wird am Ende der Säule als Gauß-Funktion angezeigt.

Die zugehörige Formel lautet dann:

$$f(t)_L = (c_{i\max}^f)_L * e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t-t_{Ri}}{\sigma_{ti}} \right)^2}$$

Variable	Bedeutung
L	Länge der Säule
$(c_{i\max}^f)_L$	Konzentrationsmaximum der Verteilungsfunktion am Ende der Säule
t_{Ri}	Retentionszeit, mittlere Verweilzeit der Komponente i im chromato. System
σ_{Ri}	½ Abstand der Wendepunkte der Gauß'schen Verteilungsfunktion der Komponente i, Standardabweichung

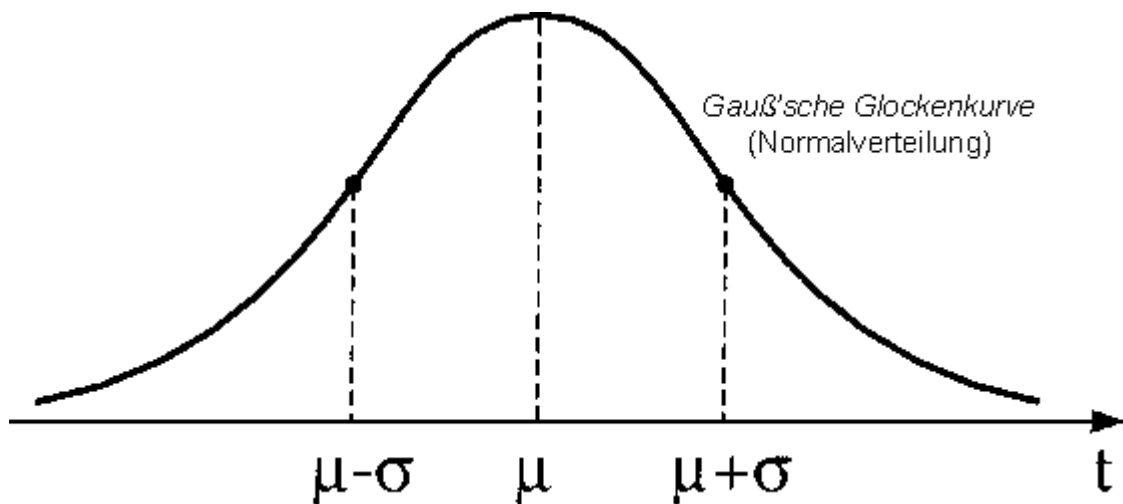


Abb. 17: Gauß'sche Funktion

Durch ein Rechenprogramm können wir dann die Fläche unter den zuvor eruierten Peaks feststellen. Diese Fläche ist proportional zur Konzentration der jeweiligen Komponente. Durch die Kalibrierung des Gaschromatographen, die in einem eigenen Punkt im Kapitel III. MATHEMATISCHE BRECHNUNGEN erläutert wird, können wir die Menge der jeweiligen Komponente berechnen und erhalten daraus unsere quantitative Information.

2.3. Gaschromatographie (GC)

Der bei meinen Messungen verwendete Gaschromatograph war mit einem Flammenionisationsdetektor und einer PLOT-Säule ausgestattet, und die Proben gelangen mittels Schleifeninjektion in die Trennsäule.

Der Anwendungsbereich der Gaschromatographie erstreckt sich über alle Stoffe, die bis ca. 450°C unzersetzt verdampfen. Vor allem bei organischen Verbindungen kann die Anwendbarkeit aufgrund der zum Teil geringen Temperaturstabilität begrenzt sein. Manchmal kann man sich auch mit Derivatisierungsreaktionen helfen, um manche Substanzen verdampfen zu können, z.B. Steroide.

Die Selektivität eines solchen Trennvorgangs ist abhängig von der stationären Phase, da die mobile Phase immer aus einem inerten Gas besteht eine bei unserer Messung aus Helium.

Allgemein kann man sagen, dass ein Gaschromatograph aus einem Gasversorgungsteil, einem Probeneinlasssystem, einer heizbaren Trennsäule und einem Detektionssystem besteht. Diese Teile möchte ich nun in den folgenden Kapiteln näher erläutern. ^[9]

2.3.1. Gasversorgung

Als Trägergas fungieren Gase, die eine geringe Viskosität und, wenn es gefordert ist, auch eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Vertreter sind hierbei das bereits erwähnte Helium und weiters auch Wasserstoff und Stickstoff. Als Probeneinlasssystem haben wir bei unseren Messungen das 6-Weg-Ventil mit der Schleifeninjektion verwendet. Da unsere Produkte und Reaktanten bereits in der Gasphase vorliegen, mussten wir lediglich darauf achten, dass diese nicht kondensieren. Dazu wurden alle Transferleitungen und das Ventil beheizt. Bei zu großen Probenmengen erfolgt eine Überlastung der Säule, und man erhält eine verringerte Auflösung. Hier kann man sich mit Hilfe von Split-Einlasssystemen abhelfen.

Generell muss das Injektionssystem auf eine Temperatur eingestellt werden, die über dem Siedepunkt von schwerflüchtigen Komponenten in der Probe liegen. Bei Zimmertemperatur können gasförmige Stoffe mittels gasdichter Spritzen durch dasselbe System aufgebracht werden. ^[9]

2.3.2. Trennsäulen

Im Allgemeinen unterscheidet man zwei Säulenarten, die „gepackten“ Säulen und die Dünnschicht- oder Dünnschichtkapillarsäulen. Im Fachausdruck nennt man diese „packed“ und „open tubular“. Die gepackten Säulen unterteilt man in conventional und micropacked Säulen. Bei den OT-Säulen kann man WCOT (wall coated open tubular), SCOT (support coated open tubular) und PLOT (porous layer open tubular) Säulen unterscheiden. [9]

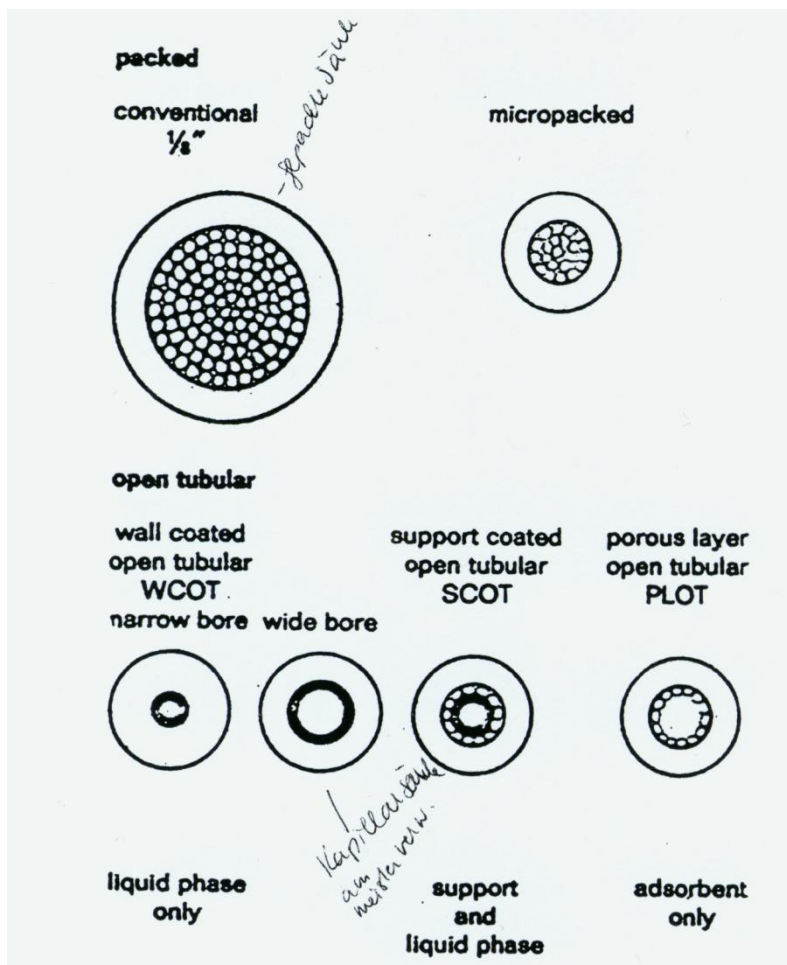


Abb. 18: Trennsäulenarten⁽⁹⁾

2.3.2.1. Dünnschichtkapillarsäulen

Ich möchte jetzt speziell auf die Dünnschichtkapillarsäulen eingehen, da gepackte Säulen vor allem für Flüssigkeitschromatographie eingesetzt werden.

Die stationäre Phase befindet sich bei den Dünnschichtkapillarsäulen in einer dünnen Schicht an der Innenwand der Kapillare. Da die Strömungsgeschwindigkeit geringer ist als bei den gepackten Säulen, kommt es zu einer enormen Steigerung der Anzahl an

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Trennstufen, was uns eine bessere Trennleistung ermöglicht. Jedoch sind Kapillarsäulen nicht so belastbar wie gepackte Säulen.

WCOT-Säulen besitzen lediglich eine mit stationärer Flüssigkeit überzogene Oberfläche. Die SCOT und PLOT-Säulen weisen hingegen einen porösen Innenraum auf, der zu einer enormen Oberflächenvergrößerung führt. Die Belastbarkeit der Säulen wird dadurch erhöht, allerdings ist die Trennleistung geringer. ^[9]

2.3.3. Detektoren

Beim Gaschromatographen erfolgt der Nachweis der einzelnen getrennten Komponenten am Säulende und zwar mit Hilfe eines Detektors, der je nach Anwendungsbereich und Komponenten von verschiedener Bauart sein kann. Einige Beispiele sind z.B. Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Elektroneneinfangdetektor oder auch der Flammenionisationsdetektor. Mit dem Flammenionisationsdetektor möchte ich mich genauer befassen, da dieser in meinem GC verwendet wurde.

2.3.3.1. Flammenionisationsdetektor (FID)

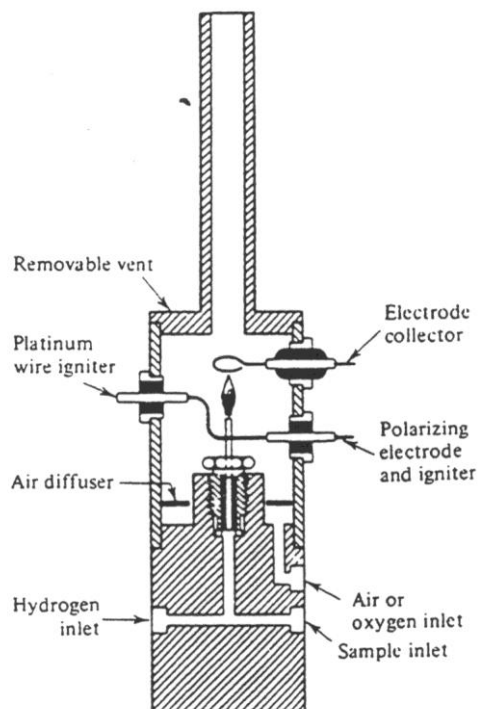


Abb. 19: Aufbau eines FID ⁽⁹⁾

Das von der Säule eluierte Gas wird in die H₂-Flamme geleitet, die im Luftüberschuss in einem elektrischen Feld brennt.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Die Funktionsweise beruht darauf, dass freie Elektronen und Ionenbruchstücke beim Verbrennen von organischen Komponenten im Trägergas entstehen. Die freien Elektronen und Ionenbruchstücke werden dann an der Anode des Detektors eingesammelt und verursachen einen massenstrom-abhängigen elektrischen Strom.

Wie bereits erwähnt, spricht der FID nur auf oxidierenden Komponenten an. Carboxylgruppen (COOH), Wasser (H₂O), Kohlendioxid (CO₂) und viele weitere Verbindungen werden nicht vom Detektor erfasst. Dafür ist die Empfindlichkeit des Detektors für so genannte oxidierbare Verbindungen, Kohlenstoffverbindungen (C-Verbindungen) sehr hoch.

Man könnte den Detektor auch noch elementspezifisch modifizieren, in dem man eine Salzperle in die H₂-Flamme einfügt. Dies ist für uns jedoch nicht relevant.^[9]

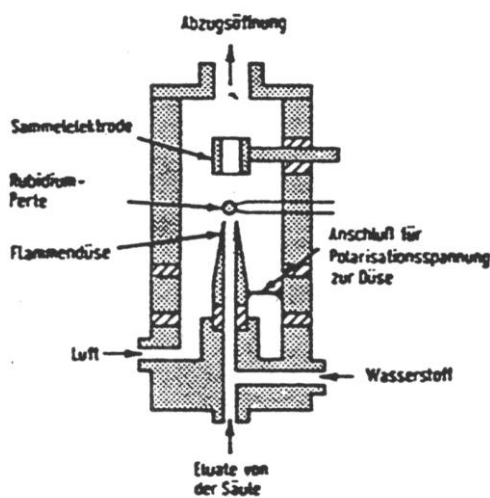


Abb. 20: Mit Rubidium-Perle modifizierter FID^[9]

3. Infrarot-Spektrometrie

3.1. Allgemein

Bei einer Infrarot(IR)-Spektrometrie werden die Molekülrotationen und die Schwingungen der Atome im Molekül angeregt. Daher spricht man auch von einem Rotations-Schwingungsspektrum. Da hierbei innerhalb des Moleküls die an einer Bindung beteiligten Atome Schwingungen ausführen.

Der dafür verwendete IR-Bereich liegt ca. bei einer Wellenlänge von 1- 1000µm. Zur besseren Darstellung wird der Bereich in der Einheit cm⁻¹ dargestellt. Also liegt die

Wellenzahlen zwischen $10 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei unterscheidet man wiederum in ein „normales“ IR, dessen Wellenzahlen zwischen $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ liegen und der qualitativen und quantitativen Informationssuche über funktionellen Gruppen und Molekülstrukturen dient. Außerdem existiert noch ein feines IR. Hier liegen die Wellenzahlen zwischen $650-10 \text{ cm}^{-1}$ und dient der Beobachtung von Rotations- und Schwingungsübergängen von kristallinen Substanzen.

3.2. Voraussetzung für die IR-Strahlung

Die zwei wichtigsten Voraussetzungen sind die Resonanzbedingung und die Änderung des Dipolmoments.

Die Formel für die Resonanzbedingung lautet

$$h\nu = \Delta E_{(\Delta\nu, \Delta r)}$$

h ... Planksches Wirkungsgrad

und lässt sich darauf zurückführen, dass sich die Moleküle im Schwingungsgrundzustand ($\Delta\nu$) befinden und die Rotationen (Δr) bereits angeregt sind.

Das Dipolmoment des Moleküls muss sich während der Schwingung ändern, dies nennt man dann die Infrarot-aktive Schwingung.

Die Formel lautet:

$$\mu = q * r$$

Hierbei steht μ für das Dipolmoment, q für die Ladung [C] und r für den Abstand zwischen den Ladungen des Dipols [m].

Bei symmetrischen Molekülen z.B. CO_2 gibt es sowohl Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment ändert, diese sind dann aktiv, als auch Schwingungen ohne eine Veränderung des Dipolmoments. Ausgegangen wird hierbei von einem statischen Molekül ($\nu=0, \mu=0$). Danach unterscheidet man in

- Symmetrische Schwingung; Hierbei beträgt $\nu = 1$, die Änderung des Dipolmoments entspricht aber ebenfalls 0. Es liegt eine IR-inaktive Schwingung vor (Abb. 21,2)

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

- Asymmetrische Schwingung; hierbei beträgt ν wiederum 1, die Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu$ weist jedoch einen Wert über 0 auf. Es liegt eine IR-aktive Schwingung vor. (Abb. 21,3) ^[10]

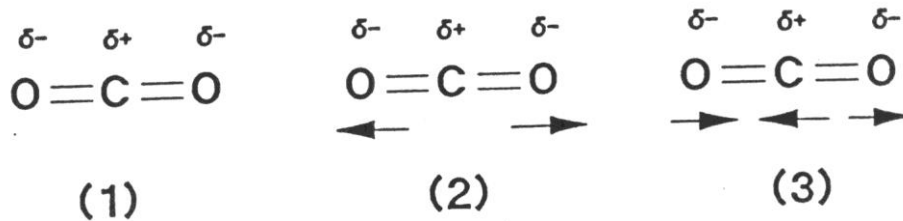


Abb. 21: Molekül ohne Schwingung und in symmetrischer (2) und asymmetrischer (3) Schwingung ⁽¹⁰⁾

3.3. Schwingungsarten

Man unterscheidet in 2 verschiedene intermolekulare Schwingungsarten

- Valenzschwingungen; hierbei handelt es sich um Änderungen der Bindungsabstände in einem Atom. Dieser können symmetrisch oder asymmetrisch erfolgen.
- Deformationsschwingungen; hierbei findet eine Änderung des Bindungswinkels statt. Dieses können mittels vier verschiedenen Schwingungen geschehen, nämlich Spreiz-, Pendel-, Kipp- oder Torsionsschwingung.

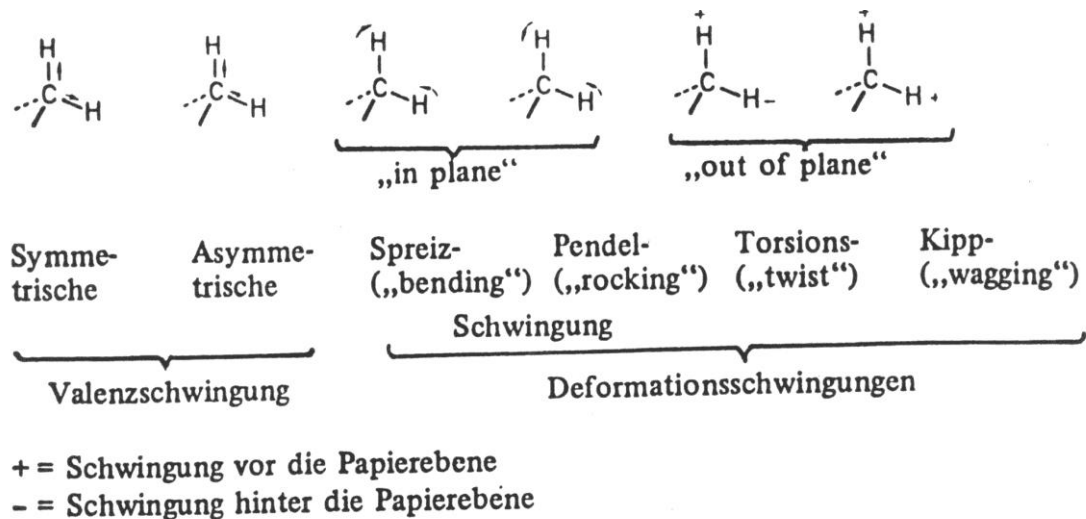


Abb. 22: Schwingungsarten der Valenz- und Deformationsschwingungen ⁽¹⁰⁾

Weiters gibt es auch noch Schwingungen von ganzen Gruppen oder Molekülen.

- Lokalisierte Schwingung, so bezeichnet man Valenzschwingungen ganzer Gruppen z.B. einer Methylgruppe oder einer Carboxylgruppe.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

- Molekülschwingungen, bezeichnet z.B. die spezielle Ring-Deformationsschwingung bei Benzol. ^[10]

3.4. Zahl der Schwingungen

Zur Vereinheitlichung nehmen wir ein Molekül mit 3 Atomen und leiten ihre Normalschwingungen her.

3.4.1. Theoretisch

Für eine theoretische Herleitung benötigt man nur zwei Angaben, die Anzahl der Atome und die Struktur des Moleküls. Wir gehen von 3 Atomen aus.

- Lineares Molekül; dieses besitzt bei 3 Atomen immer 4 Schwingungsübergänge z.B. HCN
- Nicht-lineares Molekül; dieses besitzt bei 3 Atomen immer 2 Übergänge z.B. H₂O

3.4.2. Praktisch

In der Praxis ist dies nicht so leicht zu berechnen, da es durch die verschiedensten Besonderheiten zu Verlusten oder Zunahme von Banden führt.

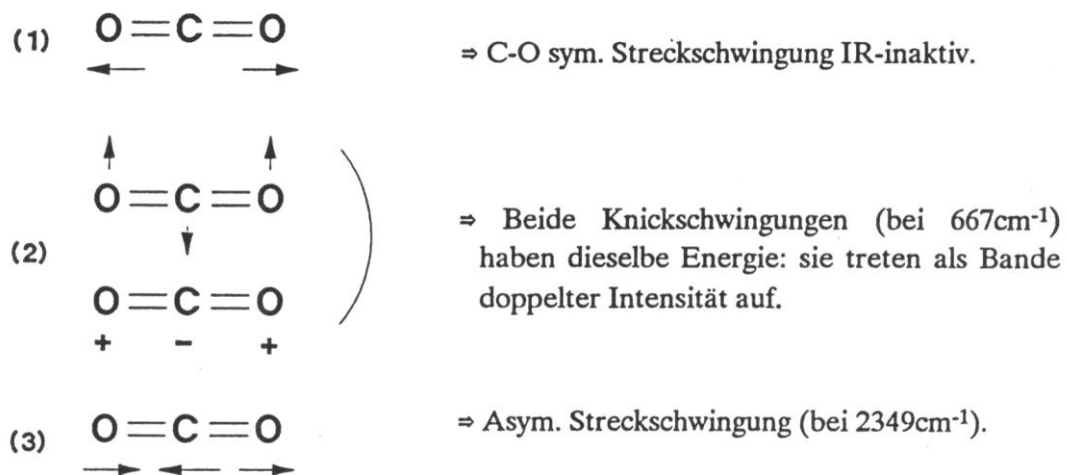


Abb. 23: Verschiedenen Arten des Verlusts von Banden ⁽¹⁰⁾

3.4.2.1. Kombinationsschwingung

Darunter versteht man die gleichzeitige Anregung zweier Schwingungen durch ein einziges einfallendes Photon. Die beiden Schwingungen werden gekoppelt und bilden eine zusätzliche Bande mit neuer Frequenz.

3.4.2.2. IR-inaktive Schwingung

Hierbei sind z.B. die symmetrischen Schwingungen enthalten, bei denen keine Änderung des Dipolmoments vorliegt und damit irrelevant für die IR-Spektrometrie werden. Es kommt zum Verlust von Banden.

3.4.2.3. Entartungen

Hierbei handelt es sich um verschiedene Schwingungen mit der gleichen Energie, der gleichen Frequenz. Rein optisch sind die beiden ident. Auch hier kommt es zu einer Verringerung der Banden.

Am Beispiel von CO_2 lässt sich erkennen, dass es theoretisch 4 verschiedenen Banden aufweist, rein praktisch sind es lediglich 2 Banden, da die Knickschwingungen ident und die symmetrische Streckschwingung IR-inaktiv ist (Abb. 23).^[10]

3.5. Gruppenfrequenzen

Gruppenfrequenz bezeichnet die Frequenz der Normalschwingung einer funktionellen Gruppe z.B. C=O, C-H. Eine funktionelle Gruppe gibt die chemischen Eigenschaften eines Moleküls an. Sehr allgemein kann man die funktionelle Gruppe als eigenständigen Teil vom Restmolekül sehen. Daher kommt es zu lokalisierten Schwingungen. Die Frequenz dieser Schwingungen hängt nun aber von der Masse aller Atome ab und von deren Bindungsstärke. Jede Bindung hat eine charakteristische Bindungsstärke und damit auch verschiedenen Adsorptionsfrequenzen. Man kann also zwei verschiedene analytische Informationen erhalten nämlich die verschiedenen Atome und verschiedenen Bindungsstärken der funktionellen Gruppen

Man kann jedoch nicht eine einzelne funktionelle Gruppe betrachten, sondern immer nur das Gesamtmolekül. Die Adsorptionsbanden der Gruppen werden nämlich auch durch das Gesamtmolekül beeinflusst. Ebenfalls wird die Gruppenfrequenz bzw. die Bandenform von dem Aggregatzustand beeinflusst (Abb. 24).

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

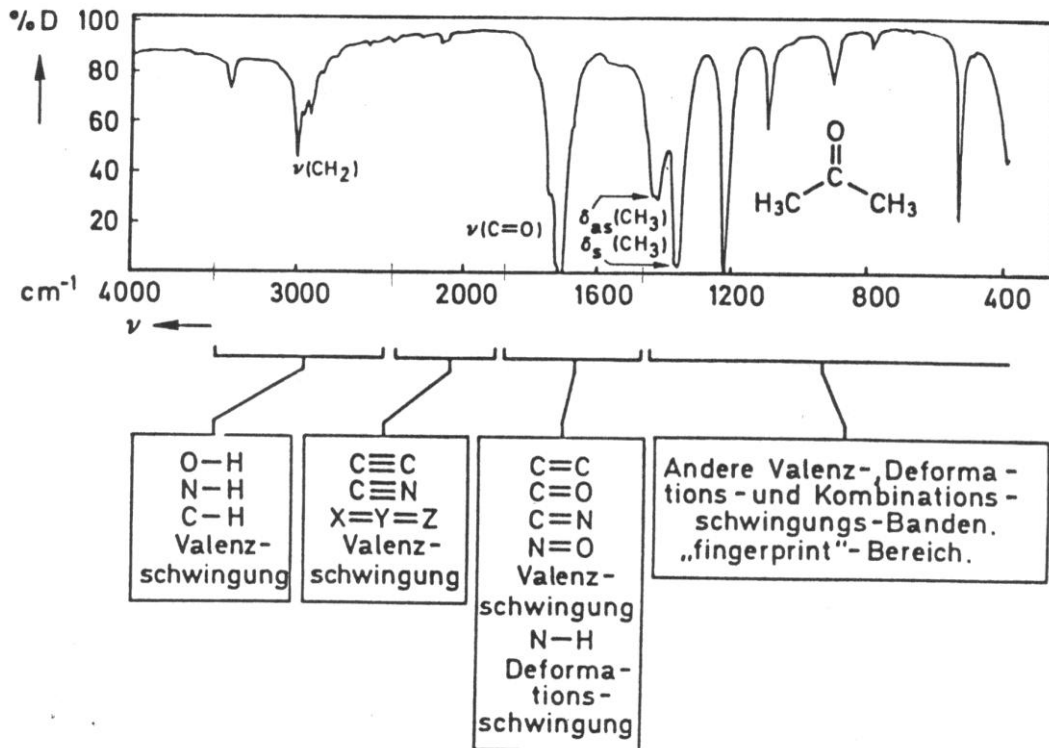


Abb. 24: charakteristische Gruppenfrequenzen in einem IR-Spektrum ⁽¹⁰⁾

Die charakteristische Gruppenfrequenz ist das wichtigste Identifizierungsmerkmal der funktionellen Gruppe und deren Bindung im Gesamtmolekül. Dafür gibt es viele angelegte Tabellen z.B. Colthup-Tabelle und Spektrendateien zur Auswertung der vorliegenden Frequenzen.

Schwingung	Ungefähre Frequenz (cm ⁻¹)	Bemerkungen
C-H - Streckschw.	3000	
O-H - Streckschw.	3400	sehr breite Bande
C=O - Streckschw.	1700	
X-H - Knickschw.	1300 - 1500	X = O, C, H
C=C - Streckschw.	1600	
C≡C - Streckschw.	2200	
N-H - Deformationsschw.	1500 - 1650	
Aromat. Ringschw.	700 - 850	Doppelbande (→ o, m, p - Substitution)

Abb. 25: Tabelle der wichtigsten Gruppenfrequenzen ⁽¹⁰⁾

4. IR-Gerät

Im speziellen möchte ich hierbei das Fourier-Transformations-Infrarot-Gerät beschreiben, da wir dasselbe in unseren Messungen verwendeten.

4.1. Fourier-Transformations-Infrarot-Gerät (FT-IR)

4.1.1. Prinzip

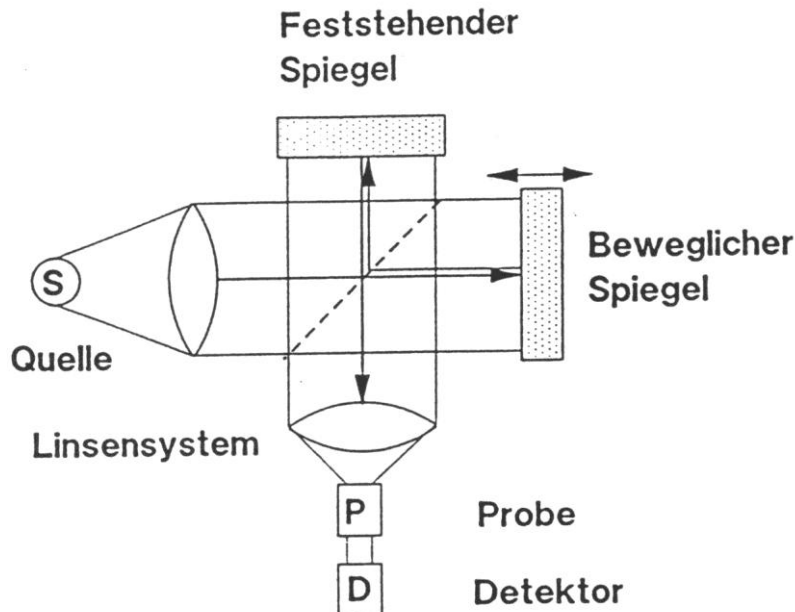


Abb. 26: Aufbau eines FT-IR

Der FT besteht aus zwei Spiegeln, einer fest und der andere beweglich, einer Lichtquelle und einem Strahlenteiler, der durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet wird (Abb. 26).

Der aus der Lichtquelle kommende Strahl fällt auf den Strahlenteiler und wird geteilt. Ein Teil fliegt auf den festsitzenden Spiegel und der andere Teil fliegt auf den beweglichen Spiegel. Die beiden Strahlen werden an den Spiegeln reflektiert und werden am Strahlenteiler wieder zusammengefügt. Dort weisen die beiden je nach Gangunterschied, der von der Position des Spiegels und der Wellenlänge abhängig ist, ein so genanntes Interferenzmuster auf. Hierbei spricht man auch vom Fourier-transformierten Strahl. Dieser Strahl wird dann durch die Probe geworfen und daraus entsteht das Fourier-transformierte Adsorptionsspektrum. Dieses Spektrum wird dann mittels Fourier-Rücktransformation in ein gebräuchliches Spektrum (Absorbanz/Wellenzahl) umgewandelt. ^[10]

4.1.2. Grundlage

Bei dem Treffen der beiden Teilchenstrahlen vom festen und beweglichen Spiegel können zwei verschiedenen Situationen eintreten, eine konstruktive und eine destruktive Interferenz. Die Art der Interferenz hängt von der Position des beweglichen Spiegels ab, da durch die andere Position die Intensität des ursprünglichen Strahls verändert wird.

4.1.2.1. Konstruktive Interferenz

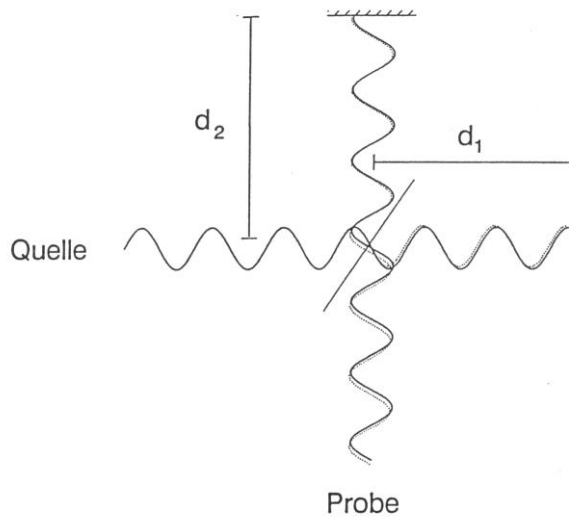


Abb. 27: Konstruktive Interferenz ⁽¹⁰⁾

Bei der konstruktiven Interferenz kommt es nach der Wiedervereinigung zu der ursprünglichen Welle, sie bleibt also erhalten. Dies liegt daran, dass die Interferenzbedingung beim beweglichen Spiegel

$$\Delta x = n \cdot \lambda$$

lautet. λ beschreibt die Wellenlänge. Die Formel weist darauf hin, dass die beiden Wellen ident sind.

4.1.2.2. Destruktive Interferenz

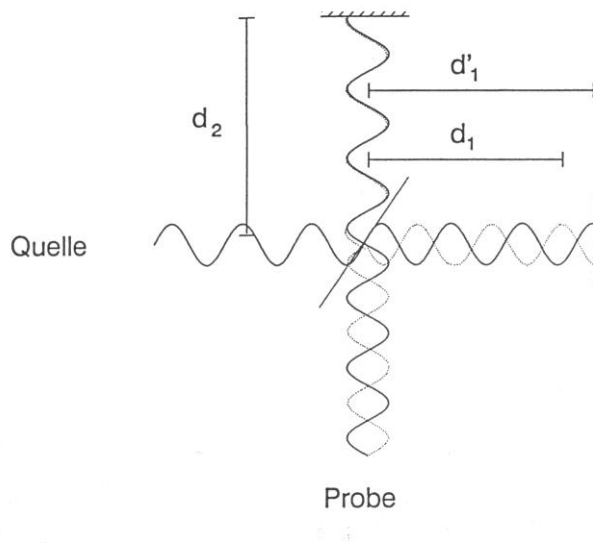


Abb. 28: Destruktive Interferenz

Bei einer destruktiven Interferenz wird der Abstand zwischen Strahlenteiler und Spiegel verändert, und zwar von d_1 auf d'_1 , wodurch sich die beiden Wellen bei der Wiedervereinigung gegenseitig auslöschen. Da bei der Überlagerung der beiden Wellen genau der Hochpunkt mit dem Tiefpunkt des anderen kongruiert und sich auslöschen. Dies liegt daran, dass die Interferenzbedingungen

$$\Delta x = n * \lambda/2$$

lautet. $\lambda/2$ beschreibt die Verschiebung der Wellenlänge um die Hälfte, was zu der Auslöschung führt.

Die FT-IR-Spektroskopie basiert auf der Adsorption bestimmter Wellenlängen. Durch diese Adsorption treten einige Wellenkomponenten im Spektrum des Strahls nicht mehr auf. ^[10]

4.1.3. Vorteile der FT-IR-Spektroskopie

Durch diese polychromatische Strahlung tritt eine höhere Empfindlichkeit, bei den Messungen auf. Denn durch diese Strahlung tritt immer die gesamte Intensität, also das gesamte IR-Spektrum eines Strahls, auf den Detektor.

Durch die fast gleichzeitig erfolgende Scannung des gesamten IR-Spektrums können Aufnahmezeiten von praktisch 0,5 - 1s durchgeführt werden. Dies ist interessant, da man so Peaks, die innerhalb weniger Sekunden aufeinander folgen, trotzdem charakteristisch zuordnen kann.

Durch zahlreiche Wiederholungen der Messung, die nicht lange Dauern, kommt es zu einem klareren Signal-Hintergrundverhältnis. Denn der Hintergrund ist nicht interessant, jedoch immer da durch verschiedene Gase in der Apparatur. Das Wissen über das Signal-Hintergrundverhältnisses durch solche Messreihen hat eine Verbesserung der Nachweisstärke zur Folge. ^[10]

4.1.4. Probenaufbereitung

Jede Probe muss verschieden aufbereitet werden. Da wir einen Feststoffkatalysator erzeugten und es für unseren IR so gefordert war, stellten wir einen Pressling her. Dafür nahmen wir eine kleine Probenmenge und pressten sie mit Hilfe einiger Werkzeuge und Geräte zu einer kleinen Scheibe (\varnothing 0,5 cm). Je dünner die Scheibe ist, desto bessere Ergebnisse liefert die Messung, es dürfen aber keine Risse auftreten.

Anschließend wird der Probenpressling dann in die Apparatur eingebaut und wie im GC einmal reduziert, damit etwaige Verunreinigungen auf der Probe verschwinden. Dann wird der Pressling mit verschiedenen Gasen umspült. Bei uns zuerst ein CO-Heliumgemisch, dies diente dazu, dass das CO auf der Probe adsorbiert und wir durch deren Gruppenfrequenz die möglichen aktiven Zentren verhältnismäßig ermitteln können. Darauf folgt dann eine reine Heliumspülung, die alle CO-Moleküle in der Luft und nicht festgebundenen Moleküle von der Probe wegspült und somit die reinen Banden zum Vorschein bringt. Während beiden Spülungen werden Messreihen durchgeführt. ^[8]

4.2. Einsatz der IR-Spektrometrie

Die IR-Spektrometrie dient den verschiedensten Analysen. Da sie sehr vielseitig eingesetzt werden kann, können damit Struktur -, quantitative, qualitative – und Oberflächenanalysen durchgeführt werden.

4.2.1. Strukturanalyse

Bei der Struktur Analyse werden üblicherweise Reinstoffe charakterisiert, es können jedoch auch unbekannte Stoffe charakterisiert bzw. zugewiesen werden, dafür sind jedoch einige Vorkenntnisse über physikalischer und chemischer Eigenschaften des Stoffes wichtig und genaue Bandenanalysen mit Hilfe von Tabellen und Spektroskopiedateien.

4.2.2. Qualitative Analyse

Bei der Qualitativen Analyse werden Reinstoffe bzw. aufgetrennet Substanzgemische mittels ihrer charakteristischen IR-Spektren miteinander verglichen, um daraus die Mengen bzw. Mengenunterschiede zu ermitteln. Der Vorteil wenn man dies über den IR macht ist, dass man nur sehr geringe Mengen im μg -Bereich benötigt.

4.2.3. Quantitative Analyse

Wird vor allem zusammen mit Trennungsvorfahren, wie z.B. GC oder auch Dünnschichtchromatographie (DC). Ebenso wird die Quantitative Analyse mit dem IR bei Gasanalysen verwendet.

4.2.4. Oberflächen Analyse

Die Oberflächen Analyse wird vor allem mit dem FT-IR durchgeführt und war der Grund für meine IR-Messungen. Man beobachtet das Adsorptionsverhalten von organischen Molekülen auf Katalysatoren, in meinem Falle von CO auf Palladium, den aktiven Zentren.^[10]

III. MATHEMATISCHE BERECHNUNGEN ^[5]

1. Berechnungen für den modifizierten Bi-Pd/Al₂O₃ Katalysator

Das Ziel unserer Berechnungen ist es, uns über die einzuwiegenden Mengen des Palladium-Katalysators und des Bismuthsalzes im Klaren zu werden, um den modifizierten Bismuth-Katalysator herzustellen. Weiters erfolgen Berechnungen der genauen Mengenangaben von reinem Palladium in der Einwaage und daraus die Berechnung der erforderlichen Menge an Bismuth in mg und mol.

1.1. Vorüberlegung

Wie bereits erwähnt, entschlossen wir uns, den herkömmlichen industriellen Palladium Katalysator um Bismuth zu erweitern, da in zwei anderen Forschungsstudien dem Katalysator durch die Erweiterung um Bismuth, als Promotor, eine höhere Selektivität für die jeweilige Reaktion erreicht wurde. Weiters war ein Widerspruch in den beiden Studien erkennbar, da nämlich das Bismuth sich in der einen Arbeit bevorzugt auf die Terrassen und im anderen Fall auf die Ecken der Palladiumteilchen platzierte. Hier wollten wir ebenfalls untersuchen, wie sich das Bismuth in unserer Arbeit verhält.

Zu diesem Zweck modifizierten wir einen 2% Pd/Al₂O₃- Katalysator mit Bismuth in den Konzentrationen von 50%, 25%, 10% und 5% (Angabe in mol% bezogen auf Palladium = 100%), um den Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen auf die Reaktion untersuchen zu können.

1.2. Mathematische Herleitung

1.2.1. Palladiumeinwaage in mg und mol

Unser Ausgangspunkt ist der industrielle Palladium Katalysator, der auf einem Aluminiumoxid geträgert ist. Dieser Katalysator ist unser Bezugspunkt für alle neuen Bismuth-Palladium Katalysatoren. Wir nehmen eine bestimmte eingewogene Palladiummenge als 100% an, in unserem Fall waren das 60 mg.

Zuerst benötigen wir als Bezugspunkt die molare Masse des Palladiums, diese entnehme ich aus dem Periodensystem. Was uns interessiert ist jedoch die Stoffmenge in Mol der in mg eingewogenen Menge des Katalysators. Diese können wir leicht mit Hilfe einer Schlussrechnung ermitteln.

1.2.2. Bismuthkonzentrationen

Für die Synthese unseres Katalysators verwenden wir Bismuth(III) acetat, wobei es sich um ein Bismuth-Salz der Essigsäure handelt. Anhand der mol Pd in der eingewogenen Menge an Ausgangsmaterial (siehe 1.2.1) und dem gewünschten Bi:Pd-Verhältnis können wir uns die erforderlichen mol Bi und weiters die entsprechende Menge an Bismuthacetat (in mol und mg) berechnen. Dazu benötigen wir die Molmasse des Acetats.

Die berechnete Stoffmenge an Palladium in der Einwaage nehmen wir als 100% an. Im Bezug darauf stellen wir dann die Bismuth-Konzentrationen für 50%, 25%, 10% und 5% ein (Atom% bzw. Mol%), dann berechnen wir wieder anhand einer Schlussrechnung die benötigte Menge des Bismuth(III) acetats.

1.2.3. Reiner Bismuthkatalysator

Für einen Vergleich mit dem Palladium-Katalysator verwenden wir zusätzlich einen reinen Bismuth-Katalysator. Dafür benötigen wir ebenfalls Aluminiumoxid als Träger und wiederum 2% Bismuth(III)acetat. In weiterer Folge überlegen wir uns eine entsprechende Menge an Bismuth(III)acetat, um einen 2% Bi/Al₂O₃-Katalysator herzustellen.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Dafür nehmen wir eine beliebige eingewogene Menge Aluminiumoxid (bei uns 3 g), die wir dann als 100% annehmen und über eine Schlussrechnung eruieren wir die gewünschte Menge. Über eine weitere Schlussrechnung berechnen wir uns dann die Mol über die Molmasse.

1.3. Berechnungen

1.3.1. Palladiumeinwaage in mg und mol

Wie bei der Herleitung erwähnt, benötigen wir die molare Masse von Palladium, welches sich an 46. Stelle im Periodensystem befindet und zwar mit einer Massenzahl von 106,4 g. Das heißt, dass 1 mol Palladium 106400 mg Palladium entspricht. Uns interessiert aber die Stoffmenge in Mol der eingewogenen Menge von 60 mg Palladium, welche wir mit einer Schlussrechnung ermitteln.

$$1 \text{ mol} \dots 106400 \text{ mg}$$

$$x \text{ mol} \dots 60 \text{ mg}$$

$$x = \frac{60 * 1}{106400} = 0,00056391 \text{ mol}$$

Wenn wir also eine Ausgangsmenge von 60 mg Palladium vorliegen haben, entspricht dies 0,00564 mol Palladium.

1.3.2. Bismuthkonzentrationen

Zuerst berechnen wir die Masse des Acetats aus den Einzelkomponenten. Die Summenformel des Acetats lautet $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, daher kommt man auf 6 Kohlenstoffatome, 6 Sauerstoffatome, 9 Wasserstoffatome und 1 Bismuthatom.

Anzahl	Atom	Masse	Masse aller Teilchen
6	C	12,011	72,066
6	O	15,99	95,94
9	H	1,008	9,072
1	Bi	208,98	208,98
			386,058 g

Abb. 29: Tabelle zur Berechnung der Masse von Bismuth(III)acetat

Die Masse des Bismuth(III)acetats beträgt daher 386,058 g oder umgerechnet 386 058 mg.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Die 60 mg bzw. 0,00056391 mol Palladium der eingewogenen Menge entsprechen 100%. Da wir unsere Katalysatoren mit den Konzentrationen 50%, 25%, 10% und 5% Bismuth modifizieren wollen, müssen wir die Molmenge des Palladiums durch den jeweiligen Divisor dividieren. Die daraus erhaltene mol Bismuth werden dann über eine Schlussrechnung mit der Molmasse an Bismuth(III)acetat in die Gramm des einzuwiegenden Bismuth(III) acetats umgerechnet.

Konzentration	Divisor	Mol Bismuth	Menge Acetat (g)
50%	2	0,00028195	0,10885094
25%	4	0,00014098	0,05442547
10%	10	0,00005639	0,02177018
5%	20	0,00002819	0,01088509

Abb. 30: Tabelle zur Konzentrationsberechnung von Bismuth

Die Menge an Bismuth, die für die gewünschte Konzentration beigemischt werden muss, errechnet sich folgendermaßen:

$$1\text{mol} \dots 386,058\text{g}$$

$$\text{mol}_{(50,25,10,5\%)} \dots x\text{ g}$$

$$\frac{\text{mol}_{(50,25,10,5\%)} * 386,058\text{g}}{1} = x\text{ g}$$

Nun muss man die berechnete Menge Bismuthsalz nur noch einwiegen, in Wasser lösen und mittels Imprägnierung auf die eingewogene Menge des Pd/Al₂O₃-Katalysators aufbringen. Anschließend kalzinieren wir das Ganze und erhalten unseren modifizierten Bismuth-Katalysator.

1.3.3.Reiner Bismuthkatalysator

Als Startmenge nehmen wir eine eingewogene Menge Aluminiumoxid von 3 g, das entspricht 3000 mg. Diese werden dann als 100% angenommen und dienen als Bezugspunkt für den Bismuth-Katalysator (Bi/Al₂O₃) mit 2 wt. % Bismuth.

100% ... 3000 mg

2% ... x mg

$$\frac{2 * 3000}{100} = 60 \text{mg}$$

Bei einer eingewogenen Menge von 3 g Aluminiumoxid, benötigen wir eine Menge von 60 mg Bismuth(III)acetat um den gewünschten Bi/Al₂O₃-Katalysator zu erhalten.

Daraufhin nimmt man die Molmasse von Bismuth zur Hand und berechnet durch eine Schlussrechnung die Molmenge für 60 mg.

208,89 mg ... 1 mol

60 mg ... x mol

$$\frac{60 * 1}{208,89} = 0,000287109 \text{ mol}$$

Die Molmenge von 60 mg Bismuth beträgt 0,000287109 mol. Daraus können wir wieder die erforderliche Einwaage an Bi(III)acetat berechnen.

2. Kalibration des Gaschromatograph-Detektors

Um eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs nach dem Reaktorbett durchzuführen, wurde die Gasphase mittels Gaschromatographie analysiert, wobei ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt wurde. Die entsprechenden Peakflächen am Detektor mussten zuvor noch für jedes Produkt und Edukt für bekannte Gaszusammensetzungen kalibriert werden, um einen Zusammenhang zwischen Peakfläche und Molanteil in der Gasphase zu erhalten.

2.1. Mathematische Herleitung

Zur Beschreibung der Zusammensetzung eines Gasgemischs benötigt man folgende Größen:

- Molanteil bzw. Molbruch
- Volumanteil
- Partialdruck.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Diese Größen werden uns in den folgenden Herleitungen genauer erläutert, ausgehend von der Gaszusammensetzung in unsere Probenschleife des 6-Weg -Ventils. Der Gesamtfluss setzt sich aus den Flüssen sämtlicher Gase zusammen, die durch den MFC fließen. In unserem Fall sind dies jeweils eine Gasprobe und das inerte Gas (Helium).

$$\text{Gesamtfluss} = \frac{\text{ml}}{\text{min}} \text{Probe} + \frac{\text{ml}}{\text{min}} \text{Helium}$$

Mit Hilfe des Gesamtflusses und der jeweiligen Durchflussmenge der Probe können wir uns nun den Volumsanteil der jeweiligen Probe errechnen.

$$\text{Volumsanteil(Probe)} = \frac{\frac{\text{ml}}{\text{min}} \text{Probe}}{\text{Gesamtfluss}}$$

Nun fehlt uns nur noch der Partialdruck. Der Partialdruck ergibt sich aus den Größen des Molbruch und des Gesamtdrucks, wobei der Gesamtdruck in meinem Fall leicht herzuleiten ist, da er 1 bar beträgt. Ich arbeitete nämlich nicht in speziellen Druckluftkammern, sondern unter alltäglichen Bedingungen des Raumdrucks, der bei unserer Höhenlage ca. 1 bar beträgt. Diese Annahme ist für unsere Messung genau genug. Somit ist auch der Partialdruck gleich dem Molbruch und dem Volumsanteil.

$$\text{Partialdruck(Probe)} = \text{Molanteil} * \text{Gesamtdruck}(1\text{bar})$$

Der Vollständigkeit halber muss noch erwähnt werden, dass die Summe aller Partialdrücke wieder den Gesamtdruck ergeben sollte.

$$\sum \text{aller Partialdrücke} = \text{Gesamtdruck}(1\text{bar})$$

Aus diesen Formeln lässt sich dann ein Zusammenhang zwischen dem Partialdruck bzw. dem Molbruch unserer Probe und der Peakfläche aufstellen.

Die einzige Ausnahme ist die Berechnung des TCEs, da ich hier die Durchflussmenge nicht regeln kann. Die Durchflussregel hängt von der Temperatur des Sättigers ab. Da dies aber ein bereits umfassend erforschter Bereich ist, gibt es viele Tabellen in denen die Partialdrücke des TCEs für die verschiedensten Temperaturen bereits niedergeschrieben wurden. Da ich den Sättiger in dem Dewar-Gefäß, umgeben von

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

einer Eiswassermischung, lagere, ist der Sättiger, aufgrund der latenten Wärme, auf konstante 0°C gekühlt.

2.2. Ergebnisse

Die beobachteten Werte werden in eine Excel-Tabelle eingetragen, um die Kalibrationsgeraden einfach berechnen zu können.

2.2.1. Ergebnisse der Berechnungen für Ethan C₂H₆.

Ethan	Peakfläche	Molenbruch	Gasfluss	Volumensanteil	Partialdruck
1,25ml/min	51995,00	0,0244	51,25ml/min	0,0244	0,0244 bar
2,49ml/min	97309,75	0,0474	52,49ml/min	0,0474	0,0474 bar
4,97ml/min	180326,00	0,0904	54,97ml/min	0,0904	0,0904 bar
7,45ml/min	249218,00	0,1297	57,45ml/min	0,1297	0,1297 bar
9,92ml/min	304765,00	0,1656	59,92ml/min	0,1656	0,1656 bar

2.2.2. Ergebnisse der Berechnungen für Ethen C₂H₄.

Ethen	Peakfläche	Molenbruch	Gasfluss	Volumensanteil	Partialdruck
1,62ml/min	71761	0,0314	51,62ml/min	0,0314	0,0314 bar
3,11ml/min	145438	0,0586	53,11ml/min	0,0586	0,0586 bar
6,07ml/min	257769	0,1083	56,07ml/min	0,1083	0,1083 bar
9,03ml/min	353032	0,1530	59,03ml/min	0,1530	0,1530 bar
12,0ml/min	428065	0,1935	62,0ml/min	0,1935	0,1935 bar

2.2.3. Ergebnisse der Berechnungen für Trichlorethylen.

TCE	Peakfläche	Molenbruch	Gasfluss	Volumensanteil	Partialdruck
1,17ml/min	50380	0,0228	51,17ml/min	0,0228	0,0228 bar

2.3. Auswertung

Aus diesen Daten lassen sich nun die Zusammenhänge zwischen den beiden Größen, der Peakfläche und dem Molenbruch, festlegen.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

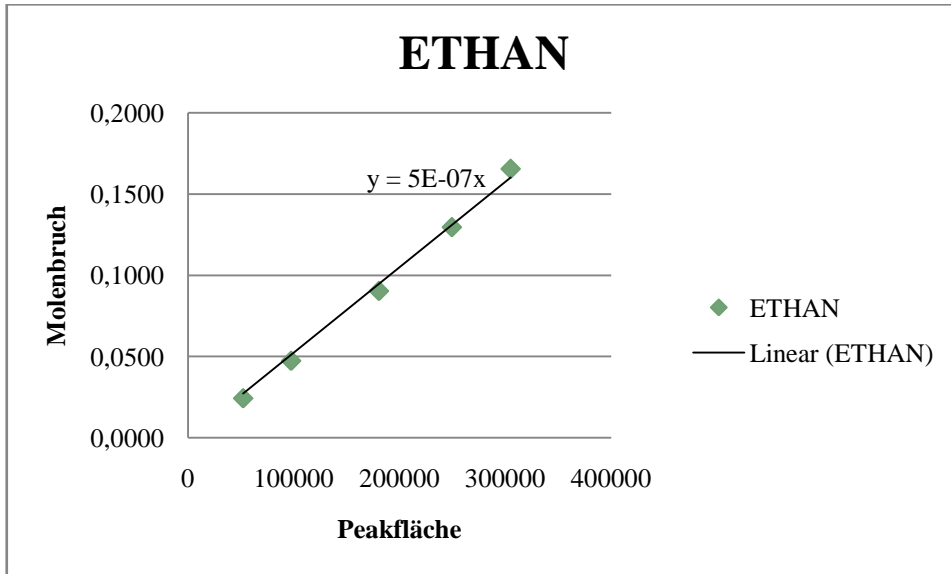


Abb. 31: Diagramm zur Kalibrationsgeraden von Ethan

Die Kalibrationsgerade für Ethan lautet:

$$y = 5,262 * 10^{-7} x$$

Diese Kalibrationsgerade benötigen wir im nächsten Schritt, um die relativen Korrekturfaktoren zu berechnen. Die Variable x entspricht der Peakfläche und y dem Molenbruch.

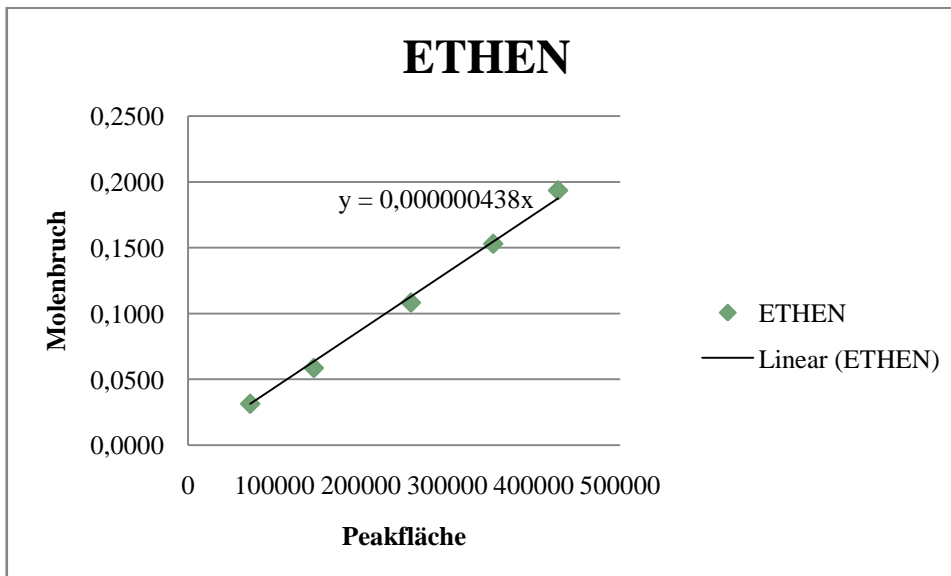


Abb. 32: Diagramm zur Kalibrationsgerade von Ethen

Die Kalibrationsgerade für Ethen lautet:

$$y = 4,381 * 10^{-7} x$$

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

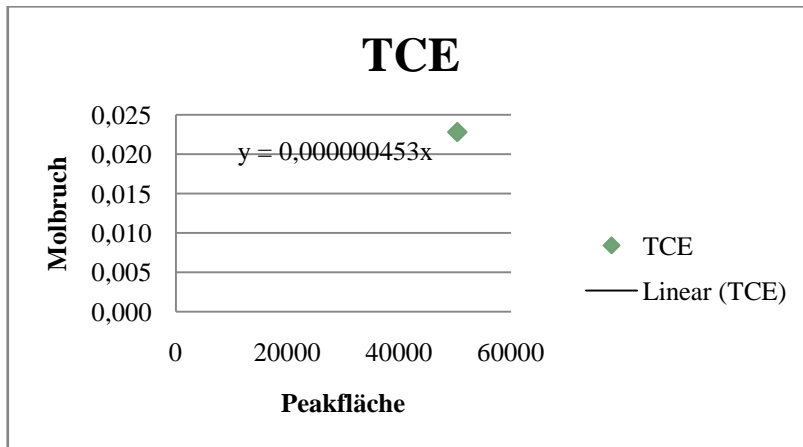


Abb. 33: Diagramm zur Kalibrationsgeraden von TCE

Wir haben bei der Berechnung der Kalibrationsgerade nur einen Messpunkt, doch können wir den Punkt durch den Schnittpunkt 0 laufen lassen. Somit erhalten wir als Kalibrationsgerade:

$$y = 4,525 \cdot 10^{-7} x$$

3. Messungsauswertung

Die Begriffe Aktivität, Selektivität, Stabilität, Conversion und auch die unwichtigeren Größen Yield, Rate, werden alle über die entsprechenden Molenbrüche oder direkt aus den Peakflächen unter Zuhilfenahme von Korrekturfaktoren berechnet. Hier werden wir uns beide Wege genauer ansehen.

3.1. Molenbruch

Für die Molbruchberechnung nehmen wir ein beliebiges Messergebnis als Beispiel.

Temperatur (°C)	100
Ethan Peak	1502
Ethen Peak	1243
Trichlorethylen Peak	28852

Abb. 34: Beispiel für eine Messung

Wir erhalten hier nun Peakflächen von 1502E für Ethan, 1243E für Ethen und 28852E für TCE. Mit Hilfe der jeweiligen Kalibrationsgeraden berechnen wir nun die tatsächlichen Mengen der einzelnen Stoffe (Verhältnis zwischen Peakfläche und Molenbruch). Diese Mengenergebnisse werden in weiterer Folge für den Vergleich der einzelnen Katalysatoren im Bezug auf Selektivität und Conversion verwendet.

3.1.1. Mathematische Herleitung

Allgemein formuliert beinhaltet die Conversion x alle Anteile der Reaktanten, die bei der Reaktion konsumiert wurden. Aus der Sicht des Molenbruchs bedeutet dies, dass man die Summe aller Molenbrüche der Produkte (in unserem Fall von Ethan und Ethen) durch die Summe aller Molenbrüche der an der Reaktion beteiligten Stoffe (in unserem Fall Trichlorethylen, Ethan und Ethen) dividieren muss.

$$Conversion = \frac{\sum \text{Molenbrüche(Produkte)}}{\sum \text{aller Molenbrüche(TCE, Ethan, Ethen)}}$$

Die Selektivität berechnet man, indem man die mol der gewünschten Probe im Produkt der Reaktion durch die Summe der mol aller Produkte dividiert. Das heißt, Selektivität beschreibt den Anteil des gewünschten Produkts an der Gesamtmenge aller gebildeten Produkte.

$$Selektivität(Ethen) = \frac{\text{Molbruch (Ethen)}}{\sum \text{Molbrüche der Produkte}}$$

3.1.2. Berechnung

Hierfür benötigen wir als aller erstes nun die Kalibrationsgeraden der jeweiligen Stoffe.

Ethan $y = 5,262 * 10^{-7} x$:

Ethen: $y = 4,381 * 10^{-7} x$

TCE: $y = 4,525 * 10^{-7} x$

Nun müssen wir die Peakflächenangaben aus der fiktiven Messung in diese Gleichungen einsetzen, und zwar, wie bereits erwähnt, anstelle der x die Peakflächen, da wir ja die Molenbrüche als Lösung bekommen wollen.

	Gerade	Peak	Molenbruch
Ethan	$y = 5,262 * 10^{-7} x$	1502	0,000790
Ethen	$y = 4,381 * 10^{-7} x$	1243	0,000545
TCE	$y = 4,525 * 10^{-7} x$	28852	0,013056

Abb. 35: Tabelle zur Molbruchberechnung

Aus diesen Werten folgt dann, dass

$$\text{Conversion} = \frac{0,001335}{0,014391}$$

$$\text{Conversion} = 0,0927 = 9,27\%$$

Es werden 9,28% des Eduktes zu unseren beiden Produkten Ethan und Ethen umgesetzt.

$$\text{Selektivität(Ethen)} = \frac{0,000545}{0,001335}$$

$$\text{Selektivität(Ethen)} = 0,4082 = 40,82\%$$

Die Selektivität zu Ethen über einen 25% BiO₃-Pd/Al₂O₃-Katalysator, beträgt 40,82%.

3.2. Relativer Korrekturfaktor

Doch muss hier angemerkt werden, dass solche Messungen immer in Messreihen durchgeführt werden. Daher müsste man solche Messungen für einen Katalysator schon bis zu sieben oder acht Mal durchführen, damit man sich nun das Umrechnen auf den Molenbruch sparen kann, kann man sich durch den sogenannten relativen Korrekturfaktor abhelfen.

3.2.1. Mathematische Herleitung

Zuerst nimmt man sich die berechneten Kalibrationsgeraden zur Hand und nimmt als Peakfläche einen fiktive Fläche her, die leicht zu handhaben ist z.B. 1000. Diese Peakfläche wendet man auf allen drei Gleichungen an. Da wir den Korrekturfaktor auf das TCE beziehen nehmen wir den Molenbruch von dem TCE als 1, entspricht 100%, an. Die aus der Berechnung mit der Peakfläche 1000 entstandenen Molenbrüche lassen wir nun alle im Verhältnis zum Molenbruch des TCEs stehen.

$$A_{\text{Ethen}} = \frac{\text{Molenbruch Ethen bei Peakfläche 1000}}{\text{Molenbruch TCE bei Peakfläche 1000}}$$

Die daraus entstandenen Ergebnisse sind unsere Korrekturfaktoren, die wir bei jeder späteren Kinetikmessung als Multiplikator für die gefundene Peakfläche herangezogen haben.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallischen Katalysatoren

Zur Berechnung der Conversion, der Selektivität können exakt die gleichen Formeln angewandt werden, die Molenbruch und Peakfläche im direkten Verhältnis zu einander stellen. Die Formel für die Conversion lautet dann

$$Conversion = \frac{\sum \text{aller korr. Peakflächen(Produkte)}}{\sum \text{aller korr. Peakflächen}}$$

Die Formel für die Selektivität des Katalysators lautet im Bezug auf den relativen Korrekturfaktor dann:

$$Selektivität(Ethen) = \frac{Peakfläche(Ethen)}{\sum Peakflächen \text{ der Produkte}}$$

3.2.2. Berechnung

Nun müssen wir zuerst unseren gemessenen Peakflächenwerte in die Geradengleichung einsetzen und um den Molenbruch zu erhalten.

	Gerade	Peak	Molenbruch
Ethan	$y = 5,262 * 10^{-7} x$	1000	0,0005262
Ethen	$y = 4,381 * 10^{-7} x$	1000	0,0004381
TCE	$y = 4,525 * 10^{-7} x$	1000	0,0004525

Abb.37: Tabelle zur Berechnung des relativen Korrekturfaktors

Dann nehmen wir den Molenbruch(TCE) 0,0004525 als 1 an und stellen die anderen beiden Komponenten in einem Verhältnis zum Molenbruch von TCE auf.

$$A_{Ethen} = \frac{0,0004381}{0,0004525} = 0,968177$$

$$A_{Ethan} = \frac{0,0005262}{0,0004525} = 1,16287$$

Wir erhalten daraus folgende relative Korrekturfaktoren

Ethan	1,1628
Ethen	0,9680
Trichlorethylen (TCE)	1,0000

Wenn wir jetzt wieder die Daten unserer Messung hernehmen, können wir folgende Rechnungen aufstellen.

korr. Peakflächen:	
Filename	
Ethan	1747
Ethen	1203
Trichlorethylen	28852

Diese korrigierten Peakflächen setzen wir nun in unsere Formeln für die Conversion und die Selektivität von Ethen ein.

$$Conversion = \frac{2950}{31799} = 0,0927 = 9,27\%$$

$$Selektivität(Ethen) = \frac{1203}{2950} = 0,4077 = 40,77\%$$

Das heißt also wir haben eine Conversion von 9,27% und eine Selektivität von Ethen um die 41,69%. Wenn wir diese Werte nun mit dem vorhergehenden Werten über den Molbruch berechnen, vergleichen, können wir erkennen, dass beide Ergebnisse in einem toleranten Schwankungsbereich liegen.

Für unsere Messungen reicht diese Genauigkeit aus. Aus diesen ganzen Messdaten erstellen wir nun eine Excel-Tabelle mit den dazugehörigen Verweisen, damit ist uns eine schnelle und fehlerfreie Auswertung gewährleistet.

4. NaOH-Berechnung

Wie bereits erwähnt, schließen wir an unseren Stand ein zusätzliches Reinigungssystem an, das uns hilft das nicht umgesetzte TCE und die Salzsäure aus der Abluft zu entfernen. Wir verwenden zum Auswaschen von TCE die organische Phase, Decan, und zum Neutralisieren der Salzsäure eine anorganische Phase, Natronlauge (NaOH). Doch wir müssen uns diese zuerst herstellen.

4.1. Vorüberlegung

Um die Natronlauge herzustellen, müssen wir uns folgende Schritte und Daten überlegen. Wie viel mol/min Feed laufen über den Reaktor und wie viel in der gesamten Versuchszeit?

Wie viel mol Cl^- wird pro min maximal produziert und in welchem Verhältnis stehen diese zu der Lauge?

Wie viel Liter NaOH benötigen wir um die maximale Menge HCl sicher zu neutralisieren?

4.2. Mathematische Herleitung

Für die erste Frage, wie viel mol TCE („feed“) pro Minute über den Reaktor strömen, verwenden wir die in der physikalischen Chemie allgemein bekannte ideale Gasgleichung

$$p * V = n * R * T$$

Ein wichtiger Schritt ist jetzt noch, dass man die Werte der idealen Gasgleichung in SI genormte Werte umwandelt. Das bedeutet, dass der Druck in Pascal statt Bar angegeben wird, die ml/min in m^3/min und die $^{\circ}\text{C}$ in K umgewandelt werden müssen.

Variable	Bedeutung
p	Partialdruck TCEs in mbar
V	Volumsstrom in ml/min
T	Sättigertemperatur in $^{\circ}\text{C}$
R	ideale Gaskonstante in $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Die ganze Gleichung wird nach n aufgelöst, da n die mol/min TCE, die über den Reaktor strömen, sind.

Wenn man die Struktur bzw. den Namen des Trichlorethylens betrachtet, dann erkennt man, dass sich in dieser Verbindung 3 Cl - Atome befinden. Daraus folgt, dass pro umgesetzte mol TCE 3 mol Cl^- gebildet werden.

$$n_{\text{Cl}^-} = 3n_{\text{TCE}}$$

Weiters wissen wir, dass für eine Neutralisation pro mol HCl ein mol NaOH nötig ist. Um aber wirklich sicher zu sein, dass auch alles neutralisiert werden kann, setzten wir einen kleinen Überschuss an NaOH ein.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

$$n_{HCl} = n_{NaOH}$$

$$n_{NaOH-üs} = 1,5n_{NaOH}$$

Daher kann man nun sagen, dass

$$n_{NaOH-üs} = 4,5n_{TCE}$$

Nun müssen wir uns aus dem feed, mol/min TCE, die Menge TCE ausrechnen die für die Messdauer der gesamten Messreihe über den Reaktor strömt. Dies kann man durch eine einfache Schlussrechnung ermitteln. Viel wichtiger ist aber der Zusammenhang unseres vorher aufgestellten Verhältnisses von $n_{NaOH-üs}$ zu n_{TCE} . Denn nun müssen wir nur noch das Ergebnis der Menge TCE um den Faktor 4,5 erweitern um die Menge an NaOH zu erhalten, die wir für die Neutralisation der HCl-Säure benötigen.

Da wir nun die mol NaOH-üs wissen und unsere gewünschte Konzentration der Natronlauge können wir wiederum durch eine Schlussrechnung, die von uns benötigte Menge an NaOH ermitteln.

4.3. Berechnung

Wir wollen Natronlauge mit der Konzentration von 0,6 mol/l produzieren. Zuerst müssen wir hierbei einige Größen in SI-genormte Werte umwandeln.

Variable	Bedeutung	Wert	SI-genormter Wert
p	Partialdruck TCEs	22,8mbar	2284 Pa (1bar =1*10 ⁻⁵ Pa)
V	Volumsstrom	50 ml/min	5*10 ⁻⁵ m ³ /min
T	Sättigertemperatur	0°C	273K
R	ideale Gaskonstante	8,314 Jk ⁻¹ mol ⁻¹	

Abb. 38: Wertetabelle für ideale Gasgleichung mit allen Werten

Anschließend wird die Formel der idealen Gasgleichung nach n umgeformt, da wir für unsere weiteren Berechnungen die Stoffmenge n (in mol/min) benötigen.

$$p * V = n * R * T$$

$$n = \frac{p * V}{R * T}$$

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

$$n = \frac{2284 * 5 * 10^{-5}}{8,314 * 273} = 0,0000503 = 5,03 * 10^{-5}$$

Nun müssen wir die maximale TCE Menge, die im Laufe eines Versuchstages über den Reaktor läuft, ermitteln. Als maximale Dauer eines Versuchsvorgangs an einem Tag nehmen wir eine Dauer von 300 min an, dies entspricht 5 Stunden. Durch eine Schlussrechnung kann man nun die Menge berechnen.

$$1 \text{ min} \quad 5,03 * 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\underline{300 \text{ min}} \quad \underline{x \text{ mol}}$$

$$300 \text{ min} \quad 1,51 * 10^{-2} \text{ mol}$$

Innerhalb einer Messreihe laufen also 0,01509 mol über den Reaktor, da wir nun wissen, dass es zur Neutralisation von HCl nun ebenso viel NaOH benötigt und wir zur Sicherheit noch einen kleinen Überschuss mit einberechneten, benötigen wir die 4,5-fache Menge an NaOH wie TCE innerhalb einer Messdauer über den Reaktor rennt. Wir benötigen also mindestens 0,067925 mol NaOH um die gesamte HCl zu neutralisieren.

Da wir unsere Natronlauge mit einer Konzentration von 0,6 mol/l produzierten, benötigen wir folgendes, über eine Schlussrechnung, berechnetes Volumen an NaOH:

$$0,6 \text{ mol} \quad 1 \text{ l}$$

$$\underline{0,0679 \text{ mol}} \quad \underline{x \text{ l}}$$

$$0,0679 \text{ mol} \quad 0,113 \text{ l}$$

Wir benötigen also ein Gefäß mit einem Mindestvolumen von 0,12 l, um die Salzsäure, die während der Reaktion von TCE und während einer Reaktionsdauer von 300 min maximal produziert wird, mit Hilfe von Natronlauge zu neutralisieren.

IV. ERGEBNISSE und INTERPREATION ^[8]

TABELLE mit allen MESSDATEN (siehe ANHANG)

1. Auswertung der katalytischen Messdaten

Die Katalysatoren wurden im Kinetikmessstand unter gleichen Reaktionsbedingungen hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften für die Umsetzung von Trichlorethen (TCE) zu Ethen und Ethan untersucht und miteinander verglichen. Anhand der gemessenen Daten kann man nun Interpretationen und Feststellungen treffen, die im folgenden Teil zusammengefasst werden.

1.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Unter dem Einfluss der Temperatur lassen sich zwei Trends erkennen.

Erstens lässt sich erkennen, dass bei einer höheren Temperatur eine bessere Selektivität für Ethen erzielt wird. Das liegt wahrscheinlich daran, dass das Ethen schneller von der Oberfläche desorbiert. Durch die kürzere Zeit des Aufenthalts an der Oberfläche des Katalysators hat das Ethen nicht die Möglichkeit weiter hydriert zu werden, und es bildet sich weniger Ethan.

Zweitens steigt die Conversion mit der Temperatur. Grund dafür ist eine schnellere Reaktion, aufgrund der RGT-Regel, die besagt, dass bei höherer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls steigt. Es reagieren nämlich mehr Moleküle pro Zeiteinheit. Da die Moleküle mehr Energie mitführen, steigt der Anteil an Reaktanten, reaktionsfähigen Teilchen, die über die Aktivierungsbarriere gelangen (siehe auch Theorieteil 5.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit).

1.2. Zeitlicher Verlauf

Wenn man den zeitlichen Verlauf z.B. bei einer Reaktionstemperatur von 200°C betrachtet, lässt sich erkennen, dass der Umsatz stetig sinkt, die Selektivität jedoch unverändert relativ konstant bleibt. Hierbei lässt sich mutmaßen, dass sich an der Reaktion bzw. dem Verlauf der Reaktion prinzipiell nichts verändert, jedoch die Anzahl aktiver Zentren des Katalysators abnimmt. Diese Zentren können durch Katalysatorgifte, Ablagerungen oder auch Sintern verloren gehen. In unserem Fall sind Ablagerungen von Kohlenstoff (eine Verkokung) oder eine Vergiftung durch Chlor als wahrscheinlichste Deaktivierungsursachen in Betracht zu ziehen.

1.3. Bismuth-Gehalt

Wenn man die Conversion der verschiedenen Katalysatoren untereinander vergleicht, dann lassen sich folgende Überlegungen fassen. Da die Conversion vom Bismuthkatalysator 5% recht ähnlich der des reinen Palladiumkatalysators ist, ist anzunehmen, dass hier die Konzentration des Bismuths noch zu gering ist, um eine gravierende Veränderung der Eigenschaften zu bewirken. Bei dem Bismuthkatalysator 50% hingegen dürfte die Bi-Konzentration zu groß sein, da im Verhältnis zu den anderen Katalysatoren kaum bis gar kein TCE mehr umgesetzt wird. Aus diesem Grund sind der Bismuthkatalysator 10% und 25% die beiden vielversprechendsten Materialien.

Ein weiterer Trend ist, dass mit steigendem Bismuth-Gehalt im Katalysator die Selektivität zu Ethen zunimmt. Dies ist unser gewünschter Effekt, doch kann es nun verschiedene Ursachen dafür geben. Durch die Bismuth-Zugabe können entweder die geometrischen oder die elektronischen Eigenschaften des Palladiumkatalysators verändert werden. Diese möglichen Wirkungsweisen sind im Folgenden genau beschrieben.

1.3.1. Geometrische Effekte

Beim geometrischen Effekt spielt das Modell von Kobozev eine sehr wichtige Rolle. Es wird als „ensemble-size“ bezeichnet. Allgemein geht es darum, dass viele verschiedenen Reaktionen für ihre Reaktion z.B. Wasserstoff-Ionen, Protonen, benötigen und aus diesem Grund benötigt der Reaktant viele benachbarte aktive Zentren, die alle ein Proton gebunden haben, damit die Reaktion schnell abläuft. Je größer das umliegende Feld ist, das Protonen gebunden hat, desto besser und schneller verläuft die Reaktion. Wenn dies aber nicht gewünscht ist, wie z.B. bei der Hydrodechlorierung von TCE zu Ethen, wo die Folgereaktion Ethen zu Ethan abläuft, kann man mit einem geeigneten Promotor die Ensemblegröße verkleinern. Somit befinden sich in den anliegenden Zentren weniger Protonen und die Folgereaktion tritt weniger häufig auf. ^[11] Gleichzeitig sinkt aber nach und nach mit steigender Bismuthkonzentration der Umsatz, da immer weniger aktive Palladiumzentren für die Reaktion zur Verfügung stehen.

Ein anderer geometrischer Effekt, der auftreten kann, ist die selektive Blockierung von besonders reaktiven Plätzen, wenn das Bismuth sich selektiv an die Ecken und Kanten der Palladiumkristallite setzt und diese damit blockiert. Es ist von Vorteil, wenn die

reaktiveren Zentren blockiert werden, da wir mit unserer Reaktion TCE mit Wasserstoff zu Ethen und Salzsäure auf dem halben Weg stehen bleiben wollen, während am reinen Palladiumkatalysator das Ethen weiter zu Ethan hydriert wird, welches für uns aber nicht von Nutzen ist.

Sowohl durch eine selektive Blockierung reaktiver Zentren als auch durch eine Verdünnung der Palladiumensembles kann also die Hydrieraktivität verändert und herabgesetzt werden.

1.3.2. Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften

Die Grundaussage hinter den elektronischen Effekt ist die Beeinflussung zwischen den d-Orbitalen der Oberfläche mit den Orbitalen der Reaktanten und Produkten einer Reaktion. Der Grundstein für diese Aussage wurde von Sabatier gelegt, durch das Thema der Bindungsstärken während einer katalytischen Reaktion (siehe Kapitel 5. Wirkung eines Katalysators). Denn es werden durch einen veränderten elektronischen Zustand die Bindungen der adsorbierten Zwischenverbindungen und somit auch das Adsorbieren und Desorbieren der Stoffe verändert. Dies äußert sich z.B. durch eine Herabsetzung der Adsorptionsstärke von TCE oder Ethen, was zu einer verringerten Aufenthaltsdauer an der Oberfläche führen kann. ^[11]

Allgemein kann man über diese beiden Effekte jedoch sagen, dass sie nie alleine vorkommen, sondern meistens zusammen auftreten. Bei der Bestimmung dieser handelt es sich meist nur um einen formalen Akt.

2. Auswertung der IR-Daten

Mittels der Infrarotspektroskopie kann man wie bereits erwähnt funktionelle Gruppen und Verbindungen an der Oberfläche nachweisen, aber auch unter Zuhilfenahme von Sondenmolekülen wie z.B. CO Informationen über die vorhandenen Adsorptionsplätze gewinnen. Dies ist für uns von großem Wert, da wir somit den Effekt des Bismuths näher untersuchen können.

Ein Infrarot-Spektrum ist sehr umfangreich und enthält sehr viele Informationen. Deshalb habe ich zuallererst ein Überblicksspektrum eines Katalysators über unseren möglichen Messbereich, der von der Art des Spektrometers abhängt, dargestellt. Der Graph stellt Spektren einer Probe vor der Aktivierung und derselben Probe nach der Aktivierung dar.

Aktivierung der Probe

Absorbance/Wavenumber (cm⁻¹)

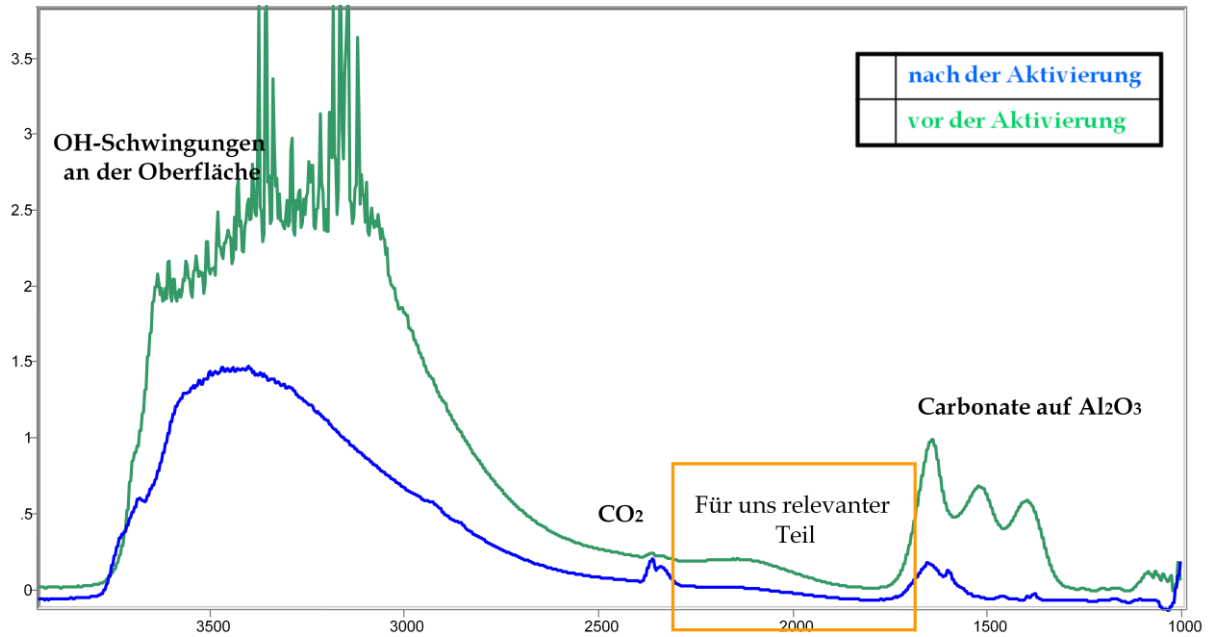


Abb. 39: Komplettes IR-Spektrum mit dem von uns betrachteten Abschnitt

Da die Probe nämlich der Umwelt ausgesetzt war, sind Teile des Katalysators oxidiert bzw. auf andere Weise verunreinigt worden, aus diesem Grund müssen wir ähnlich wie beim Kinetikmessstand die Probe zuerst reduzieren (bei 300°C in H₂), damit diese Verunreinigungen und Wassermoleküle aus der Probe weichen und eine saubere Katalysatoroberfläche vorliegt. Nach der Aktivierung der Probe (blaues Spektrum) ist ein deutlicher Verlust an OH-Gruppen an der Oberfläche (adsorbiertes Wasser und Carbonaten), die an das Aluminiumoxid gebunden waren, zu vermerken. Ebenfalls lässt sich die Bande von Gasphasen-CO₂ erkennen, die durch eine charakteristische Form und Frequenz eindeutig auszumachen ist und aus dem Hintergrund (Trockenluftspülung des Spektrometers) stammt.

Der für uns relevante Teil der IR-spektroskopischen Messungen liegt zwischen 1750 und 2200 cm⁻¹ und ist durch den eingegrenzten Bereich gekennzeichnet. In diesem Bereich befinden sich die Schwingungsfrequenzen der Einfach- bis Dreifachbindungen des Kohlenmonoxids, das wir als Sondenmolekül zur Charakterisierung der Palladiumoberfläche eingesetzt haben. Die C-O-Bindung wird bei der Adsorption in unterschiedlichem Ausmaß geschwächt, da Kohlenmonoxid in unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien am Palladium adsorbieren kann. Diese Geometrien möchte ich durch eine Graphik darstellen (Abb.40)

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

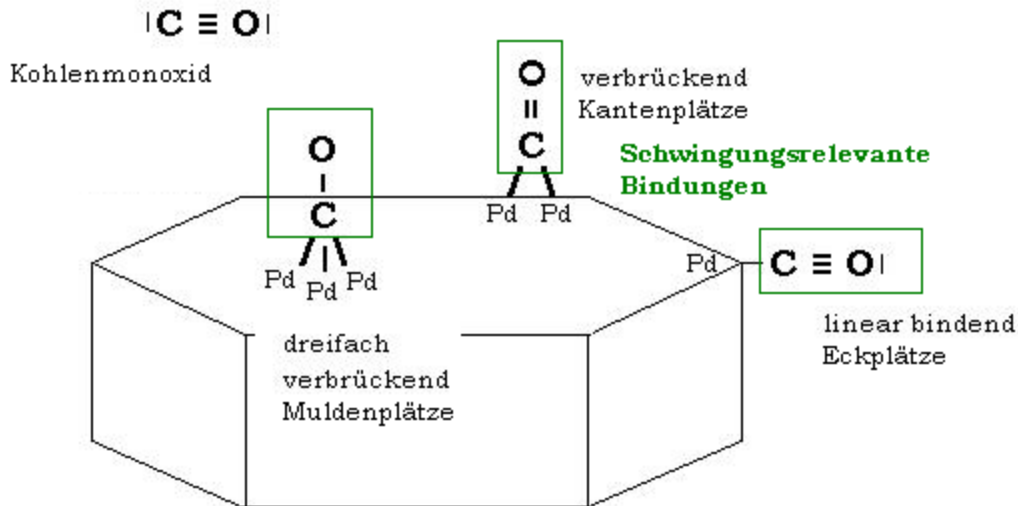


Abb. 40: Verschiedene Adsorptionsgeometrien mit unterschiedlicher CO-Belegung

Kohlenstoffmonoxid hat eine Dreifachbindung und bindet über das freie Elektronenpaar des Kohlenstoffs an Bindungspartner. Wie bereits erwähnt definiert die Adsorptionsgeometrie den C-O-Bindungsgrad. Wie in der Graphik dargestellt, unterscheiden wir drei unterschiedliche Arten von Adsorptionsplätzen, nämlich Ecke, Kante oder Terrasse/Mulde eines Palladiumteilchens, an denen die Adsorption linear, 2-fach oder 3-fach verbrückend erfolgen kann. Wenn das Molekül nun an einer Ecke adsorbiert, dann bindet es über das freie Elektronenpaar des Kohlenstoffs, man spricht von linear adsorbiertem CO. C und O sind immer noch mit einer Dreifachbindung miteinander verbunden. Um so eine Bindung in Schwingung zu versetzen, ist ein hoher Energieaufwand nötig, da die Dreifachbindung sehr stark ist. Die Frequenz einer solchen Bindung liegt charakteristisch bei ca. 2100 cm^{-1} . Wenn das Molekül hingegen an eine Kante bindet, dann benötigt es ein zweites bindendes Elektronenpaar, da ein Kantenplatz zwei freie Bindungen aufweist. Hierfür wird dann aus der Dreifachbindung eine C=O-Doppelbindung, die Bindung an das Metall bezeichnet man als eine 2-fach verbrückende Bindung. Die daraus entstandene Doppelbindung ist im Verhältnis zur vorherigen Dreifachbindung leichter in Schwingung zu versetzen und weist eine charakteristische Schwingung bei ca. 1950 cm^{-1} auf. Als letztes gibt es noch die dreifach verbrückende Bindung. Hierbei adsorbiert das Molekül an einem Muldenplatz auf einer Terrasse und kann an drei Metallzentren binden. Hierfür muss die Dreifachbindung komplett zu einer Einfachbindung verringert werden. Die daraus entstehende Einfachbindung ist die am leichtesten in Schwingung zu versetzende Bindung und hat ihre charakteristische Frequenz bei ca. $1930\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. Das bedeutet, dass in unserem Graphen als erstes die lineare Bindung, dann die 2-fach verbrückende und als letztes die

3-fach verbrückende Bindung erscheinen sollte, da unsere Achsen von der höchsten zur niedrigsten Frequenz beschriftet sind.

Dieses Verfahren der Kohlenmonoxidadsorption ermöglicht uns die Ermittlung der vorhandenen Adsorptionsplätze auf der Oberfläche des Katalysators und ist für uns von Bedeutung, da wir daraus eruieren können, ob wir durch die Zugabe von Bismuth die geometrischen Eigenschaften beeinflussen, d.h. ob eine Blockierung von reaktiveren Kantenplätzen vorliegt oder ob das Bi zur Verdünnung von Palladiumplätzen beiträgt, wodurch auf den Terrassen dann ebenfalls linear gebundenes CO vorliegt (keine oder viel weniger Muldenplätze sind vorhanden, da keine größeren Palladiumensembles mehr vorliegen).

Am BiO_3 adsorbiert CO unter diesen Bedingungen nicht, sodass die beobachteten CO Banden rein auf die Adsorption am Palladium zurückzuführen sind.

Nach der Aktivierung des Katalysators wurde er bei Raumtemperatur mit einer Kohlenstoffmonoxid-Helium-Mischung umspült, wobei Helium als Träger- und Verdünnungsgas wirkt. Diese Verdünnung ist notwendig, da es ansonsten zu so riesigen Gasphasensignalen käme, dass diese andere Signale überlagern würden. Nach einer halben Stunde drehen wir den Kohlenstoffmonoxidfluss ab und spülen eine halbe Stunde lang mit reinem Helium nach. Während jeder dieser beiden Phasen führen wir jeweils eine Messreihe durch, die aus mehreren Messungen bestehen, bis wir mit der Zeit konstantes Verhalten beobachteten. Bei nahe zu gleichem Erscheinungsbild der Spektren kann die Messung vorzeitig beendet werden.

Diesen Vorgang führten wir bei allen Katalysatorproben durch und erstellten anschließend Abbildungen, die ich in den folgenden Kapiteln beschreiben möchte. Zuerst als Ausgangspunkt das Spektrum des Palladiumkatalysators unter den verschiedenen Gasatmosphären, dann die Katalysatoren mit verschiedenen Bismuthkonzentrationen, und am Schluss vergleichen wir die verschiedenen Proben direkt miteinander.

2.1. 2% Palladiumkatalysator

2% Pd/Al₂O₃

Absorbance/Wavenumber (cm⁻¹)

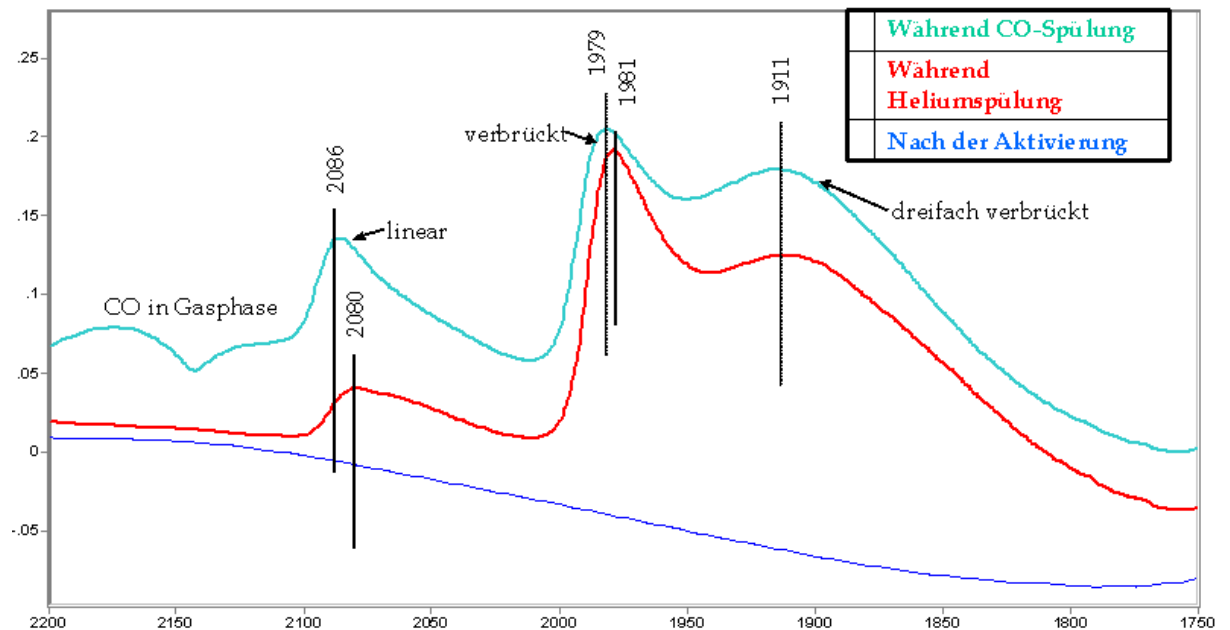


Abb. 41: IR-Spektrum vom Palladium Katalysator

In dem Diagramm sind je drei Graphen abgebildet. Der oberste Graph stellt das Spektrum des Katalysators während der Kohlenmonoxid(CO)-Spülung da, charakteristisch ist hierfür der bezeichnete Doppelpeak. Dieser stammt von Kohlenmonoxid aus der Gasphase, der Doppelpeak kommt durch zusätzlich angeregte Rotationen des Moleküls zustande, das in der Gasphase frei rotieren kann, was bei Adsorption an der Oberfläche nicht mehr möglich ist. Darunter befindet sich der Graph des Katalysators während der Heliumspülung, hierbei werden die überschüssigen (schwach gebundenen) Kohlenstoffmonoxidmoleküle von der Oberfläche und in der Gasphase um den Katalysator entfernt. Die stark gebundenen CO Moleküle bleiben an der Metalloberfläche gebunden. Das Verschwinden von Kohlenmonoxid in der Gasphase lässt sich deutlich durch das Fehlen des anfänglichen Doppelpeaks erkennen. Ebenfalls verschieben sich die Maxima der Peaks, hierfür siehe die Graphik. Dies geschieht aufgrund des Verlusts von schwach gebundenen Kohlenstoffmonoxidmolekülen an der Oberfläche. Daher kommt es zur Ausdünnung der Kohlenstoffmonoxidbelegung und zu einer geringeren abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Molekülen (Dipole). Diese geringere Wechselwirkung veranlasst die geringe Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Frequenzen. Zuletzt habe ich noch das Spektrum des Katalysators nach der Aktivierung als Anhaltspunkt hinzugenommen.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Es handelt sich hierbei um den industriellen Katalysator Pd/Al₂O₃. Man erkennt deutlich, dass die Kanten- und Terrassenplätze am meisten vorliegen, da sie die verhältnismäßig größeren Peaks aufweisen. Eckplätze sind hingegen in viel geringerer Konzentration vorhanden. Die Peakmaxima liegen nach der Heliumspülung für linear gebundenes CO bei 2080 cm⁻¹, für zweifach verbrückendes CO bei 1981 cm⁻¹ und für dreifach verbrückendes CO bei 1911 cm⁻¹.

2.2. 5%Bismuth-Palladiumkatalysator

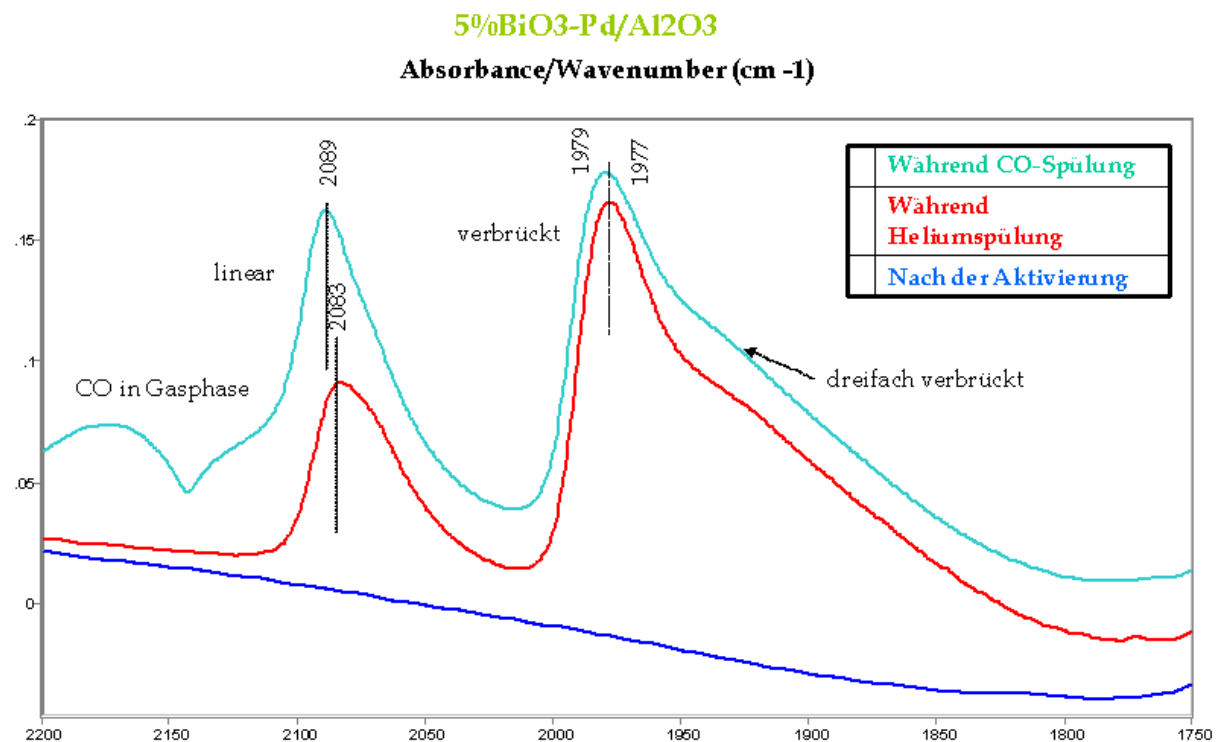


Abb. 42: IR-Spektrum vom 5%Bismuth/Palladium Katalysator

Hier haben wir nun die Spektren des mit 5% Bismuth versetzten Katalysators vorliegen. Die Zusammenstellung der Graphen ist gemäß der Erklärung von Punkt 2.1. Palladiumkatalysator. Der erste stellt das Spektrum während der CO-Spülung dar, dies ist an der Doppelschwingung aufgrund der zusätzlichen Rotation des freien Kohlenmonoxids der Gasphase zu erkennen, anschließend das Spektrum während der Heliumspülung, in dem die Maxima minimal verschoben sind und der Doppelpeak verschwunden ist, und abschließend als Vergleich das Spektrum vor der Kohlenstoffmonoxidspülung. Die Maxima der verschiedenen Schwingungen, gemessen an dem Spektrum der Heliumspülung, betragen 2083 cm⁻¹ für linear gebundenes CO, 1977 cm⁻¹ sind für verbrückendes CO festzustellen, und für CO in Muldenplätzen können wir 1915 cm⁻¹ als Frequenz angeben. Es ist ein Anstieg des Anteils an linear

gebundenem CO zu vermerken, relativ zu CO an Brückenplätzen. Der Peak von CO in Muldenplätzen ist jedoch nicht mehr so merklich ausgebildet und erscheint mehr als Schulter des Peaks der 2-fach verbrückenden CO-Bindung.

2.3. 10%Bismuth-Palladiumkatalysator

10%BiO₃-Pd/Al₂O₃

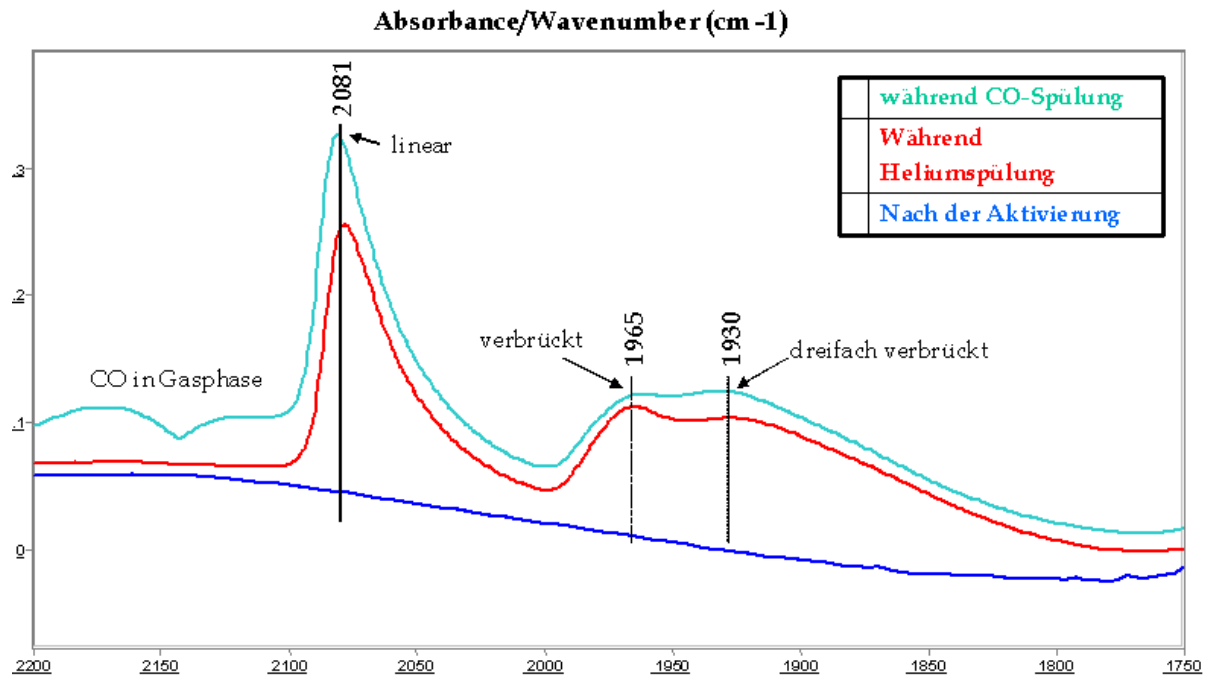


Abb. 43: IR-Spektrum vom 10%Bismuth/Palladium Katalysator

Als nächstes betrachten wir den mit 10% Bismuth versetzten Katalysator. Die Spektren sind wie in den beiden zuvorkommenden Diagrammen zusammengestellt. Die Maxima bei den Spektren dieses Katalysators liegen bei 2081 cm⁻¹ für linear gebundenem, 1965 cm⁻¹ für zweifach verbrückendes und 1930 cm⁻¹ für dreifach verbrückendes CO. Die relative Konzentration an linear gebundenem CO verglichen mit der Konzentration an Brücken- und Muldenplätzen steigt stark an.

2.4. 25%Bismuth-Palladiumkatalysator

25%BiO₃-Pd/Al₂O₃

Absorbance/Wavenumber (cm⁻¹)

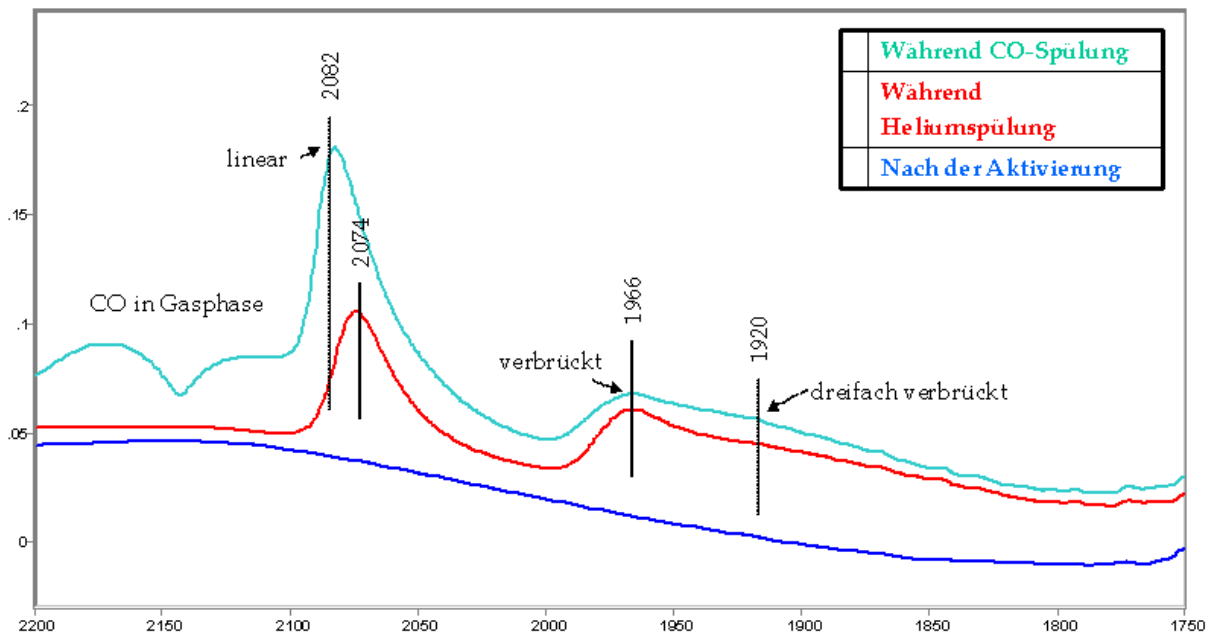


Abb. 44: IR-Spektrum vom 25%Bismuth/Palladium Katalysator

Bei der Betrachtung des Spektrums des mit 25% Bismuth versetzten Katalysators befinden sich die CO Schwingungsbanden bei 2074 cm⁻¹ für lineare, bei 1966 cm⁻¹ für zweifach verbrückende und bei 1920 cm⁻¹ für dreifach verbrückende Adsorptionsplätze. Wie im Spektrum des mit 5% Bismuth versetzten Katalysator ist erneut zu erkennen, dass die Bande von linear adsorbiertem CO dominiert und im Verhältnis zu CO auf Brücken- und Muldenplätzen stark zunimmt.

2.5. 50%Bismuth-Palladiumkatalysator

50%BiO₃-Pd/Al₂O₃

Absorbance/Wavenumber (cm⁻¹)

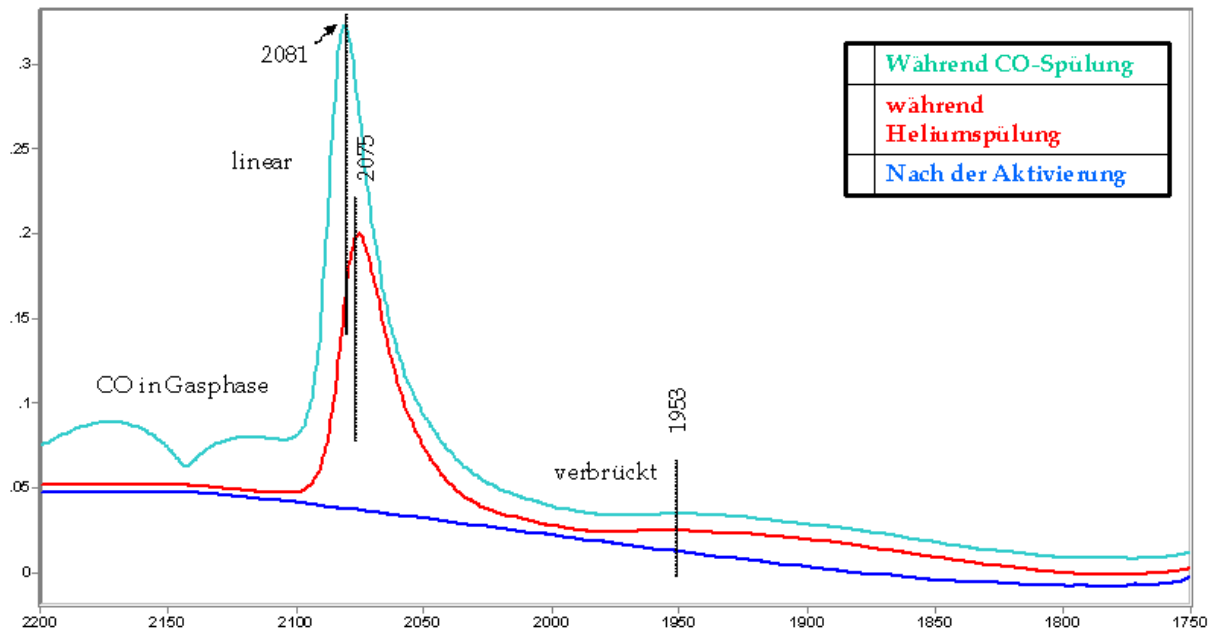


Abb. 45: IR-Spektrum vom 50%Bismuth/Palladium Katalysator

Zuletzt betrachten wir den mit 50% Bismuth versetzten Katalysator. Dieser weist lediglich einen gut zu erkennenden Peak von linear adsorbiertem CO auf bei 2075 cm⁻¹. CO auf Brücken- und Muldenplätzen ist nahezu verschwunden. Das Maximum von verbrückend gebundenem CO kann man erahnen und zwar an der Stelle 1953 cm⁻¹. Die beiden Peaks der verbrückenden und dreifach verbrückenden Bindungen sind nahezu verschwunden, der Peak der linearen Bindungen ist der einzige markante Peak im gesamten Spektrum.

2.6. Vergleich der Daten untereinander und Interpretation

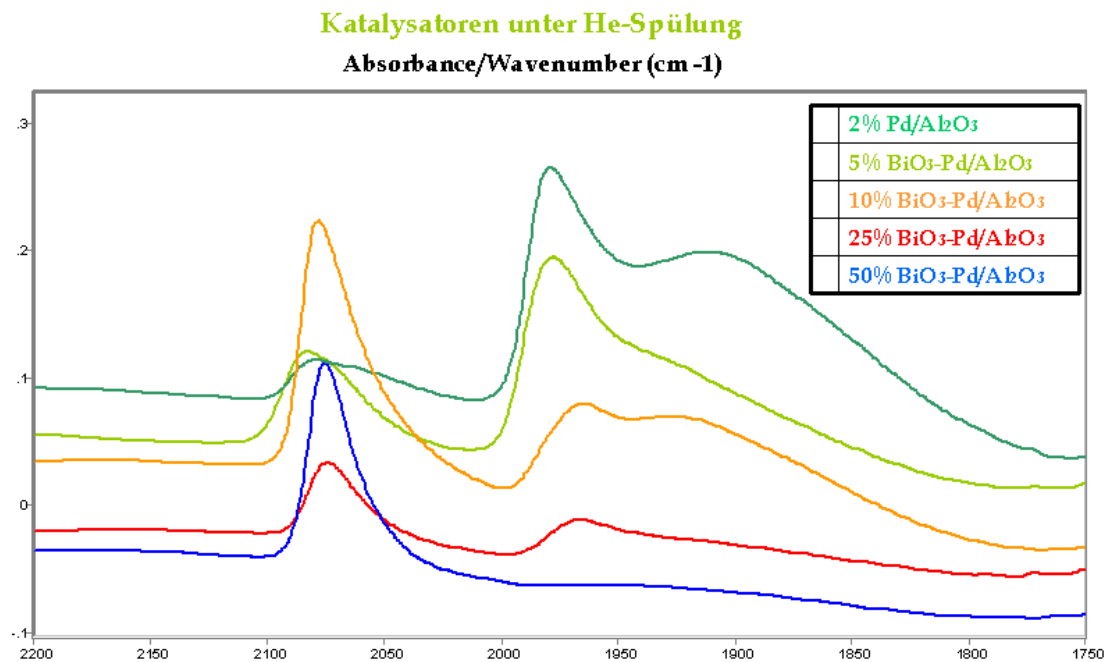


Abb. 46: Vergleich der IR-Spektren untereinander

Wenn wie nun alle Spektren der verschiedenen Katalysatoren während der Heliumspülung gegenüberstellen, kann man die Veränderungen der Spektren in ihrem Verlauf interpretieren und somit den Einfluss des Bismuths in verschiedenen Konzentrationen auf die vorhandenen Adsorptionsplätze am Palladium diskutieren. Da sich jedoch bei den jeweiligen Messungen unterschiedlich viel Katalysator im Strahlengang des IR-Spektrometers befindet (unterschiedlich dicke Presslinge...), kann man die Bandenintensitäten nicht quantitativ miteinander vergleichen, sondern nur die relativen Flächenverhältnisse von linear gebundenem zu verbrückend gebundenem CO.

Zu Beginn steht der Palladiumkatalysator, es ist eindeutig, dass der Anteil von CO auf Brücken- und Muldenplätzen am größten ist und nur ein geringer Anteil des CO linear gebunden vorliegt.

Beim mit 5% Bismuth versetzten Katalysator ist eine Abnahme von 3-fach verbrückend gebundenem CO zu erkennen. Der Peak von 2-fach gebundenem CO wird etwas breiter, die Bande von linear adsorbiertem CO ist stärker ausgeprägt.

Im Spektrum des mit 10%Bismuth versetzten Katalysators ist zu erkennen, dass sowohl verbrückende, als auch 3-fach verbrückende CO-Bindungen abnehmen, und es zu einer

immer dominanteren linearen Adsorption kommt. Es binden sich also immer mehr Kohlenmonoxidmoleküle an nur noch ein aktives Zentrum des Katalysators.

Beim Spektrum des 25%Bismuth/Palladium Katalysators ist zu erkennen, dass die dreifach verbrückenden Bindungen kaum mehr vorhanden sind. Der Peak ist in den verbrückenden Peak übergegangen. Der verbrückende Peak hat im Vergleich zu vorher weiter abgenommen und am besten sichtbar ist immer noch der lineare Peak, der sich nun gegen die beiden andere durchsetzt.

Bei dem mit 50%Bismuth versetzten Katalysator scheint es so als ob nur noch lineare Bindung von CO an die reaktiven Zentren des Katalysators möglich ist, daher dürften alle andere Plätze, bis auf wenige Ausnahmen, blockiert oder verändert worden sein. Im Vergleich zum Spektrum vor der Kohlenmonoxidspülung, also nach der Aktivierung, kann man im Bereich der charakteristischen Schwingungen von 2-fach verbrückenden und 3-fach verbrückenden Bindungen immer noch einen Unterschied bemerken, also muss es diesen Bindungstypen noch geben, aber nur in sehr geringer Konzentration.

Zusammenfassend findet man, dass mit steigender Menge Bi das Verhältnis linear zu verbrückend adsorbiertem CO immer weiter zunimmt, bei 50% Bi sind praktisch nur mehr Adsorptionsplätze vorhanden, an denen CO in linearer Konfiguration adsorbiert werden kann. Am wenigsten Unterschied zum Spektrum des reinen Palladiumkatalysators sieht man erwartungsgemäß bei dem mit 5% Bi versetzten Katalysator.

Diese Abnahme der Bücken- und Muldenplätze und das Vorhandensein von mehr und mehr linear gebundenem CO mit steigender Bi-Konzentration deutet jedenfalls nicht auf eine selektive Blockierung von Ecken und Kanten der Palladiumteilchen hin, sondern darauf, dass Bismuth auf Terrassenplätzen sitzt. Dieser Effekt kann somit aufgrund der IR Messungen ausgeschlossen werden. Es ist jedoch noch nicht geklärt, ob Bismuth nur auf der Oberfläche der Palladiumteilchen sitzt oder ob eine vollständige Durchmischung durch Legierungsbildung erfolgt, da in beiden Fällen eine Verdünnung von Pd-Ensembles an der Oberfläche auftreten würde, zusätzlich zur Veränderung von elektronischen Eigenschaften im letzteren Fall.

3. Einfluss der Reduktionstemperatur

Um die Wirkungsweise des Bi-Promotors weiter zu untersuchen, wurde ein ausgewählter Katalysator, in unserem Falle der Bismuthkatalysator 25%, bei verschiedenen Temperaturen reduziert. Dieser Versuch dient der Feststellung ob die Zugabe von Bismuth die geometrischen oder auch die elektronischen Eigenschaften des Palladiumkatalysators beeinflusst. Unser Ansatz war zu untersuchen ob die Reduktionstemperatur einen Einfluss auf das Selektivitätsverhalten unter gleichen Reaktionsbedingungen hat. Die Reduktionstemperatur hat im Allgemeinen einen großen Einfluss auf die Mobilität und damit die mögliche Durchmischung der Metallatome.

3.1. Vorgangsweise

Wir reduzieren den Katalysator bei drei verschiedenen Temperaturen, nämlich einer verhältnismäßig niedrigen um die 100°C, einer hohen Temperatur um die 500°C und zum Schluss noch einer mittleren Temperatur, diese beträgt in unserem Fall 300°C. Man wählt diese unterschiedlichen Temperaturen, da bei einer höheren Temperatur eine bessere Mobilität der Metallatome gewährleistet ist und dies eine Legierungsbildung fördert. Unser Ziel ist eine mögliche Legierungsbildung nachzuweisen, indem wir untersuchen ob sich Unterschiede in den katalytischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur ergeben. Bei der Katalysatorsynthese wird das Bi auf der Palladiumoberfläche deponiert. Bei der anschließenden Reduktion kann, wenn die Temperatur und damit die Mobilität der Atome hoch genug ist, eine Durchmischung und Legierungsbildung erfolgen. Eine eventuelle Legierungsbildung lässt sich beobachten, wenn sich die Selektivität des Ethen bei den verschiedenen Reduziertemperaturen verändert. Da es nämlich bei einer hohen Temperatur eher zu einer Vermischung der beiden Metalle kommen kann und dadurch die elektronischen Eigenschaften des Palladiums verändert werden, ist eine Veränderung der Hydrieraktivität und Bildung von mehr Ethen im Verhältnis zu Ethan zu erwarten.

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren**3.2. Messdaten, Reaktionstemperatur 100°C**

Katalysator	Reduktionstemp.	Reaktionszeit(min)	Conv. %	Selekt. %(Ethen)
25%Bi-Pd	300	0:06	8,18%	54,72%
	300	0:21	6,06%	45,18%
	300	2:01	3,85%	35,02%
	300	2:36	3,70%	34,79%
Katalysator	Reduktionstemp.	Reaktionszeit(min)	Conv. %	Selekt. %(Ethen)
25%Bi-Pd	500	0:06	3,18%	44,71%
	500	0:30	2,72%	38,06%
	500	1:00	2,44%	36,14%
	500	1:31	2,21%	31,14%
	500	1:58	2,59%	29,34%
	500	2:25	2,50%	34,65%
	500	2:53	2,50%	34,65%
Katalysator	Reduktionstemp.	Reaktionszeit(min)	Conv. %	Selekt. %(Ethen)
25%Bi-Pd	100	0:05	5,02%	21,43%
	100	0:34	3,54%	35,38%
	100	1:00	3,41%	40,04%
	100	1:27	2,50%	41,13%
	100	1:53	2,69%	41,67%
	100	2:20	2,26%	45,78%
	100	3:09	2,25%	46,17%

3.3. Deutung der Messdaten

Wie wir in der Tabelle erkennen können, ist die Ethenselektivität zu Beginn der Reaktion nach einer Reduktion bei 300°C bzw. 500°C höher als bei einer Reduktion um die 100°C. Hier beträgt die Selektivität zu Ethen nur ca. 20% bei 100°C Reduktionstemperatur, hingegen findet man 45 bzw. 55% Ethenselektivität nach Reduktion bei 300 und 500°C. Auch ein ganz anderer zeitlicher Verlauf ist festzustellen. Während nach höheren Reduktionstemperaturen eine Abnahme der Selektivität mit der Zeit zu beobachten ist, findet man nach Reduktion bei 100°C eine Zunahme der Ethenselektivität mit zunehmender Reaktionszeit.

Wir finden also deutliche Unterschiede in den katalytischen Eigenschaften nach Reduktion bei 100°C, aber ein sehr ähnliches Verhalten nach 300 und 500°C Reduktionstemperatur. Das bedeutet, dass die Mobilität der Metallatome bereits bei 300°C Reduktion ausreichte um eine Legierung zu bilden. Bei der Reduktion um die 100°C ist diese Mobilität noch nicht gegeben, über einen längeren Zeitraum steigt die Selektivität von Ethen wiederum an. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass einige aktive Zentren nach und nach Verkoken oder Vergiften. Somit entsteht ein Effekt, ähnlich dem geometrischen Effekt, denn es gehen aktive Zentren verloren und es können weniger Wasserstoffatome an der Oberfläche gebunden werden und deshalb entsteht eher Ethen als Ethan, da für die Folgereaktion mehr Wasserstoffatome benötigt werden.

Aufgrund dieses Reduktionsversuchs können wir annehmen, dass es sich bei Bismuth um einen Promotor handelt, der sowohl elektronische und geometrische Eigenschaften des Katalysators beeinflusst.

RESUMÈ

In dieser Arbeit wurde die katalytische Hydrodechlorierung von Trichlorethylen an bimetallicen Bismuth/Palladiumkatalysatoren untersucht, da an reinen Edelmetallkatalysatoren fast nur Ethan produziert wird. Zusätzlich zu unseren Untersuchungen verwendeten wir Informationen aus den Artikeln von Bernard Coq und Alfons Baiker (Quellenverzeichnis 11 und 12).

Aus den Tabellen der Messwerte (siehe Anhang) kann man eindeutig erkennen, dass die Selektivität von Ethen bei allen von uns modifizierten Katalysatoren im Vergleich zum reinen Palladiumkatalysator ansteigt. Untereinander ist das Verhältnis zwischen Umsatz und Selektivität beim Katalysator mit 25% Bismuth (Atom%, bezogen auf Palladium) am besten. Wir haben mit der Entscheidung Bismuth als Promotor zu verwenden und einen bimetallicen Bismuth/Palladiumkatalysator zu produzieren eine sehr gute Wahl getroffen.

Durch Infrarospektroskopie unter Verwendung von CO als Sondenmolekül wurde die Ursache hierfür näher untersucht. Palladium kann CO mittels verschiedener Konfigurationen binden (linear oder verbrückend), abhängig von der Anzahl der benachbarten Palladiumatome. Die Zugabe von Bismuth führt zu einer starken Abnahme der verbrückenden Adsorptionsplätze. Das bedeutet, dass es zu einer

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

Verdünnung der Palladium-Ensembles kommt. Durch Variation der Reduktionstemperatur konnten wir auch noch feststellen, dass das Bismuth die elektronischen Eigenschaften des Palladiumkatalysators beeinflusst, da es zu einer Legierungsbildung kommt und dadurch veränderte Bindungsstärken auftreten, was die Desorption unseres gewünschten Produkts begünstigt.

Die gute Selektivität zu Ethen bei unserem modifizierten Katalysator kann auf eine schwächere Bindung des Ethens an der Oberfläche zurückgeführt werden, dies ist ein elektronischer Effekt. Dadurch wird die Folgereaktion von Ethen zu Ethan erschwert und mehr Ethen kann desorbieren. Zusätzlich ist eine geringere Konzentration an aktivem Wasserstoff an der Oberfläche vorhanden, dies ist ein geometrischer Effekt aufgrund der dezimierten Palladium-Ensembles.

Diese beiden Effekte begünstigen die Selektivität des Ethens im Prozess der Hydrodechlorierung von TCE und diese Verbesserung der Selektivität war das Hauptziel des Projektes.

GESAMMELTE DATEN DER KATALYSEMESSUNGEN

Katalysator	Temperatur C°	Reaktionszeit	Conversion	Selek. Ethen	Katalysator	Temperatur C°	Reaktionszeit	Conversion	Selek. Ethen	
10%	100	00:05	25,75%	10,86%	10%	200	00:05	52,64%	74,27%	
	100	02:05	14,50%	19,52%		200	0:35:00	43,04%	76,68%	
	100	02:35	13,97%	19,54%		200	01:05	39,43%	77,18%	
	100	00:05	13,07%	17,99%		200	01:35	37,03%	77,50%	
	100	00:40	9,49%	18,99%		200	03:05	35,14%	78,37%	
	100	01:05	9,25%	19,73%		200	3:50	33,09%	78,12%	
50%	100	00:05	0,57%	100,00%	50%	200	0:06	10,84%	90,79%	
	100	00:36	0,52%	100,00%		200	0:49	8,63%	91,05%	
	100	01:09	0,47%	100,00%		200	1:19	7,59%	91,72%	
5%	100	00:07	17,75%	3,29%	25%	200	1:54	7,37%	91,57%	
	100	00:31	15,93%	3,78%		200	2:21	7,06%	90,10%	
	100	01:07	13,74%	4,41%		5%	200	0:05	29,02%	90,96%
	100	01:29	14,91%	4,80%			200	0:33	21,38%	90,71%
25%	100	0:06	3,57%	50,72%	200		1:00	19,51%	90,13%	
	100	0:30	3,02%	57,54%	200		1:25	18,31%	90,11%	
	100	1:00	2,70%	59,53%	200		3:10	15,93%	89,90%	
	100	1:31	2,43%	64,80%	200		3:35	15,60%	88,57%	
	100	1:58	2,83%	66,72%	200	4:07	14,69%	90,62%		
	100	2:25	2,76%	61,09%	5%	200	0:10	85,94%	51,90%	
	100	2:53	2,64%	60,22%		200	0:38	74,29%	57,89%	
Bi	100	0:10	0,00%	0,00%		200	1:05	70,89%	56,89%	
	100	0:37	0,00%	0,00%		200	1:30	67,36%	56,96%	
	100	0:20	0,00%	0,00%		200	2:13	64,48%	57,42%	
	100	0:51	0,00%	0,00%		200	2:40	63,36%	57,26%	
						200	3:15	61,75%	56,69%	

Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallicen Katalysatoren

VERGLEICHSWERTE EINES REINEN PALLADIUMKATALYSATORS

Katalysator	Temperatur C°	Reaktionszeit	Conversion	Selekt. Ethen	Katalysator	Temperatur C°	Reaktionszeit	Conversion	Selekt. Ethen						
Pd	100	0:35	24,62%	2,09%	Pd	200	0:08	89,26%	23,67%						
	100	1:05	30,05%	2,41%		200	0:33	69,15%	40,31%						
	100	1:35	29,86%	3,02%		200	1:15	62,78%	39,57%						
	100	2:05	30,65%	2,80%		200	1:45	61,15%	39,69%						
						200	2:15	59,59%	39,90%						
						200	2:40	58,06%	40,04%						
						200	3:00	56,81%	38,56%						
						200	3:30	56,25%	39,40%						

Quellen- und Literaturverzeichnis

Legende

- (..) ... direkte Zitate
[..] ... Zusammenfassungen

Quellen-, Literaturverzeichnis

1. **Bunsen-Gesellschaft: HighChem**, o.O, 2004 (S. 29)
Anmerkung: HighChem ist eine Zusammenfassung aller Studien/ Forschungen in Deutschland und wurde von der Bunsen-Gesellschaft zusammengestellt.
2. **Hauffe: Katalyse**, Berlin, 1976 (S. 117, 119 -123, 138)
3. **Informationsfolder am Tag d. offen Tür des BMU Wissenschaft und Forschung**
4. **Jens Hagen: Technische Katalyse, Eine Einführung**. Weinheim, 1996 (S. 4, 7, 8, 107, 178-179, 187)
5. **Internes Arbeitspapier des Institutes für Materialchemie (IMC), TU Wien**
6. **Engel, Reid: Physikalische Chemie**, o.O, o.J. (von IMC bekommen)
7. **Peter W. Atkins: Physikalische Chemie, 2. dt. Auflage** , Weinheim, 1996 (S. 816-820, 828)
8. Gespräch mit Betreuerin, Dr. Föttinger.
9. **Robert Kellner: Analytische Chemie I, Grundlagen der Chemischen Analyse, 5. Auflage**, o.O., 1994 (S. 74, 83, 88-92, 94, 101)
10. **Manfred Grasserbauer: Analytische Chemie IIIa, Physikalische Analyse Einführung 2. Auflage**, 1991 (S. 85-91, 93, 95-101,107)
11. **Bernard Coq: Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance**, Journal of Molecular Catalysis, 2001
12. **Alfons Baiker: Structure Sensitivity of Palladium-Catalyzed Liquid-Phase alcohol Oxidation. A Combined in situ ATR-IR and Selective Site Blocking Study**, CHIMIA 2007, 61, No.4

Sparkling Science- Vorstellung am TAG DER OFFENEN TÜR IM BM FÜR WISSENSCHAFT UND FORSCHUNG

ENGAGIERT / Juliane Kampichler aus dem Gymnasium Sachsenbrunn war bei Bundesminister Dr. Johannes Hahn.

Sprühende Forschung

KIRCHBERG / Im Rahmen des Programms „Sparkling Science“ unterstützt das Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung Schulprojekte, die in Zusammenarbeit mit Wissenschaftler durchgeführt werden. Das Gymnasium Sachsenbrunn ist mit anderen Schulen im Rahmen dieses Programms mit der Technischen Universität Wien ein Wissenkonsortium mit dem Titel „Green Chemistry“ eingegangen. Es wird darin versucht Schüler für umweltverträgliche und nachhaltige Produktionsverfahren und so für die Naturwissenschaften im Allgemeinen und die Chemie im Besonderen zu begeistern. Juliane Kampichler aus der 8B konnte so in den Sommerferien während eines einmonatigen Experimentpraktikums in einem echten Forschungsprojekt bei Dr. Karin Föttinger am Institut für Materi-



Juliane Kampichler mit Direktor Mag. Gernot Braunstorfer und Dr. Johannes Hahn.

FOTO: ZVG

alchemie erste Erfahrungen als Wissenschaftlerin gewinnen. Die dabei gefundenen Ergebnisse werden im Rahmen der Fachbereichsarbeit „Katalytische Hydrodechlorierung an bimetallic-

schon Katalysatoren“ - betreut von Prof. Mag. Martina Alfan-Nagl - bei der Matura Eingang finden. Ferner ist geplant die Ergebnisse im Frühjahr bei einem wissenschaftlichen Kongress zu veröffentlichen. Einen ersten Höhepunkt der Arbeiten für die Arbeitsgruppe um Juliane stellte eine Einladung zu Bundesminister Dr. Johannes Hahn in das Wissenschaftsministerium dar. Im Rahmen des Tages der offenen Tür konnten die Ergebnisse einer breiten Öffentlichkeit vorgestellt werden.

Übrigens: Die schulautonomen Tage in Sachsenbrunn wurden von den Lehrern dazu genutzt, um einerseits über Chancen und Ziele der Schule nachzudenken, andererseits um an der Teamentwicklung zu arbeiten. Man besuchte das Schloss Stainz in Graz und begab sich dann auf eine Wanderung.



Auf den Bänken v.l.n.r.: Mag. Alfan-Nagl, Juliane Kampichler, Dr. Föttinger, Dr. Mihovilovic

ERKLÄRUNG

„Ich erkläre, dass ich diese Fachbereichsarbeit ausschließlich selbst und ohne Gebrauch unerlaubter Hilfsmittel oder Hilfen verfasst habe“

(Juliane Kampichler, am 11. Februar 2009)