

KfK 5294
April 1994

Abbau von ausgewählten organischen Modellsubstanzen durch elektrochemisch regenerierbare Oxidationsmittel

U. Leffrang
Institut für Heiße Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

KfK 5294

Abbau von ausgewählten
organischen Modellsubstanzen durch
elektrochemisch regenerierbare Oxidationsmittel ¹

U. Leffrang

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

¹ von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Abbau von ausgewählten organischen Modellsubstanzen durch elektrochemisch regenerierbare Oxidationsmittel

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde das Verfahren der indirekten Elektrooxidation zum Totalabbau organischer Schadstoffe zu CO₂ an ausgewählten Modellsubstanzen im Labormaßstab erprobt. Dazu wurde das organische Edukt im schwefelsauren Elektrolyten gelöst oder dispergiert und durch einen Mediator abgebaut. Als Redoxmediator wurde Co(III) ausgewählt, da das Co(III)/Co(II) - Redoxpaar ($E_0 = 1,808 \text{ V}$) ein hohes Redoxpotential besitzt und Co(III) mit hohen Stromausbeuten in einer ungeteilten Zelle erzeugt werden kann. Als Modellsubstanzen wurden Phenol, 2 - und 4 - Chlorphenol sowie ein PCB - haltiges Trafoöl auf Trichlorbenzolbasis eingesetzt und sowohl in Batch - als auch kontinuierlichen Experimenten abgebaut.

Beim Abbau von Phenol konnten als Zwischenprodukte in der Reihenfolge ihres Auftretens Hydrochinon, p - Benzochinon, Malein - und Oxalsäure, sowie als Endprodukte CO und CO₂ gefunden werden. Hydrochinon und Oxalsäure konnten lediglich qualitativ nachgewiesen werden, da ihre Abbaugeschwindigkeiten sehr hoch sind. Als ein weiteres Zwischenprodukt beim Phenolabbau wurde ein brauner Schaum beobachtet, der mit fortschreitender Reaktion jedoch nahezu völlig abgebaut werden kann. Bei diesem Niederschlag handelte es sich vermutlich um ein polyaromatisches System mit huminsäureähnlicher Struktur. Trotz dieses Niederschlags wurden mehr als 98 % des eingesetzten Kohlenstoffs als CO und CO₂ gefunden. Der in der Produktlösung verbliebene Kohlenstoff (TOC) lag bei ca. 13 ppm.

Auch beim Abbau von 2 - Chlorphenol konnten die erwarteten Zwischen - und Endprodukte gefunden werden. Dabei handelte es sich im allgemeinen um die dem Phenolabbau entsprechenden chlorierten Zwischenprodukte. Die Chlorabspaltung findet parallel zur Ringöffnung von Chlor - p - Benzochinon zu Malein - und Oxalsäure statt und kann über den Mechanismus einer eher seltenen anodischen Dechlorierung erklärt werden. Das dabei freigesetzte Chlorid wurde im Anschluß an die Kohlenstoffoxidation über Chlorat zu Perchlorat aufoxidiert und verblieb in der Produktlösung. Obwohl auch beim Abbau von 2 - Chlorphenol als Zwischenprodukt der braune Niederschlag auftrat, konnte auch hier mehr als 98 % des eingesetzten Kohlenstoffs als CO und CO₂ gefunden werden. Der Rest - TOC betrug 14 ppm Kohlenstoff, das in der Produktlösung verbleibende organisch gebundene Chlor (AOX) stellte etwa 1 % des eingesetzten Chlors dar.

Beim Abbau von 4 - Chlorphenol fand als erster Reaktionsschritt die Dechlorierung mit sofortiger Hydroxylierung zum Hydrochinon statt. Im weiteren Verlauf zeigte das 4 - Chlorphenol den gleichen Reaktionspfad wie Phenol. Der größere Teil wurde jedoch wiederum über den braunen Niederschlag als Zwischenprodukt abgebaut.

Die Wiederfindungsquoten an Kohlenstoff als CO und CO₂ sowie die TOC - und AOX - Gehalte der nach Versuchsende erhaltenen Produktlösungen entsprachen denen bei 2 - Chlorphenol.

Bei einem PCB - haltigen Trafoöl konnten die Tri - und Tetrachlorbenzole vollständig abgebaut werden, bei den polychlorierten Biphenylen zeigten sich jedoch nur geringe Abbauraten.

Im abschließenden experimentellen Teil wurden für den Abbau von Phenol Temperatur und Stromdichte in der kontinuierlichen Apparatur optimiert. Die höchsten Abbauraten ergaben sich bei Temperaturen von 50 - 60 °C. Bei einer Stromdichte von 45 mA/cm² wurden Stromausbeuten bezüglich des Phenolabbaus von 75 % gemessen.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wurde aus den experimentellen Beobachtungen beim Abbau der jeweiligen organischen Edukte ein kinetisches Modell entwickelt, das die experimentellen Konzentrationsverläufe gut simuliert. Die bei dieser Modellierung erhaltenen relativen Geschwindigkeitskonstanten können für die verfahrenstechnische Umsetzung genutzt werden.

Destruction of Selected Organic Model Substances by Electrochemical Regenerable Oxidation Agents

Abstract

In this work the decomposition of selected organic model substances to CO₂ by indirect electrooxidation was investigated in a laboratory scale. For that purpose the organic material was either solved or dispersed in the sulfuric acid containing electrolyte and destroyed by a mediator. As oxidizing agent we chose Co(III) because of the high redox potential of the Co(II)/Co(III) redox couple and its property to be produced with high current efficiency in undivided electrolytic cells. As model substances phenol, 2 - and 4 - chlorophenol and a PCB - containing transformer oil mainly consisting of tri - and tetrachlorobenzenes were used and decomposed in both, a batch and a continuous mode.

In case of the decomposition of phenol we found as intermediate products in order of their appearance hydroquinone, quinone, maleic and oxalic acid and as final products CO and CO₂. Hydroquinone and oxalic acid were detected in very small amounts but could not be quantified, because of their high reaction rates. During the oxidation a brown foamy insoluble precipitate was formed as an intermediate, which was destroyed completely at the end of the oxidation however. This precipitate is possibly a polyaromatic system with a structure similar to humic acids. The remaining amount of organic carbon in the electrolyte after reaction (TOC) was determined to be about 13 ppm, which corresponds to a 98 % conversion to CO and CO₂.

For the decomposition of 2 - chlorophenol chlorinated intermediate products similar to the oxidation of phenol were found. Therefore it can be concluded that the cleavage of the chlorine takes place in parallel to the ring opening of the quinone ring to maleic and oxalic acid and could take place by an anodic dechlorination step. The cleaved chlorine was found as chloride, which was oxidized via chlorate to perchlorate in the electrolyte. Although during the reaction a similar brown precipitate as in the case of the destruction of phenol was observed as an intermediate, more than 98 % of initial carbon was transformed to CO and CO₂. The measured residual carbon in the process solution was 14 ppm, the remaining amount of adsorbable organic halogen (AOX) was measured with less than 3 ppm, corresponding to 1 % of the initial chlorine.

For the decomposition of 4 - chlorophenol the first step was the dechlorination leading further to hydroquinone and a reaction chain like phenol. Main intermediate product was the brown precipitate again. Conversion rates to CO and CO₂, TOC and AOX were similar to 2 - chlorophenol.

In case of the PCB - containing transformer oil the tri - and tetrachlorobenzenes were quantitatively destroyed, the PCB's showed only slow reaction rates.

In a final experimental part temperature and current density were optimized for the decomposition of phenol in the continuous mode. Highest conversion rates were achieved at 50 - 60 °C. A current density of 45 mA/cm² yielded a current efficiency relative to the decomposition of phenol of 75 %.

In the theoretical part of this work a kinetic model of the decomposition for each model substance was developed. A good agreement between calculated and experimental course of destruction could be achieved. The calculated rate are useful for process engineering of the indirect electrooxidation.

Inhalt

| | |
|------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Problemstellung und Zusammenfassung..... | 1 |
| 2. Grundlagen | 5 |
| 2.1 Die indirekte Elektrooxidation | 5 |
| 2.2 Literaturübersicht..... | 11 |
| 3. Experimentelles | 13 |
| 3.1 Das Co(III)/Co(II) - Redoxpaar | 13 |
| 3.2 Auswahl der Modells-substanzen..... | 16 |
| 3.3 Auswahl der Reaktionsbedingungen | 19 |
| 3.4 Experimenteller Aufbau..... | 20 |
| 3.4.1 Die Batchzelle..... | 20 |
| 3.4.2 Die kontinuierliche Zelle | 24 |
| 3.5 Analytik | 31 |
| 3.5.1 IR - Meßtechnik | 31 |
| 3.5.2 Gaschromatographie | 33 |
| 3.5.3 HPLC - Analytik..... | 37 |
| 3.5.4 TOC - Messungen..... | 41 |
| 3.5.5 AOX - Messungen | 42 |
| 3.5.6 Sonstige Analytik..... | 44 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion..... | 47 |
| 4.1 Abbau verschiedener Modells-substanzen | 47 |
| 4.1.1 Abbau von Phenol..... | 47 |
| 4.1.2 Abbau von 2 - Chlorphenol | 62 |
| 4.1.3 Abbau von 4 - Chlorphenol | 76 |
| 4.1.4 Abbau von PCB - haltigem Trafoöl..... | 86 |
| 4.2 Optimierung..... | 97 |
| 4.2.1 Optimierung der Stromausbeute beim Phenolabbau | 97 |
| 4.2.2 Optimierung der Temperatur beim Phenolabbau..... | 102 |
| 5. Kinetische Modellierung | 106 |
| 5.1 Abbau von Phenol | 106 |
| 5.2 Abbau von 2 - Chlorphenol | 112 |
| 5.3 Abbau von 4 - Chlorphenol | 119 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 6. Bewertung und Ausblick..... | 126 |
| 7. Literaturverzeichnis..... | 129 |
| 8. Anhang | 133 |
| 8.1 Häufig verwendete Symbole und Größen | 133 |
| 8.2 Berechnung des Dampfdrucks von Benzol, Phenol und Chinon | 134 |
| 8.3 Stoffdaten | 135 |
| 8.4 Extraktions - Eichungen | 136 |
| 8.4.1 Phenol | 136 |
| 8.4.2 p - Benzochinon..... | 137 |
| 8.4.3 2 - Chlorphenol..... | 138 |
| 8.4.4 4 - Chlorphenol..... | 139 |
| 8.4.5 Chlorchinon | 140 |
| 8.5 UV - Spektren..... | 141 |

1. Problemstellung und Zusammenfassung

In den vergangenen Jahren haben neben der traditionellen Verbrennung andere Verfahren zum Abbau organischer Schadstoffe in zunehmendem Maß an Bedeutung gewonnen. Die Notwendigkeit des Umweltschutzes und der daraus resultierende Druck der Öffentlichkeit auf Forschung und Entwicklung lassen ständig nach neuen Methoden zur Beseitigung dieser Schadstoffe suchen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß viele organische Substanzen durch höhere Oxidationsstufen bestimmter Übergangsmetalle oxidativ zerstört werden können. Dazu werden die organischen Schadstoffe in eine wäßrige Phase dispergiert, in der durch anodische Oxidation ständig die höhere Oxidationsstufe des Übergangsmetalls gebildet wird, wodurch die organischen Schadstoffe direkt oder indirekt über Hydroxylradikale im Idealfall bis zum CO_2 oxidiert werden. Dieses Verfahren nennt man indirekte Elektrooxidation bzw. Mediator - Elektrooxidation.

Ziel der vorliegenden Dissertation war es, die Eignung dieses elektrochemischen Verfahrens an ausgewählten organischen Modellsubstanzen zu erproben. Dazu sollten bereits vorhandene Elektrolysezellen für einen optimierten Experimentierbetrieb modifiziert und das Verfahren im Labormaßstab so weit entwickelt werden, daß die Umsetzung in eine Pilotanlage möglich würde. Weiterhin sollten geeignete Modellsubstanzen ausgewählt, die bei ihrem Abbau entstehenden Zwischen- und Endprodukte identifiziert und quantitativ erfaßt werden, wozu eine auf diesen Anwendungszweck zugeschnittene Analytik entwickelt werden mußte.

Desweiteren sollten geeignete Reaktionsbedingungen gewählt und die Effektivität bestimmenden Parameter im Hinblick auf CO_2 optimiert werden. In einem abschließenden theoretischen Teil sollten die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse in eine kinetische Beschreibung der stattfindenden Reaktionen umgesetzt werden.

Im experimentellen Teil dieser Dissertation wurde das Verfahren der indirekten Elektrooxidation zum Totalabbau organischer Schadstoffe zu CO_2 an ausgewählten Modellsubstanzen im Labormaßstab erprobt, wobei als Redoxmediator das Co(III)/Co(II) - Redoxpaar zum Einsatz kam. Eine Literaturstudie ergab, daß die indirekte Elektrooxidation schon länger bekannt ist, dabei jedoch die selektive organische Synthese unter Verwendung anderer Redoxmediatoren im Vordergrund stand. Erst in den letzten Jahren sind Veröffentlichungen zum Totalabbau mittels Co(III) erschienen, wobei sich hauptsächlich Arbeitsgruppen in den USA, Schottland und der Schweiz mit diesem Thema auseinandersetzen.

Nach grundlegenden Vorversuchen zur Abbaubarkeit verschiedener chlorierter und unchlorierter organischer Verbindungen wurde als erste Modellsubstanz Phenol ausgewählt, da es in seinem "klassischen" naßchemischen Oxidationsverhalten in der

Literatur eingehend untersucht worden ist. Darauf aufbauend wurden 2 - und 4 - Chlorphenol als weitere Modellsubstanzen eingesetzt, um das Verhalten des Chlors im Prozeß untersuchen zu können. Weiterhin wurde ein technisch anfallender Schadstoff, ein PCB - haltiges Trafoöl auf Trichlorbenzolbasis, untersucht. Durch Vorversuche zur Auswahl der Reaktionsbedingungen ergaben sich folgende geeignete Prozeßparameter:

| | |
|--------------|--------------------------------------|
| Temperatur: | 50 - 70 °C |
| Elektrolyt: | 0,1 - 0,5 M CoSO ₄ |
| | 3,0 M H ₂ SO ₄ |
| Stromdichte: | bis 100 mA/cm ² |

Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen kam eine Batchzelle mit einem Elektrolytvolumen von 200 ml zum Einsatz, die so modifiziert wurde, daß sie den experimentellen Bedürfnissen bezüglich Zell - und Elektrodengeometrie sowie der Durchmischung entsprach. Für Untersuchungen zur Verfahrensentwicklung und Umsatzbestimmung wurde eine kontinuierliche Apparatur mit einem Elektrolytvolumen von 1000 ml aufgebaut, die zusätzlich mit einer Blasensäule zur Abgaswäsche durch Nachoxidation versehen war. Bei beiden Apparaturen übernahm ein Rechner Steuerung und Meßdatenerfassung.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, eine auf diesen Anwendungszweck zugeschnittene Analytik zu entwickeln. Die CO - und CO₂ - Messungen wurden mittels Infrarotspektroskopie durchgeführt und durch gaschromatographische Analysen ergänzt. Als komplementäres Verfahren zur Bestimmung des im Elektrolyten verbliebenen Restkohlenstoffs dienen TOC - Messungen. Neben CO und CO₂ wurden auch die bei der Elektrolyse entstehenden Gase H₂ und O₂ gaschromatographisch bestimmt, wobei zur Sauerstoffmessung noch ein zusätzliches elektrochemisches Meßverfahren verwendet wurde. Die Identifikation der beim Abbau der Modellsubstanzen entstehenden frühen Zwischenprodukte erfolgte nach Extraktion der Produktlösung mit Benzol mittels GC/MS, die Quantifizierung mittels GC/FID. Die Quantifizierung der späten Reaktionsprodukte, insbesondere der Carbonsäuren, gelang mittels HPLC. Zur Bestimmung der anorganischen Chlor - Spezies (Chlorid, Chlorat und Perchlorat) diente eine ionenchromatographische Methode. In beiden Fällen erwies sich die Quantifizierung der zu bestimmenden Komponenten in der experimentell anfallenden Matrix mit hoher Sulfatkonzentration als äußerst schwierig. Als weitere analytische Verfahren kamen AOX - Messungen zur Bestimmung des organisch gebundenen Chlors, sowie die UV/VIS - und die IR - Spektroskopie zum Einsatz.

Beim Abbau von Phenol konnten die in der Literatur bei der "klassischen" naßchemischen Totaloxidation mittels Fe²⁺/H₂O₂ und bei der direkten anodischen Oxidation identifizierten Zwischenprodukte bestätigt werden. Dabei handelt es sich in der Reihenfolge ihres Auftretens um Hydrochinon, p - Benzochinon, Malein - und Oxalsäure, sowie CO₂. Hydrochinon und Oxalsäure konnten lediglich qualitativ nachgewiesen werden, da ihre Abbaugeschwindigkeiten sehr hoch sind und damit beide

Substanzen schnell abreagieren. Untersuchungen, bei denen die Zwischenprodukte als Ausgangssubstanzen eingesetzt wurden, bestätigten diesen Befund.

Beim Phenolabbau führten mechanistische Überlegungen zu einem radikalischen Mechanismus, wobei der Abbau sowohl über mit Co(III) gebildete Hydroxylradikale als auch direkt über Radikal - Kationen formuliert werden kann. Der Abbau über Hydroxylradikale erscheint jedoch am plausibelsten.

Als ein weiteres "Zwischenprodukt" beim Phenolabbau wurde ein brauner Schaum beobachtet, der mit fortschreitender Reaktion jedoch nahezu völlig abgebaut werden konnte. Bei diesem Niederschlag, der abgekürzt als UFO (Unknown Fusion Object) bezeichnet wurde, handelte es sich offensichtlich um ein polyaromatisches System mit huminsäureähnlicher Struktur. Trotz dieses Niederschlags wurden mehr als 98 % des eingesetzten Kohlenstoffs als CO und CO₂ gefunden. Der Restgehalt als TOC in der Produktlösung, der vermutlich überwiegend von nicht abbaubaren Bestandteilen des UFO's gebildet wird, lag bei ca. 13 ppm.

Im Rahmen dieser Experimente wurden auch Untersuchungen zum Phenolabbau durch direkte Elektrooxidation und unter Verwendung von Ce(IV)/Ce(III) als Redoxmediator durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß lediglich die indirekte Elektrooxidation mit Co(III) in der Lage war, hohe Abbauraten zu erzielen.

Auch beim Abbau von 2 - Chlorphenol konnten die erwarteten Zwischen - und Endprodukte identifiziert werden. Im allgemeinen handelte es sich dabei um die dem Phenolabbau entsprechenden chlorierten Zwischenprodukte. Die Chlorabspaltung findet parallel zur Ringöffnung von Chlor - p - Benzochinon zu Malein- und Oxalsäure statt und kann über den Mechanismus einer anodischen Dechlorierung erklärt werden. Das dabei freigesetzte Chlorid wurde im Anschluß an die Kohlenstoffoxidation über Chlorat zu Perchlorat aufoxidiert und verblieb in der Produktlösung. Obwohl auch beim Abbau von 2 - Chlorphenol als Zwischenprodukt der braune Niederschlag (UFO) auftrat, konnte auch hier mehr als 98 % des eingesetzten Kohlenstoffs als CO und CO₂ gefunden werden. Der Rest - TOC lag mit 14 ppm Kohlenstoff in der gleichen Größenordnung wie beim Phenol. Das in der Produktlösung verbleibende organisch gebundene Chlor entsprach etwa 1 % des eingesetzten Chlors. Beide Restgehalte basierten wahrscheinlich wiederum auf nicht abbaubaren Bestandteilen des UFO's. Das Chloratom der Modellsubstanz senkt die Reaktivität, die sich in der reduzierten Abbaugeschwindigkeit von 2 - Chlorphenol gegenüber Phenol äußerte. Dieser Effekt war beim 4 - Chlorphenol, dessen Abbau langsamer erfolgt, stärker ausgeprägt. Hier fand als erster Reaktionsschritt die Dechlorierung mit sofortiger Hydroxylierung zum Hydrochinon statt, womit das 4 - Chlorphenol den gleichen Reaktionspfad wie Phenol zeigte. Der größte Teil wurde jedoch wiederum über das UFO abgebaut, wo das Chloratom in der para - Stellung vermutlich für eine zusätzliche Stabilisierung und einen nochmals verlangsamten Abbau sorgte. Die Wiederfindungsquoten an Kohlenstoff als CO und CO₂ sowie die TOC - und AOX - Gehalte der nach Versuchsende erhaltenen Produktlösungen entsprachen denjenigen der Versuche mit 2 - Chlorphenol.

Ein anderes Bild ergab sich beim Abbau des PCB - haltigen Trafoöls. Zwar ließen sich auch hier die Tri - und Tetrachlorbenzole dieser Mischung vollständig abbauen, die polychlorierten Biphenylen zeigten jedoch nur geringe Abbauraten.

In einem abschließenden experimentellen Abschnitt wurde versucht, die für den Abbau von Phenol wichtigen Parameter wie Temperatur und Stromdichte in der kontinuierlichen Apparatur zu optimieren. Die höchsten Durchsätze an Phenol durch die Apparatur ergaben sich bei Temperaturen von 50 - 60 °C. Diese Temperatur repräsentiert den Kompromiß zwischen der mit höherer Temperatur steigenden Reaktionsgeschwindigkeit und der sinkenden Co(III) - Stabilität. Bei Strömen von 14 A, was bei der experimentellen Anordnung einer Stromdichte von 45 mA/cm² entsprach, ergaben sich Stromausbeuten bezüglich des Phenolabbaus von 75 %. Da die reine Co(III) - Bildung ebenfalls Stromausbeuten von etwa 75 % erzielte, bedeutet das eine verlustfreie Reaktion des elektrochemisch erzeugten Co(III) mit dem organischen Material.

In dem abschließenden theoretischen Teil wurden die aus den experimentellen Beobachtungen beim Abbau der jeweiligen Modellsubstanzen entwickelten kinetischen Modelle an die experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe angepaßt. Die bei dieser Modellierung erhaltenen relativen Geschwindigkeitskonstanten können für eine verfahrenstechnische Umsetzung genutzt werden.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die indirekte Elektrooxidation ein geeignetes Verfahren zur Zerstörung organischer Schadstoffe unter milden Bedingungen ist. Sie besitzt ein beträchtliches Anwendungspotential und bietet eine Reihe von Möglichkeiten, auch im Hinblick auf die organische Elektrosynthese.

2. Grundlagen

2.1 Die indirekte Elektrooxidation

In einer konventionellen ungeteilten Elektrolysezelle, bestehend aus Anode, Kathode und Elektrolyseraum mit dem Elektrolyten, finden alle oxidativen Prozesse an der Anodenoberfläche statt, während an der Kathode Reduktionen ablaufen. Wird der zu oxidierende Schadstoff direkt an der Anode oxidativ abgebaut, handelt es sich um eine direkte Elektrooxidation.

Im Gegensatz dazu erfolgt die Oxidation im indirekten Fall über einen sogenannten Mediator. Mediatoren sind meist Übergangsmetallionen, können aber auch komplizierte organische Verbindungen sein. Bei der indirekten Elektrooxidation liegt das Übergangsmetallion im Elektrolyten zunächst in einer niedrigen Oxidationsstufe vor und wird an der Anode zu einer höheren Oxidationsstufe aufoxidiert. Dadurch fungiert es als Oxidationsmittel und baut den organischen Schadstoff oxidativ ab. Das Metallion wird dabei reduziert, um anschließend an der Anode wieder aufoxidiert werden zu können. Das Prinzip der indirekten Elektrooxidation für den Fall des Totalabbaus des Schadstoffs zu CO_2 ist in Abbildung 2.1-1 schematisch aufgezeichnet.

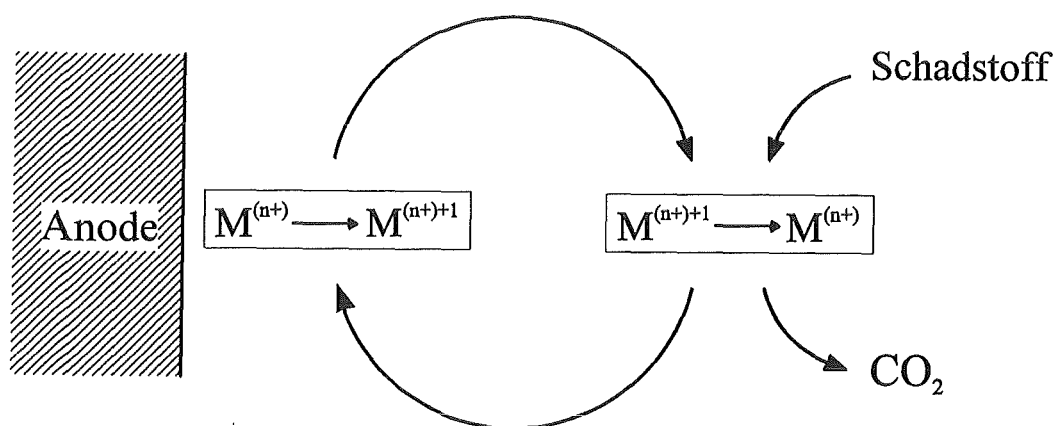
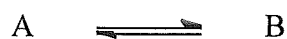


Abb. 2.1-1: Prinzip der indirekten Elektrooxidation

Da bei der indirekten Elektrooxidation der Mediator im Elektrolyten gelöst vorliegt, spielen, anders als bei der Direktoxidation, Transportprozesse des organischen Eduktes zur Elektrodenoberfläche keine Rolle. Zu jeder Zeit und an jeder Stelle der Elektrolysezelle liegen aktive Spezies vor, die den im Elektrolyten gelösten oder dispergierten Schadstoff oxidieren können. Darin liegt ein entscheidender Vorteil der indirekten Elektrooxidation gegenüber der direkten Variante.

Die Stärke der "Oxidationskraft" und damit ein Maß dafür, wie weit organische Schadstoffe abgebaut werden, läßt sich bei der direkten Elektrooxidation über das Anodenpotential variieren. Den entsprechenden Parameter bei der indirekten Elektrooxidation findet man im Redoxpotential des Mediators, der sich über den Einsatz verschiedener Mediatoren variieren läßt.

Das Redoxpotential und damit die oxidierende Kraft eines Redoxsystems erhält man über die freie Enthalpie. Für die freie Enthalpie ΔG der Reaktion



gilt

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \cdot \ln \frac{a(B)}{a(A)} \quad (2.1-1)$$

Mit

$$\Delta G = - |z| \cdot F \cdot E \quad (2.1-2)$$

erhält man das Redoxpotential E

$$E = E^0 - \frac{R T}{z F} \cdot \ln \frac{a(B)}{a(A)} \quad (2.1-3)$$

Gleichung 2.1-3 ist die Nernst'sche Gleichung [1]. Dabei bedeuten a die Ionenaktivität, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, z die Anzahl der beteiligten Elektronen und F die Faraday - Konstante. Für den Fall der Redoxreaktion



mit $z = 1$, Raumtemperatur ($25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$) und der Umrechnung von natürlichen auf dekadischen Logarithmus reduziert sich Gleichung 2.1-3 auf

$$E = E^0 - 0,059 \cdot \log \frac{a(M^{(n+)})}{a(M^{(n+)+1})} \quad (2.1-4)$$

Daraus kann man erkennen, daß das Redoxpotential E eines Redoxpaares $M^{(n+)+1}/M^{(n+)}$ lediglich von den Ionenaktivitäten der beiden Spezies abhängig ist. Wenn sowohl der Ausgangsstoff als auch das Reaktionsprodukt (Oxidations- und Reduktionsmittel) die Aktivität 1 besitzen, wird $E = E^0$. E^0 nennt man Standard - EMK (Elektromotorische Kraft) oder Normalpotential eines Redoxsystems.

Somit kann man durch die Auswahl eines bestimmten Redoxmediators den Abbau des organischen Schadstoffs steuern. Ein Redoxmediator mit einem hohen Normalpotential ist in der Lage, einen Schadstoff sehr weit, im Idealfall bis zum CO_2 , zu zersetzen. Beim Einsatz von Redoxmediatoren mit geringerem Normalpotential bleibt die Reaktion eventuell in einem früheren Stadium des Abbaus stehen, so daß sich mit diesem Verfahren auch gezielte organische Synthese allein durch die Auswahl des Redoxmediators durchführen läßt. Darauf wird in Kapitel 2.2 noch eingegangen werden.

Tabelle 2.1-1 zeigt eine Auswahl gebräuchlicher Redoxmediatoren mit den zugehörigen Normalpotentialen [2], bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE).

Tabelle 2.1-1: gebräuchliche Redoxmediatoren mit den zugehörigen Normalpotentialen

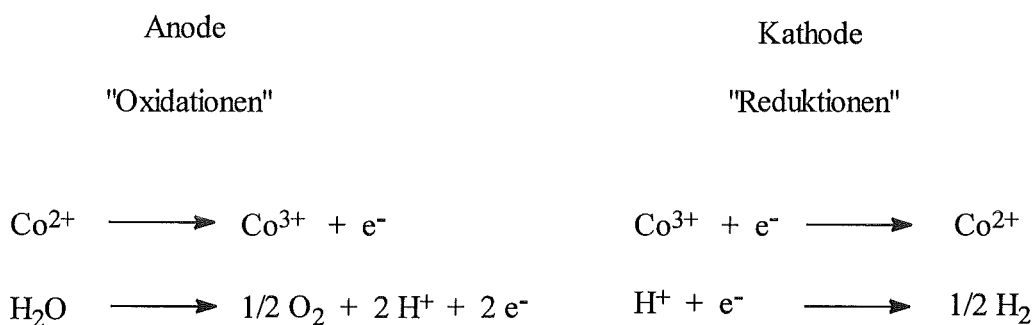
| Redoxpaar | Normalpotential [V] |
|---------------------|---------------------|
| Ag^{2+} / Ag^+ | 1,987 |
| Co^{3+} / Co^{2+} | 1,808 |
| Pb^{4+} / Pb^{2+} | 1,694 |
| Mn^{3+} / Mn^{2+} | 1,509 |
| Ce^{4+} / Ce^{3+} | 1,28 |
| Fe^{3+} / Fe^{2+} | 0,771 |

Im Interesse einer vollständigen Oxidation aller einzusetzenden Modellsubstanzen und Schadstoffe zu CO_2 sollte man als Redoxmediator denjenigen mit dem höchsten Normalpotential, nämlich $Ag(II)/Ag(I)$, auswählen. Das Silber - Redoxpaar wirft jedoch einige experimentelle Schwierigkeiten auf. So scheidet sich zum einen Silber kathodisch elementar ab (Abscheidungspotential für $Ag(I)/Ag(0)$: 0,7991 V), so daß man eine durch ein Diaphragma geteilte Elektrolysezelle einsetzen müßte. Dies scheiterte jedoch daran, daß kein Diaphragma erhältlich war, welches bei den ausgewählten Reaktionsbedingungen und Stromdichten (siehe Kapitel 3.3) über längere Zeit stabil war. Desweiteren werden eventuell während des Prozesses auftretende Halogenide (aus halogenierten Edukten) als schwerlösliche Silber(I) - Salze ausgefällt und das Silber dem Elektrolysevorgang entzogen.

Somit wird als Redoxmediator das durch $Co(III)/Co(II)$ gebildete Redoxpaar ausgewählt, da es nach $Ag(II)/Ag(I)$ das höchste Normalpotential besitzt und keine schwerlöslichen Halogenide bildet. Desweiteren scheidet sich Cobalt nicht kathodisch ab, da das Abscheidungspotential für das Redoxpaar $Co(II)/Co(0)$ mit - 0,277 V weit

unter demjenigen für die Wasserstoffbildung (H^+/H_2 : 0 V per Definition) liegt. Darüberhinaus ist die kathodische Reduktion von Co(III) offenbar gehemmt, wobei als Kathodenreaktion in schwefelsaurer Lösung hauptsächlich die Wasserstoffbildung beobachtet werden kann. Demnach kann auf ein Diaphragma verzichtet und in einer ungeteilten Zelle gearbeitet werden. Somit reduzierte sich das Prozeßprinzip auf ein "Ein - Topf - Verfahren", wobei eine Cobalt(II) - Lösung als Elektrolyt verwendet, der Schadstoff darin gelöst oder dispergiert und zu CO und CO₂ abgebaut wurde.

Vereinfacht finden dabei an Anode und Kathode im einzelnen folgende Reaktionen statt:



Daran ist zu erkennen, daß, konkurrierend zur anodischen Oxidation des Co(II), aus Wasser Sauerstoff gebildet wird. Um möglichst hohe Stromausbeuten, bezogen auf die Co(III) - Bildung, zu erzielen, muß ein Elektrodenmaterial als Anode eingesetzt werden, welches die Wasseroxidation unterdrückt, beziehungsweise für die Sauerstoffbildung eine hohe Überspannung aufweist. Dies gelingt sehr gut mit Platin. Es ist darauf zu achten, daß die unerwünschte kathodische Reduktion des bereits gebildeten Co(III), die offenbar ohnehin kinetisch gehemmt ist, soweit wie möglich unterdrückt wird, um möglichst hohe Stromausbeuten zu erzielen. Diesen Effekt erreicht man über ein großes Anoden - zu Kathodenflächenverhältnis. Dadurch verringert sich die Rate für die Reduktion des Co(III) weiter, so daß, wie die Experimente gezeigt haben, die Wasserstoffbildung dominiert. Eine Reduzierung der Kathodenfläche ist jedoch nicht in beliebigem Maße möglich, da sonst die kathodischen Stromdichten zu groß würden und zu Korrosionsproblemen des Kathodenmaterials führen. In Vorversuchen erwies sich ein Größenverhältnis von Anode zu Kathode von ungefähr 5 : 1 als sinnvoll.

Nach Gleichung 2.1-4 hängt das in der Lösung vorhandene Redoxpotential von den Ionenaktivitäten von Co(II) und Co(III) ab. Weil aber die Ionenaktivitäten direkt proportional den jeweiligen Ionenkonzentrationen sind ($a_i = f_i \cdot c_i$, mit f_i = Aktivitätskoeffizient), läßt sich über die Messung des Redoxpotentials eine Aussage über die Co(III) - Konzentration in der Lösung machen. Da andererseits die aktuelle Co(III) - Konzentration auch in direktem Zusammenhang mit der Oxidation der organischen Substanz steht, ist das Redoxpotential auch ein Maß für den Abbau des organischen Schadstoffs. Niedrige Co(III) - Konzentration bedeutet nach Gleichung 2.1-4 ein niedriges Redoxpotential und damit eine schnelle Reaktion des Schadstoffs mit dem Mediator. Im Gegensatz dazu entspricht ein hohes Redoxpotential einer hohen

Co(III) - Konzentration und damit keiner oder nur einer sehr langsamen Reaktion des Co(III) mit dem organischen Material.

In Abbildung 2.1-2 ist der Verlauf des Redoxpotentials (gegen Ag/AgCl - Referenz) während der indirekten Elektrooxidation von 0,2 ml Benzol dargestellt.

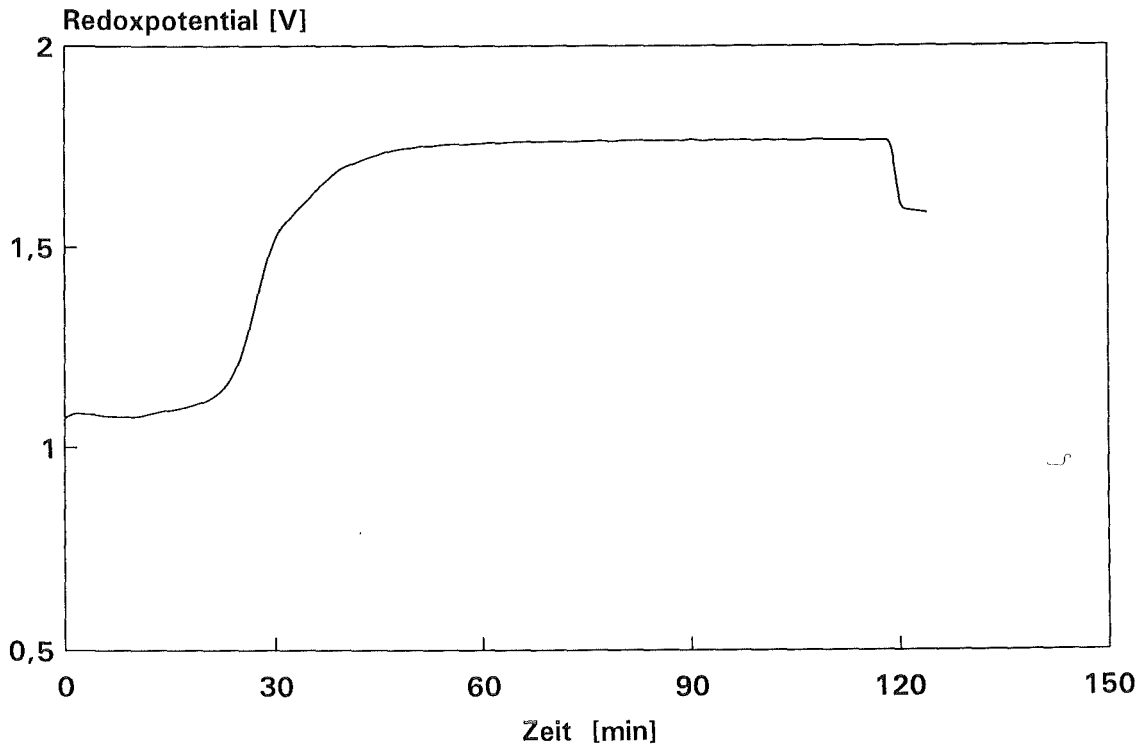


Abb. 2.1-2: Messung des Redoxpotentials als Maß für die Reaktion

Dabei wurden in einem Batch - Experiment 0,2 ml Benzol oxidiert, wobei auf die dabei eingesetzte Elektrolysezelle und die ausgewählten Reaktionsbedingungen in Kapitel 3.3 und 3.4.1 noch näher eingegangen werden wird. Wie aus Abbildung 2.1-2 zu erkennen ist, bleibt das Redoxpotential bis zu einer Reaktionszeit von 30 Minuten niedrig. Hier findet eine rasche Reaktion des Benzols mit Co(III) statt, während der nach 30 Minuten beginnende Anstieg des Redoxpotentials mit dem Ende der Reaktion und dem bis dahin erfolgten Totalabbau des Benzols zu CO und CO₂ zusammenfällt. Dieser Befund wurde mit Messungen zur CO - und CO₂ - Bildung sowie der Konzentration an organischem Kohlenstoff im Elektrolyten bestätigt. Der Abfall des Redoxpotentials nach 120 Minuten Reaktionszeit ist auf eine nicht feldfreie Messung mit einer Potentialelektrode, die sich im Elektrolysegefäß befindet, zurückzuführen. Nach 120 Minuten wurde der Elektrolysestrom abgeschaltet, damit durch die Elektroden kein elektrisches Feld erzeugt wird und der wahre Potentialwert gemessen werden kann. Je nach geometrischer Anordnung in der Zelle muß derjenige Betrag, der durch das Abtasten der Feldlinien mit der Potentialelektrode hervorgerufen wird, durch Abschalten

des Stromes festgestellt und vom gemessenen Potential abgezogen bzw. dazuaddiert werden. Geringe Änderungen in der Elektrodengeometrie, wie beispielsweise leichtes Drehen der Potentialmeßkette, können deutliche Änderungen im gemessenen Redoxpotential bewirken.

Die Messung des Redoxpotentials wurde mit einer Einstabmeßkette durchgeführt. Abbildung 2.1-3 zeigt das Prinzip einer solchen Einstabmeßkette mit integrierter Referenzelektrode.

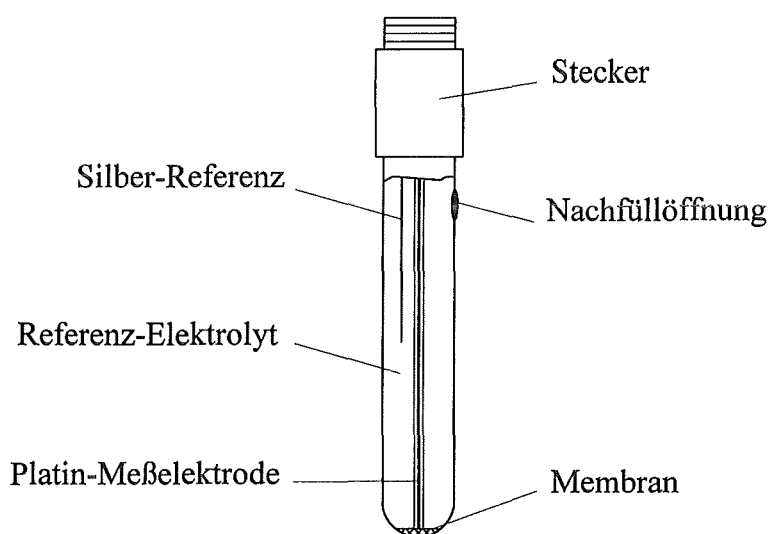


Abb. 2.1-3: Einstabmeßkette mit integrierter Referenzelektrode

Dabei wird mit einer Platin - Meßelektrode das Potential gegen eine Referenzelektrode (Ag/AgCl in 3 M KCl) gemessen. Somit muß zum gemessenen Potential noch das Potential der Referenzelektrode (+ 0,208 V bei Raumtemperatur) addiert werden, um das wahre Redoxpotential im Elektrolyten zu erhalten [3]. Mit dieser Anordnung läßt sich zumindest bei niedrigen Co(III) - Konzentrationen, wie schon erwähnt, einfach, schnell und zuverlässig durch die Messung des Redoxpotentials eine Aussage über die aktuell vorhandene Co(III) - Konzentration und damit über den Abbau des organischen Materials treffen.

Bei den bisher aufgeführten Sachverhalten handelt es sich lediglich um einige allgemeine Aspekte zur indirekten Elektrooxidation. Anwendung könnte ein derartiges Verfahren dort finden, wo konventionelle Abbauprozesse wie beispielsweise die Verbrennung oder biochemischer Abbau ihre Grenzen haben. Der Abbau halogenierter Aromaten beispielsweise gelingt zwar in Verbrennungsanlagen bei höheren Temperaturen, doch ist die bei der Verbrennung auftretende Dioxinproblematik bis heute nicht vollständig geklärt [82, 83]. Zusätzlich treten große Mengen von

Halogenidsalzen aus der Abgaswäsche auf, die entsorgt werden müssen. Auch der bakterielle Abbau mancher chlorierter Aromaten ist nur schwer möglich, da sich manche Verbindungen als nahezu bioresistent erweisen. Hier könnte die indirekte Elektrooxidation ihre Chancen haben, da die zur Bildung von Dioxinen notwendigen höheren Temperaturen nicht erreicht werden. Zum Einsatz könnte das Verfahren also beim Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen, aber auch bei der Zerstörung verschiedenartiger Schadstoffe, wie PCB - haltigem Trafoöl oder Deponiesickerwässern kommen. Einzige Bedingung ist dabei, daß der Schadstoff in reiner oder zumindest stark konzentrierter Form vorliegt. Eine Lösung des Schadstoffes in einem harmlosen Lösungsmittel hätte zur Folge, daß überwiegend Lösungsmittel oxidiert würde, was natürlich die Effektivität des Prozesses stark herabsetzen würde. Auch eine wäßrige Lösung des Schadstoffes wäre ungeeignet, da dadurch der Elektrolyt stark verdünnt werden würde und ständig Wasser aus dem Prozeß ausgeschleust werden müßte.

Ein weiterer interessanter Aspekt wäre die Anwendung in der Abgasreinigung, wobei organisch belastete Abgase durch eine mit Mediator und Elektrolyt gefüllte Säule durchperlen würden. Untersuchungen über die verfahrenstechnische Anwendung der indirekten Elektrooxidation sollten jedoch nicht Thema dieser Arbeit sein.

2.2 Literaturübersicht

Bei der indirekten Elektrooxidation handelt es sich um ein aus der Elektrosynthese bekanntes Verfahren. Erste Veröffentlichungen aus dem vergangenen Jahrhundert [4] und dem Beginn dieses Jahrhunderts [5,6] beschäftigten sich mit der Oxidation verschiedener Toluole zu Benzaldehyd. Seit dieser Zeit wurde die indirekte Elektrooxidation zur organischen Synthese in der Literatur ausführlich behandelt [7 und Zitate darin], wobei in den Jahren ab 1970 die Zahl der Veröffentlichungen stark zunahm. Diskutiert wurden dabei meist die durch Ag(II)/Ag(I) [8 - 11], Co(III)/Co(II) [12 - 14], Ce(IV)/Ce(III) [15 - 20] und Mn(III)/Mn(II) [21 - 23] gebildeten Redoxpaare. In einer Reihe von Veröffentlichungen wurden Vergleiche zwischen verschiedenen Mediatoren [11, 16, 24, 25] gezogen und auch verschiedene Mediatormischungen untersucht, wobei die Anwesenheit katalytischer Mengen an Silber auf die Co(III) - [26, 27], die Ce(IV) - [15, 19] und die Mn(III) - Bildung [21 - 23] im Vordergrund stand. Bei den Synthesereaktionen handelte es sich meist um die Oxidationen aromatischer Verbindungen wie die Oxidation von Benzol zu Chinon [8, 10, 11, 13, 22, 28] und die Seitenkettenoxidation verschiedener Toluole zu den entsprechenden Benzaldehyden [13, 16, 17, 19, 20, 28, 29]. Veröffentlicht wurden weiterhin Untersuchungen zur Chemie der einzelnen Mediator - Redoxpaare, inklusive der Kinetik zur Bildung der jeweils höheren Oxidationsstufe [8, 24, 26, 30]. Ebenfalls untersucht wurde eine Reihe exotischer Mediatoren wie Bromide für die Oxidation von Aminen zu Nitrilen [31], Iodide für die Oxidation von Aminen und Enaminen [32], Organotelluride [33], Triarylamine zur

Oxidation von Benzylalkoholen zu Benzaldehyden [34], Cobalt - Komplexe für die Reduktion von Carbonsäuren zu Aldehyden [35] und die Reduktion von CO_2 zu CO [36, 37].

Für die organische Synthese läßt sich zusammenfassend feststellen, daß die Reaktivität des Oxidationsmediators erwartungsgemäß mit steigendem Normalpotential zunimmt, während hingegen die Selektivität abnimmt. Dieser Sachverhalt wurde zum Totalabbau organischer Substanzen zu CO und CO_2 überwiegend mit Mediatoren mit hohem Redoxpotential ausgenutzt. Zwar befassen sich auch einige Veröffentlichungen mit dem oxidativen Abbau organischer Substanzen durch Mediatoren mit niedrigem Normalpotential wie Fe(III)/Fe(II) und Ce(IV)/Ce(III), meistens werden jedoch die durch Co(III)/Co(II) und vor allem Ag(II)/Ag(I) gebildeten Redoxpaare eingesetzt.

Über den Abbau organischer Substanzen im Sinne einer Totaloxidation zu CO_2 wurde erst ab 1970 in der Literatur eingehend berichtet. Eine Offenlegungsschrift von 1976 [38] beschäftigte sich erstmals mit diesem Thema in Form eines *Verfahrens und Vorrichtung zur Entkeimung und Entgiftung von Flüssigkeiten mittels anodischer Oxidation unter Zusatz von Silber*. 1988 veröffentlichten MOLTON, FASSBENDER, NELSON und CLEVELAND erste Ergebnisse zum Totalabbau verschiedener Modellsubstanzen, insbesondere Hexon (Methylisobutylketon) mit Nickel, Cobalt und Silber [39]. Ebenfalls 1988 wurde ein europäisches Patent erteilt, mit welchem der Abbau verschiedenartiger Schadstoffe mittels indirekter Elektrooxidation mit Silber und Cobalt geschützt wurde [40]. Dieses Patent wurde 1990 von einer weiteren Veröffentlichung gefolgt [41], in der erste Ergebnisse mit Silber in der vom Patent geschützten Apparatur in Schottland publiziert wurden, ohne jedoch relevante Daten wie Abbauraten oder ähnliche Kenngrößen zu veröffentlichen. 1991 begann eine Arbeitsgruppe um FARMER in den USA sich ebenfalls mit der indirekten Elektrooxidation zum Totalabbau organischer Schadstoffe zu beschäftigen. Nach ersten Untersuchungen zum Abbau von Ethylenglycol mit Silber, Cobalt und Eisen [42] folgten weitere Veröffentlichungen zum Abbau von Ethylenglycol und Benzol mit Silber [43], zum Abbau von Ethylenglycol mit Cobalt und Eisen [44] und 1992 auch ein Artikel zum Abbau verschiedener Chlorverbindungen mit Cobalt [45]. Modellsubstanzen waren dabei 1,3 - Dichlor - 2 - propanol, 2 - Chlor - 1 - propanol und als unchlorierte Substanzen Ethylenglycol und Isopropanol. Im August 1993 wurden von dieser Gruppe Ergebnisse von Arbeiten im halbtechnischen Maßstab auf einem Symposium präsentiert, die den Abbau technisch auftretender Schadstoffe (Schneidöle) vornehmlich mit Silber zum Thema hatten [46]. Die letztgenannten Veröffentlichungen zeigen den aktuellen Stand der Entwicklung zum Abbau organischer Schadstoffe durch indirekte Elektrooxidation und dienen teilweise als Basis für Arbeiten im Rahmen dieser Arbeit.

3. Experimentelles

3.1 Das Co(III)/Co(II) - Redoxpaar

Cobalt als Element der 8. Übergangsgruppe mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ ist in der Lage sowohl ein zwei - als auch ein dreiwertiges Kation zu bilden. Bei den einfachen unkomplexierten Verbindungen ist die zweiwertige Stufe wesentlich stabiler als die dreiwertige, während bei den komplexen Verbindungen die Stabilitätsverhältnisse umgekehrt liegen. Dies kommt in den Normalpotentialen für die in Tabelle 3.1-1 aufgeführten Cobalt - Redoxsysteme zum Ausdruck.

Tabelle 3.1-1: Normalpotentiale verschiedener Cobalt - Redoxsysteme [2]

| Cobalt - Redoxsystem | Normalpotential [V] |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ | 1,808 |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ | 0,108 |
| $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ | - 0,83 |

Nichtkomplexe Co(III) - Salze und auch Aquokomplexe (siehe unten) lassen sich somit nur relativ schwer beispielsweise mittels Ozon oder, wie in diesem Fall, elektrochemisch durch Oxidation von Co(II) - Salzen darstellen und sind als starke Oxidationsmittel in der Lage, Wasser in saurer Lösung unter Übergang in Co(II) - Salze zu Sauerstoff zu oxidieren (E^0 für $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,229 \text{ V}$; [2]). Die aus den entsprechenden Co(II) - Verbindungen gewinnbaren Ammoniak - und Cyano - Komplexe von Co(III) sind dazu nicht in der Lage und sind daher auch in wässriger Lösung stabil.

In wässriger Lösung bildet Co(II) oktaedrische rote Komplexe vom Typ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, die sich bei Temperaturen oberhalb $35 \text{ }^\circ\text{C}$ leicht entwässern, während die ebenfalls oktaedrischen Hexaquokomplexe des elektrochemisch erzeugten Co(III) blau sind. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ist in wässriger Lösung teilweise in $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ und H^+ dissoziiert und zersetzt sich unter Sauerstoffentwicklung wieder rückwärts zu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Die Stabilität des dreiwertigen Cobalts ist stark temperaturabhängig. Lässt man eine wässrige Co(III) - Lösung bei Raumtemperatur stehen, so ist noch nach mehreren Stunden eine deutliche Blaufärbung zu erkennen. Erhöht man die Temperatur lediglich auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$, so wird das Co(III) innerhalb weniger Minuten unter Sauerstoffentwicklung zu einer roten Co(II) - Lösung reduziert. Abbildung 3.1-1 zeigt diesen Sachverhalt deutlich.

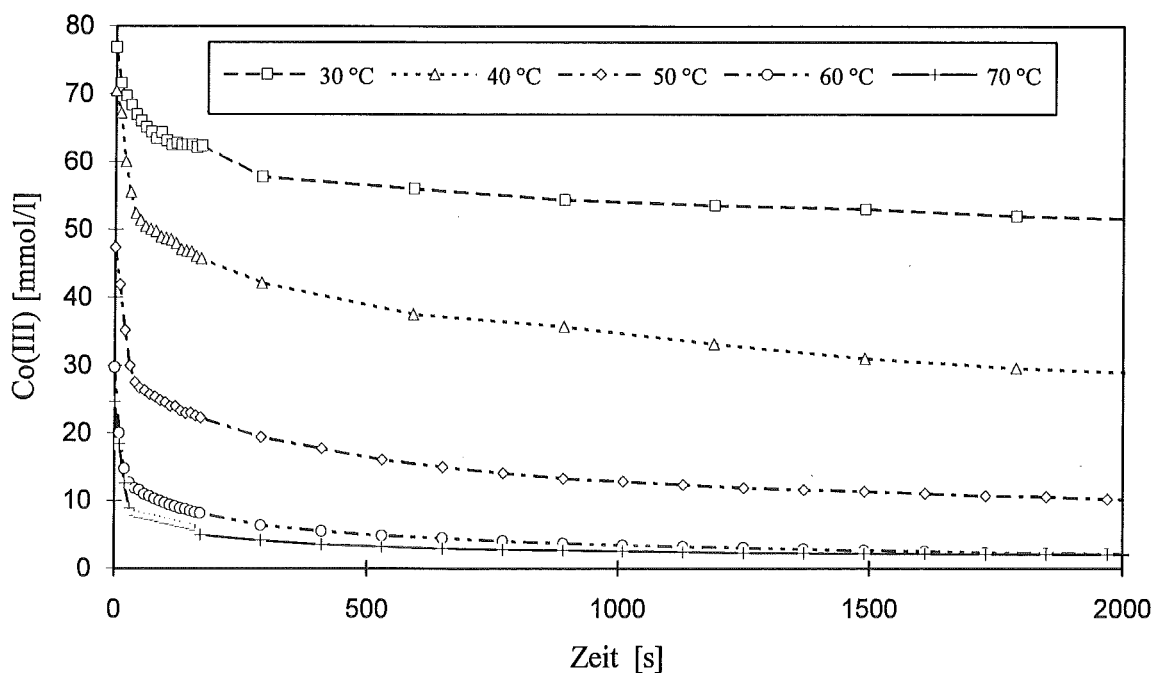
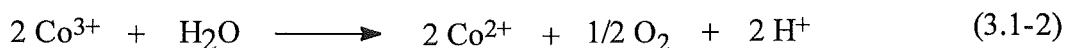
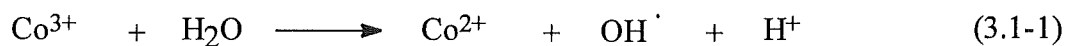


Abb. 3.1-1: Temperaturabhängigkeit der Co(III) - Stabilität

Aufgetragen ist für verschiedene Temperaturen die Abnahme der Co(III) - Konzentration. Dabei wurden 300 ml 0,5 M CoSO₄ in 3 M H₂SO₄ jeweils 15 Minuten bei 6 A (100 mA/cm²) elektrolysiert, der Strom abgeschaltet und die Co(III) - Konzentration mittels eines Lichtleiterphotometers bei einer Wellenlänge von 606 nm verfolgt (vgl. Spektrum S. 47). Man erkennt deutlich die bei höheren Temperaturen verringerte Co(III) - Stabilität, die sich in einem wesentlich schnelleren Abbau des Co(III) durch die Reaktion mit Wasser nach Gleichung 3.1-2 äußert und der eine Bildung von Hydroxylradikalen nach Gleichung 3.1-1 vorausgeht.



Die bei höheren Temperaturen verringerte Co(III) - Stabilität repräsentiert auch die im Durchflußexperiment maximal erzielbaren Co(III) - Konzentration (Abbildung 3.1-2).

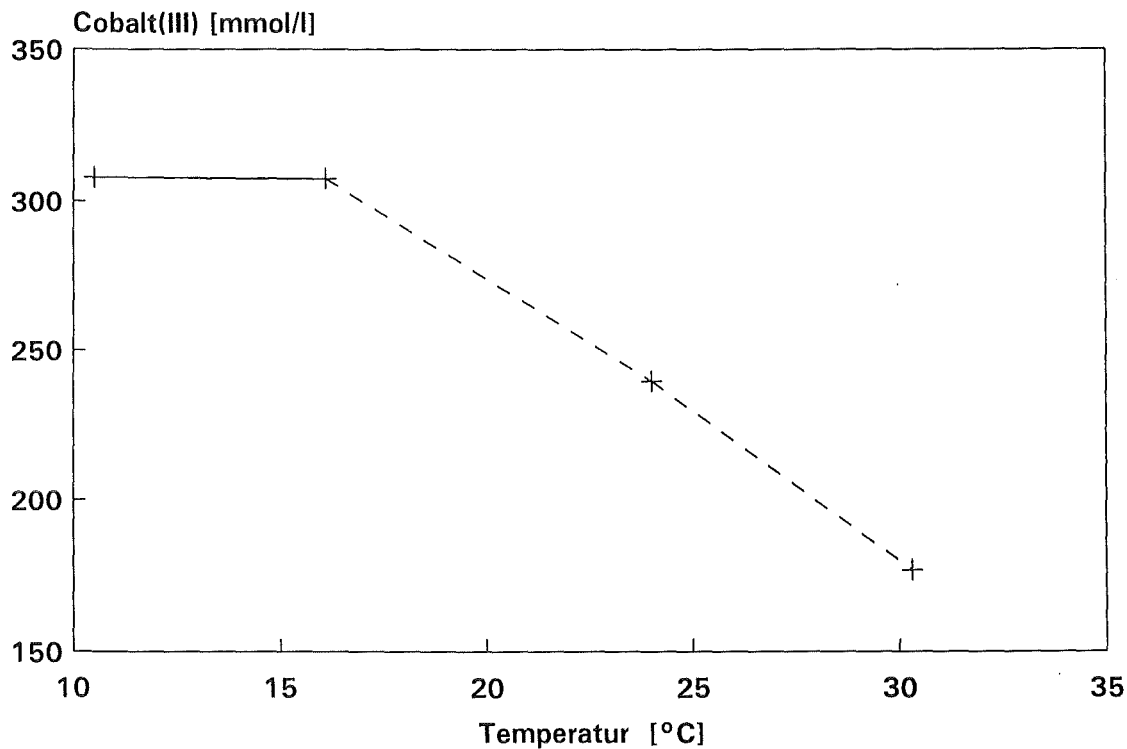


Abb. 3.1-2: Temperaturabhängigkeit der Co(III) - Stabilität

Aufgetragen ist die in einer Durchflußzelle bei einem Strom von 40 A mit 670 cm^2 Platinnetz als Anode und einem Fluß von 2 l/h aus einer 0,5 M CoSO_4 in 3 M H_2SO_4 per Elektrooxidation erreichte Co(III) - Konzentration. Dabei läßt sich deutlich erkennen, daß bei steigender Temperatur oberhalb von 15 °C die erreichte Co(III) - Konzentration bis auf ca. 35 % der eingesetzten Co(II) - Konzentration zurückgeht. Die Ursache dafür ist wieder in der thermischen Instabilität des Co(III) zu finden, da bei höheren Temperaturen die Reduktion von Co(III) zu Co(II) über die Wasseroxidation schneller abläuft als die elektrochemische Bildung des dreiwertigen Cobalts. Daraus resultiert die Forderung, die indirekte Elektrooxidation bei möglichst niedrigen Temperaturen (unter 20 °C) zu betreiben, da hier die Co(III) - Stabilität und damit das Redoxpotential in der Prozeßlösung am größten ist. Auf diesen Sachverhalt wird in den Kapiteln 3.3 und 4.2.2 nochmals näher eingegangen werden.

3.2 Auswahl der Modellsubstanzen

Für die Verfahrensentwicklung wurden an Stelle realer Schadstoffe bei den Laborexperimenten ausgewählte Modellsubstanzen eingesetzt. Der Auswahl der Modellsubstanzen kam dabei eine besondere Bedeutung zu, da diese einerseits Modellcharakter zur Untersuchung einfacher Reaktionspfade, andererseits aber eine möglichst große Ähnlichkeit zum realen Schadstoff aufweisen mußten.

In Vorversuchen wurde in einer kleinen Batchzelle die Anwendbarkeit der indirekten Elektrooxidation mit Cobalt als Mediator auf ein möglichst breites Schadstoffspektrum untersucht. Dazu wurden verschiedenartige Modellsubstanzen eingesetzt und anschließend dann daraus diejenigen Substanzen ausgewählt, an denen ausgedehnte Untersuchungen mit Identifizierung des Reaktionspfades durchgeführt werden sollten. Die Klassifizierung der Substanzen erfolgte nach jeweils halogenierten und nicht halogenierten Kohlenwasserstoffen mit sp^3 - hybridisierten Kohlenstoffatomen (Alkane), sp^2 - (Alkene und Aromaten) und sp - hybridisierten Kohlenstoffatomen (Alkine). Die eingesetzten Modellsubstanzen faßt Tabelle 3.2.1 zusammen.

Tabelle 3.2-1: In Vorversuchen eingesetzte Modellsubstanzen

| Substanzklasse | nicht halogeniert | halogeniert |
|-------------------|-------------------|---------------------------|
| sp^3 (Alkane) | Dodekan | 1 - Chloroktan |
| | Glykol | 1,1,1 - Trichlorethan |
| | | 1 - Jodoktan |
| sp^2 (Alkene) | 1 - Okten | 1,2 - Dichlorethylen |
| | 1,7 - Oktadien | 1,4 - Dichlor - 2 - buten |
| sp^2 (Aromaten) | Benzol | Fluorbenzol |
| | Phenol | Chlorbenzol |
| | Toluol | Jodbenzol |
| | | 2 - Chlorphenol |
| | | 4 - Chlorphenol |
| | | 1,3 - Dichlorbenzol |
| | | Pentachlorphenol |
| sp (Alkine) | 1- Oktin | 1,4 - Dichlorbutin |

Bei der Auswahl der Modellsubstanzen für die Vorversuche wurde im allgemeinen darauf geachtet, Flüssigkeiten einzusetzen, deren Siedepunkt höher lag als die Temperatur, bei der die Oxidation betrieben wurde (ca. 50 °C). Außerdem wurden einige Feststoffe wie Phenol, 4 - Chlorphenol und Pentachlorphenol untersucht. Im Experiment wurde eine definierte Menge der jeweiligen Modellsubstanz in den Elektrolyten einer kleinen Batchzelle zugegeben (siehe Kapitel 3.4.1) und die Oxidation durch Einschalten des Stromes gestartet.

In dieser Phase der Arbeit wurde über das Redoxpotential und über experimentelle Beobachtungen wie Löslichkeit, Rückstandsbildung und Verbleib der Substanz im Elektrolyten nach Versuchsende eine vorläufige Aussage über die Anwendbarkeit des Verfahrens auf diese Modellsubstanz gemacht. Auf die genaue experimentelle Durchführung und die ausgewählten Reaktionsbedingungen wird in Kapitel 3.3 und 3.4.1 näher eingegangen werden.

Bei den so durchgeführten Vorversuchen zeigte sich rasch, daß sich, mit gewissen Einschränkungen, außer Pentachlorphenol jede der getesteten Modellsubstanzen oxidieren ließ, wenn auch mit stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Detaillierte quantitative Untersuchungen zur CO - und CO₂ - Bildung und damit zur Kohlenstoffbilanzierung wurden zu diesem Zeitpunkt der Arbeit noch nicht durchgeführt. Quantitative Aussagen über den Umsatz waren zudem nur sehr eingeschränkt möglich, da sich ein Teil der jeweiligen Substanz trotz eines nach der Zelle geschalteten Kühlers mit dem Elektrolysegas über die Abgasstrecke verflüchtigte. Trotzdem eigneten sich diese Vorversuche, die auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, sehr gut, um einen ersten groben Überblick über die stattfindenden Reaktionen zu erhalten. Dadurch konnte eine Entscheidung über die Wahl der Modellsubstanzen, an denen detaillierte Untersuchungen durchgeführt werden sollten, getroffen werden. Dabei bestand die Forderung, die Substanzen so zu wählen, daß sie technisch auftretenden Schadstoffen möglichst ähnlich sind, was die Untersuchung der chlorierten Aromaten als Hauptthema dieser Arbeit rechtfertigte. Wegen der Bildungsmöglichkeit von polychlorierten Dibenzofuranen und Dibenzodioxinen bei der Verbrennung sind besonders die Chlorphenole als kritisch zu betrachten. Chlorphenole finden hauptsächlich Verwendung als Herbizide, Bakterizide, Fungizide, Insektizide, Holz - und Lederschutzmittel, sowie als Zwischenprodukte in der chemischen Industrie [79].

Einen Einstieg in die Gruppe der aromatischen Verbindungen sollten erste Untersuchungen am Benzol, dem einfachsten Aromaten, ermöglichen. Dabei zeigten sich wegen seines hohen Dampfdruckes experimentelle Probleme durch Verdunstung und Austreiben mit dem Elektrolysegas, die jedoch später technisch gelöst werden konnten (siehe Kapitel 3.4.2). Die quantitativen Experimente wurden deshalb mit dem gut löslichen Phenol begonnen, dessen Dampfdruck beispielsweise bei 50 °C um den Faktor 120 geringer ist als der des Benzols. Abbildung 3.2-1 zeigt den Dampfdruck von Benzol, Phenol und dem weiteren Oxidationsprodukt, p - Benzochinon, in Abhängigkeit von der Temperatur.

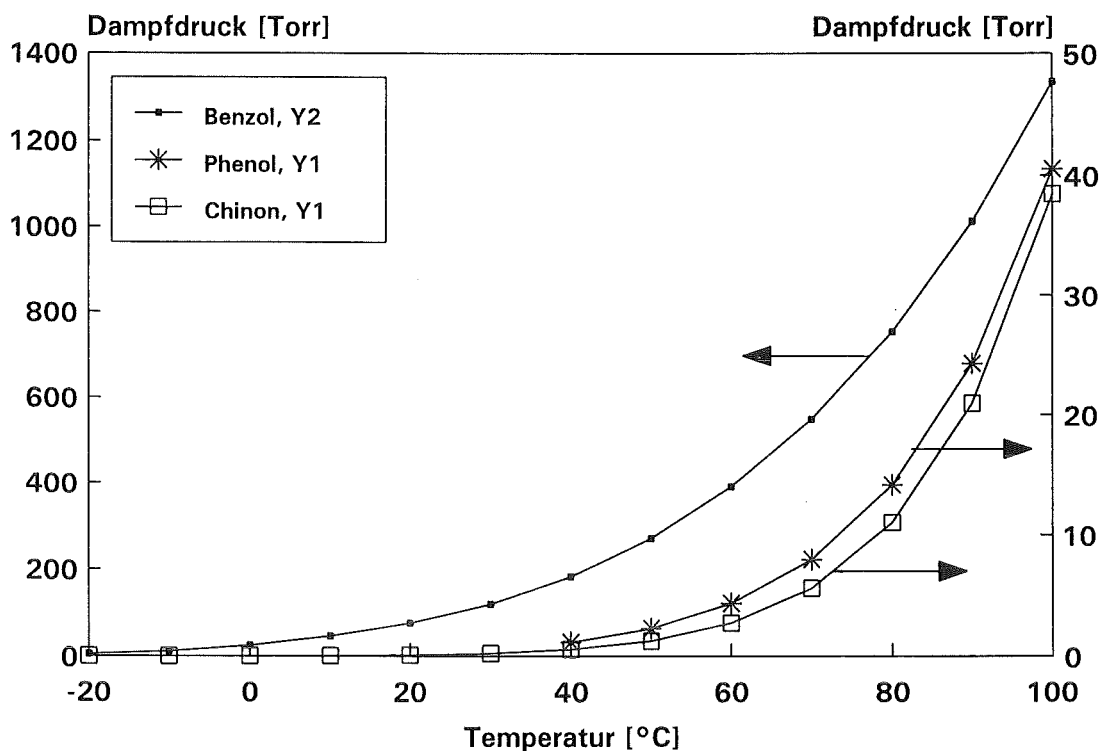


Abb. 3.2-1: Dampfdruckkurven von Benzol, Phenol und p - Benzochinon [47]

Die Berechnung dieser Dampfdruckkurven über die Dampfdruckgleichung ist in Anhang 8.2 erläutert. Das in der Oxidationskette beim Benzolabbau zwischen Phenol und p - Benzochinon auftretende Hydrochinon zeigt erst ab 130 °C einen nennenswerten Dampfdruck. Da, wie bereits erwähnt, Phenol das erste Oxidationsprodukt von Benzol ist, wurde somit auch der Abbau des Benzols zugänglich, ohne daß die experimentellen Schwierigkeiten des Abbaus von reinem Benzol auftreten würden.

Auf dem Phenol aufbauend wurde als nächste Modellsubstanz 2 - Chlorphenol eingesetzt, um zusätzlich das Verhalten des Chlors im Prozeß zu untersuchen. Da beim 2 - Chlorphenol im Prinzip ein dem Phenol analoges Verhalten zu erwarten war, wurde als weitere Modellsubstanz 4 - Chlorphenol ausgewählt, da hier ein Reaktionspfad über ein Hydrochinon wie beim Phenol und 2 - Chlorphenol ausgeschlossen sein sollte (siehe Kapitel 4.1.3) und andere Abbaureaktionen zu beobachten sein sollten. Im Anhang 8.3 sind die Stoffdaten von Phenol, 2 - und 4 - Chlorphenol tabellarisch aufgeführt.

3.3 Auswahl der Reaktionsbedingungen

Eine wesentliche Bedeutung kommt bei der indirekten Elektrooxidation der Auswahl des Elektrolyten und den Reaktionsbedingungen zu. Als Elektrolyt kommt wegen der Hydroxidbildung nur eine saure Lösung in Frage. Ein Vergleich zwischen Schwefel- und Salpetersäure ergab eine Favorisierung der Schwefelsäure, obgleich der Abbau der Schadstoffe, wie Vorversuche zeigten, in beiden Elektrolyten möglich ist. In Salpetersäure konnten gelegentlich sogar geringfügig schnellere Abbauraten als in Schwefelsäure beobachtet werden, jedoch fand häufig parallel dazu eine Nitrierung der eingesetzten Modellsubstanzen statt, die sich in einer deutlichen Braunfärbung des Elektrolyten äußerte. Um die Aufklärung der Reaktionspfade zu erleichtern, wurde Schwefelsäure als Elektrolyt gewählt, da hier keine Nebenreaktionen wie Sulfonierung beobachtet wurden. Die Säurekonzentration im Elektrolyten betrug in den meisten Experimenten 3 M, die Konzentration an CoSO_4 lag zwischen 0,1 bis 0,5 M. Diese Werte hatten sich in den Vorversuchen als geeignet erwiesen.

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, hängt die Co(III) - Stabilität stark von der Temperatur ab. Einer größeren Stabilität bei niedrigen Temperaturen und damit einem größeren Angebot an Oxidationsmittel steht die Forderung nach einer möglichst hohen Temperatur im Interesse einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit mit dem organischen Edukt gegenüber. So ist zum Beispiel bei Temperaturen unter 30 °C zwar eine größere Co(III) - Konzentration im Elektrolyten vorhanden, doch sinken bei niedrigen Temperaturen die Abbauraten für das organische Material. Auf der anderen Seite würde bei Temperaturen ab 80 °C die Reaktion des Mediators mit dem Schadstoff zügig ablaufen, jedoch ist die Co(III) - Konzentration im Elektrolyten durch seine Reduktion zu Co(II) über die Wasseroxidation so gering, daß der Gesamtprozeß langsamer abläuft als bei niedrigen Temperaturen. Die für die Experimente ausgewählten Temperaturen lagen somit zwischen 30 und 80 °C. In Kapitel 4.2.2 wird auf die Temperaturoptimierung beim Abbau von Phenol noch näher eingegangen werden.

Die an den verschiedenen Zellen eingesetzten Elektrolyseströme wurden so gewählt, daß bei gegebener Elektrodenfläche die anodischen Stromdichten zwischen 20 und 100 mA/cm² lagen. Der obere Wert entspricht etwa der Grenzstromdichte. Die kathodische Stromdichte lag um den Faktor 5 höher, da, wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, die Anode fünffach größer als die Kathode gewählt worden war. In Kapitel 4.2.1 wird ausführlich die Stromoptimierung beziehungsweise die Stromdichteoptimierung für den Abbau von Phenol erörtert werden.

3.4 Experimenteller Aufbau

3.4.1 Die Batchzelle

Die bisher erwähnten Vorversuche und auch alle folgenden Untersuchungen zur Kinetik und den Reaktionswegen beim Abbau der verschiedenen Modellsubstanzen wurden in einer kleinen Batchzelle durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein thermostatisiertes Rührgefäß mit einem Volumen von 300 ml. In dieses Gefäß wurden 200 ml Elektrolyt (meist 3 M H_2SO_4), in dem der Mediator CoSO_4 mit einer Konzentration von 0,1 M gelöst war (Dichte 1,18 g/ml), eingefüllt. Der Deckel der Elektrolysezelle bestand aus Teflon und war mit einem Silikonring gegen das Glasgefäß abgedichtet. Der Teflondeckel hatte eine Reihe Bohrungen und Normschliffe, um die Elektroden durchzuführen und Kühler, Gaszuleitung, Probenahme sowie die Potentialmeßkette anbringen zu können. Sowohl Anode als auch Kathode bestanden aus 0,15 mm dickem Platinblech, wobei die Anode bei den Abmessungen von 5 x 6 cm eine Fläche von 60 cm^2 und die Kathode bei Abmessungen von 2 x 3 cm von 12 cm^2 hatte. Beide Elektroden waren als Kreissegment geformt und tauchten in der Nähe zur Gefäßwand in den Elektrolyten ein. Die Zelle wurde bei einem Strom von 6 A betrieben, so daß sich eine anodische Stromdichte von 100 mA/cm^2 und eine kathodische von 500 mA/cm^2 ergab. Die Durchmischung der Zelle erfolgte anfangs mit einem konventionellen Magnetrührer. Abbildung 3.4.1-1 zeigt ein Schema dieser Batchzelle.

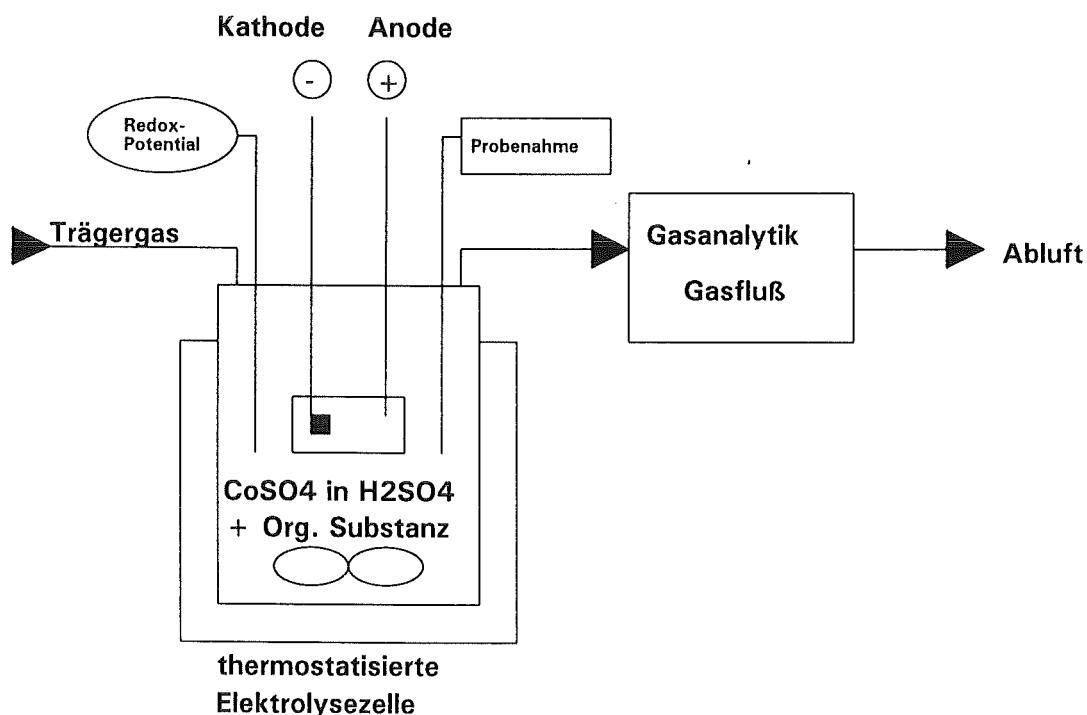


Abb. 3.4.1-1: Die Batchzelle

Die Temperatur des Elektrolyten selbst wurde während der Oxidation bis auf wenige Ausnahmen bei 50 °C gehalten, da hier akzeptable Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden konnten (siehe Kapitel 3.3 und 4.2.2). In die Abgasstrecke vor der Gasanalytik war ein Kühler integriert, der bei einer Temperatur von 10 °C betrieben wurde, um vom Abgas mitgeführtes Wasser weitgehend zurückzuhalten. Temperaturen wesentlich tiefer als 10 °C erwiesen sich als ungeeignet, da sonst der Kühler mit fortschreitender Reaktionsdauer zufror. Die in Abbildung 3.4.1 erwähnte Gasanalytik bestand aus zwei Geräten zur Erfassung der CO - und CO₂ - Konzentration im Abgas (siehe Kapitel 3.5.1) sowie einer Gasuhr zur Bestimmung des Gesamtgasflusses, der sich aus dem Elektrolysegas und einem Trägergasfluß von 100 ml/min Krypton zusammensetzte. Damit war einerseits eine Kohlenstoffbilanzierung über CO - und CO₂ - Bildungsraten und andererseits eine Bestimmung des Verweilzeitverhaltens dieser Anordnung möglich. Abbildung 3.4.1-2 zeigt das Verweilzeitverhalten von CO₂ in der Batchzelle bei einem Trägergasfluß von 190 ml/min Stickstoff durch Stoßmarkierung mit ca. 70 ml CO₂.

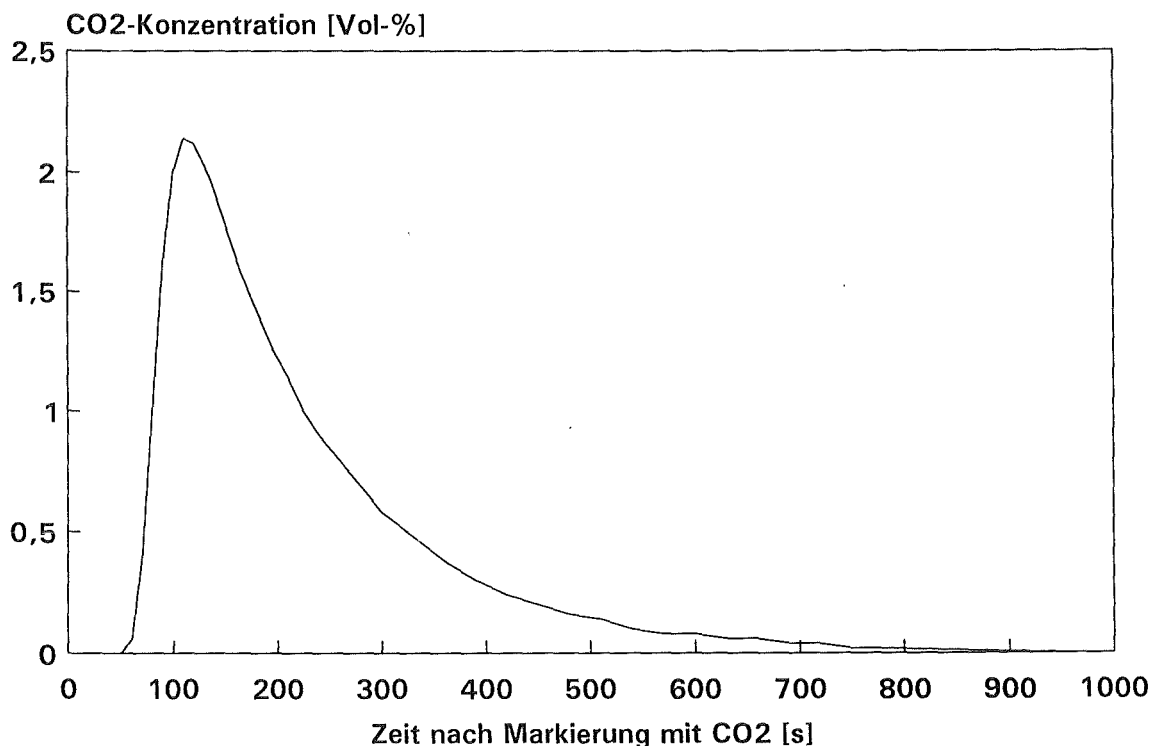


Abb. 3.4.1-2: Verweilzeitverhalten der Batchzelle

Aufgetragen ist hier der zeitliche Verlauf des CO₂ - Signals von der Gasanalytik in der Abgasstrecke. Daraus ist deutlich zu erkennen, daß ein in der Zelle stattfindendes Ereignis (Oxidation mit CO₂ - Bildung) seine maximale Auswirkung ungefähr 2 Minuten später in der Gasanalytik zeigt. Ein vollständiger Austausch der Markierungssubstanz durch Frischgas (N₂) ist nach ungefähr 15 Minuten abgeschlossen.

Die Variabilität dieser Versuchsanordnung gestattet es, die Batchzelle bei Experimenten zur CO_2 - Bildung mit, und bei Experimenten, bei denen besonderer Wert auf die im Elektrolyten befindlichen Zwischen - und Endprodukte gelegt werden sollte, auch ohne Trägergas und Gasanalytik zu betreiben. Zur Erfassung von Zwischenprodukten bei der indirekten Elektrooxidation von organischen Modellsubstanzen wurden in der Zelle der Elektrolyt mit dem Mediator vorgelegt, auf die gewünschte Temperatur thermostatisiert, das organische Edukt zugegeben und die Reaktion durch Einschalten des Stromes gestartet. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde der Strom abgeschaltet, die Zelle geöffnet und die erhaltene Produktlösung untersucht (Batch - Betrieb). In Tabelle 3.4.1-1 sind übersichtshalber die Standard - Reaktionsbedingungen und - Parameter bei Untersuchungen in der Batchzelle aufgeführt.

Tabelle 3.4.1-1: Standard - Reaktionsbedingungen in der Batchzelle

| | |
|------------------------------------------|------------------------|
| Elektrolytmenge: | 200 ml |
| H_2SO_4 - Konzentration: | 3,0 mol/l |
| CoSO_4 - Konzentration: | 0,1 mol/l |
| Temperatur: | 50 °C |
| Trägergasfluß: | 100 ml/min Kr |
| Strom: | 6 A |
| Anode: | 60 cm ² Pt |
| Kathode: | 12 cm ² Pt |
| Stromdichte anodisch: | 100 mA/cm ² |
| Stromdichte kathodisch: | 500 mA/cm ² |

Bei allen Untersuchungen zur Erfassung der Zwischen - und Endprodukte wurden diese Reaktionsbedingungen eingesetzt und werden im folgenden bei den jeweiligen Experimenten nicht besonders erwähnt, davon abweichende Werte werden hingegen besonders vermerkt.

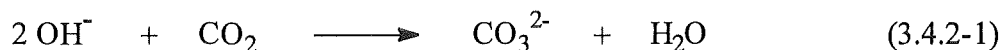
Zur Datenerfassung und auch zur Steuerung der Zelle wurde das Programm "*CIM - PAC*" der Firma Action Instruments eingesetzt, das auf jedem handelsüblichen PC installiert werden kann. Dabei werden die aus den Meßgeräten kommenden Analogsignale über einen Analog - Digital - Wandler, der mit verschiedenen Bausteinen auf verschiedene analoge Eingangssignale abgestimmt werden kann, digitalisiert und auf den Rechner gegeben. Die gewonnenen Meßwerte können dann angezeigt, gespeichert, verarbeitet und ausgegeben werden. Ebenso kann über einen umgekehrten Weg der Rechner die Prozeßparameter steuern, sofern die entsprechenden Geräte extern ansteuerbar sind. Im experimentellen Betrieb erwies sich "*CIM - PAC*" als zuverlässiges und effektives Werkzeug zur Meßdatenerfassung. Auf die Steuerung des Prozesses wird in Kapitel 3.4.2 noch näher eingegangen werden.

Im Laufe dieser Arbeit mußten an der Batchapparatur Modifikationen vorgenommen werden, da sich im praktischen Betrieb gewisse Schwierigkeiten zeigten. So war beispielsweise die Durchmischung des wäßrigen schwefelsauren Elektrolyten mit der organischen Substanz besonders bei schwerlöslichen Stoffen nicht zufriedenstellend. Experimente mit einem extrem hochtourigen Rührer (Ultra - Turrax bei 24000 U/min) zeigten zwar eine gewisse Verbesserung (siehe Kapitel 4.1.4); da aber alle Experimente zur Untersuchung der Bildungsraten von Zwischen - und Endprodukten mit Substanzen durchgeführt wurden, die zumindest eine befriedigende Löslichkeit im Elektrolyten besaßen (Phenol, 2 - und 4 - Chlorphenol), wurde auf den generellen Einsatz des Ultra - Turrax verzichtet. Desweiteren war die Zellgeometrie und der über der Lösung zur Verfügung stehende Gasraum in der Batchzelle anfangs nicht optimal gewählt, da sich, besonders bei zur Schaum - und Niederschlagsbildung neigenden Substanzen, teilweise sehr fester brauner Schaum anreicherte, sogar bis in die Abgasstrecke stieg und dadurch nicht mehr an der Reaktion teilnahm. Auf diese Schaumbildung wird in Kapitel 4.1.1 näher eingegangen werden.

Zellgeometrie und die Durchmischung durch den Rührer mußten deswegen so gewählt werden, daß entweder die Schaumbildung unterdrückt oder der Schaum in die wäßrige Phase zurückgespült würde. Nach diesen Überlegungen wurde als erstes eine Elektrolysezelle mit größerer Grundfläche gewählt, in die die Elektroden konzentrisch so eingebracht wurden, daß sie der in der Zelle befindlichen flüssigen Phase möglichst wenigen hydrodynamischen Widerstand entgegensetzen und der Schaum sich nicht mehr anreichern konnte. Die Elektrolytmenge blieb mit 200 ml konstant, lediglich die Form der Anode änderte sich auf 2 x 15 cm. Dadurch konnte bei gleicher Anodenfläche und gleicher Elektrolytmenge ein niedrigerer Elektrolytpegel realisiert werden, sodaß der zur Verfügung stehende Gasraum größer und die Einsatzmöglichkeit für einen modifizierten Rührer geschaffen wurde. Die Modifikation bei der Durchmischung bestand darin, daß statt des Magnetrührers ein oberhalb der Zelle angebrachtes Rührwerk eingesetzt wurde, an dessen Welle über eine gasdichte Magnetkupplung ein verändertes zweiflügliges Rührblatt montiert war, dessen Rührflügel teilweise aus der Flüssigkeit herausragten und zudem noch in Rührrichtung geschränkt waren. Dadurch wurde während des Betriebes soviel Elektrolyt an die Gefäßwand geworfen, daß der entstehende Schaum ständig zurückgespült wurde. Durch diese Modifikationen konnte mit der in diesem Kapitel beschriebenen Batchzelle zur Ratenbestimmung ein optimaler Experimentierbetrieb erreicht werden.

3.4.2 Die kontinuierliche Zelle

Zu Beginn dieser Arbeit existierte eine weitere Elektrolysezelle für Batchbetrieb, die im Prinzip eine vergrößerte Ausführung der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen kleinen Batchzelle war und zur Verfahrensentwicklung eingesetzt werden sollte. Diese Anlage diente weiterhin der Bilanzierung und war zu diesem Zweck mit drei Natronlauge - Waschflaschen ausgestattet, die das entstehende CO_2 als Carbonat nach der Reaktionsgleichung



auffangen sollten. Jede dieser Waschflaschen enthielt 150 ml 2 M NaOH, daß maximal 10 l reines CO_2 aufgefangen werden konnten, was bei einem 100 %igen Umsatz etwa 6,7 ml Benzol entsprechen würde. Der Mangel der kleinen Batchzelle, die bereits in Kapitel 2.1 erwähnte feldbehaftete Messung des Redoxpotentials, konnte hier dadurch behoben werden, indem ein kleiner Teil des Elektrolyten über eine Schlauchquetschpumpe in ein Zwischengefäß, das die Potentialelektrode enthielt, und von dort wieder in die Zelle zurück gepumpt wurde. In diesem Kreislauf befand sich noch ein UV/VIS - Spektrometer (Perkin Elmer Lambda 3) zur Bestimmung der Co(III) - Konzentration im Elektrolyten. Abbildung 3.4.2-1 zeigt das Schema der zu Beginn der Arbeit vorhandenen Batchanlage zur Bilanzierung.

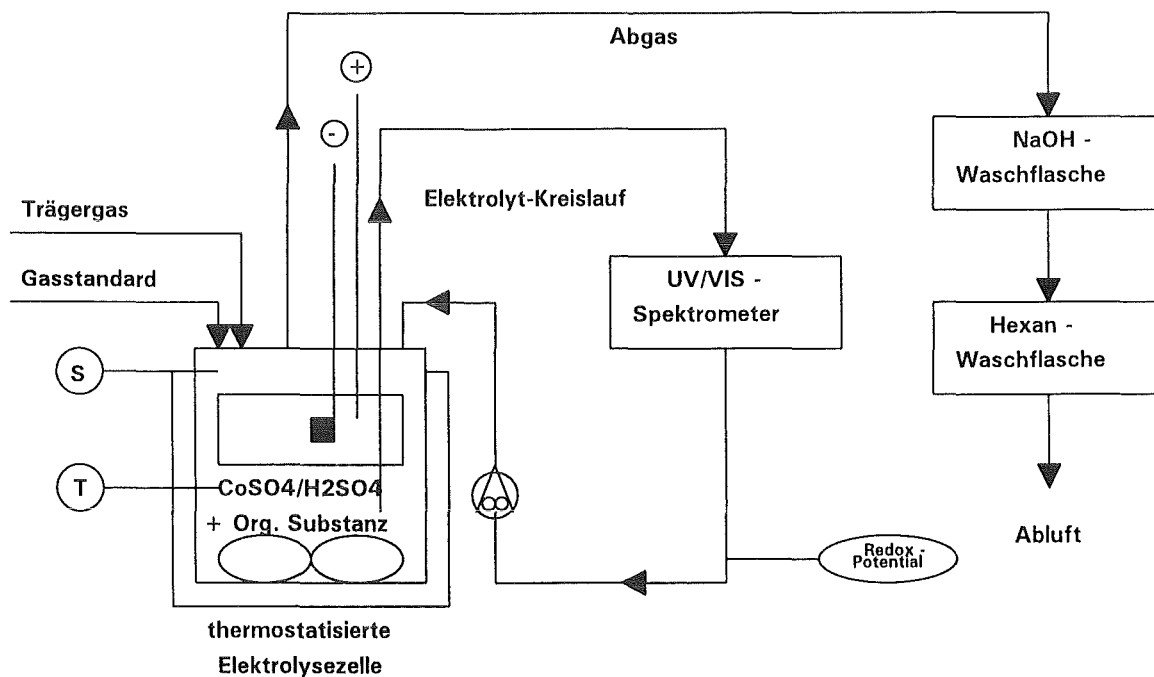


Abb. 3.4.2-1: Batchanlage zur Bilanzierung

Hierbei handelte es sich ebenfalls um ein thermostatisiertes Rührgefäß mit einem Volumen von 1000 ml, welches über einen oberhalb der Zelle angebrachten Rührmotor mit gasdichter Magnetdurchführung der Rührwelle durchmischt wurde. Die Anode bestand in dieser Zelle aus zwei konzentrisch zueinander angeordneten in der Mitte des Gefäßes angebrachten Ringen aus Platin - Drahtgewebe mit einer Fläche von zusammen 294 cm². Das dabei eingesetzte Platin - Drahtgewebe bestand bei einer Maschenweite von 0,25 mm und einer Drahtstärke von 0,06 mm aus 1024 Maschen/cm². Die Kathode hingegen wurde diesmal aus Titan - Streckblech hergestellt und zwischen den beiden Platin - Anoden als dritter Ring mit Teflon - Abstandhaltern angebracht. Ihre Fläche betrug 62,8 cm², sodaß sich ein Flächenverhältnis von Anode zu Kathode von ebenfalls ungefähr 5 : 1 ergab. In diese Zelle wurden ca. 20 l/h Helium oder Stickstoff als Trägergas eingespeist, um einerseits den Wasserstoff im Elektrolysegas unter die Explosionsgrenze zu verdünnen und andererseits ein akzeptables Verweilzeitverhalten zu erhalten. Desweiteren wurden über einen Massendurchflußmesser (MKS Instruments) 50 ml/min Krypton als Volumenstandard für die Gaschromatographie zugegeben. Krypton wurde trotz der hohen Kosten ausgewählt, da es bei der Permanent-Gaschromatographie (siehe Kapitel 3.5.2) von keinem anderen zu bestimmenden Gas überlagert wurde und somit keinen Einfluß auf die Messung anderer Reaktionsgase hatte. Mit der gaschromatographischen Bestimmung von CO und CO₂ und zusätzlich der Bestimmung von CO₂ über die Natronlauge - Waschflaschen standen zwei voneinander unabhängige Methoden zur Kohlenstoffbilanzierung zur Verfügung. Weiterhin war diese Apparatur mit einem Thermoelement zur Temperaturmessung im Elektrolyten, einer auf + 1 °C thermostatisierten Waschflasche mit 50 ml n - Hexan nach den Natronlauge - Waschflaschen zum Auffangen eventueller gasförmiger unpolarer Reaktionsprodukte und wiederum mit einer diesmal jedoch noch umfassenderen Datenerfassung und - Verarbeitung über das in Kapitel 3.4.1 erwähnte "CIM - PAC" ausgestattet. Die Betriebsdaten dieser Zelle sind in Tabelle 3.4.2-1 zusammengefaßt:

Tabelle 3.4.2-1: Daten der Zelle zur Verfahrensentwicklung

| | |
|-------------------------------------------------|---------------------------------|
| Elektrolytmenge: | 600 ml |
| H ₂ SO ₄ - Konzentration: | 3,0 mol/l |
| CoSO ₄ - Konzentration: | 0,5 mol/l |
| Temperatur: | 30 - 80 °C |
| Trägergasfluß: | 20 l/h He |
| Volumenstandard: | 50 ml/min Kr |
| Strom: | 6 - 20 A |
| Anode: | 294 cm ² Pt - Netz |
| Kathode: | 62,8 cm ² Ti - Blech |
| Stromdichte anodisch: | 20 - 68 mA/cm ² |
| Stromdichte kathodisch: | 100 - 318 mA/cm ² |

Erste Versuche mit Benzol als Modellsubstanz zeigten im Batchbetrieb bei 60 °C, daß lediglich etwa 40 % des eingesetzten Kohlenstoffs als CO und CO₂ gefunden werden konnten. Die verbleibenden 60 % verließen die Apparatur über die Abgasstrecke als nicht umgesetztes Benzol oder andere flüchtige organische Verbindungen. Die entscheidende Rolle spielt dabei der ungewöhnlich hohe Dampfdruck des Benzols (siehe Kapitel 3.2). Da aber ein ähnliches Verhalten bei zumindest einigen Komponenten technischer Schadstoffe nicht ausgeschlossen werden konnten, mußten Vorkehrungen getroffen werden, flüchtige Verbindungen in der Abgasstrecke nachoxidieren zu können. Dazu wurde als erster Schritt eine mit Glasringen gefüllte Rieselsäule von 0,5 m Länge und 3 cm Durchmesser, wo ein Teil des Elektrolyten am Kopf der Säule aufgegeben wurde und das Abgas berieselte, in die Abgasstrecke eingebracht. Zusätzlich wurde vom Batchbetrieb, wo zu Beginn des Experiments eine definierte Menge an Benzol in den Elektrolyten gegeben wurde, auf einen kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Dabei wurde eine konventionelle, extern ansteuerbare Bürette (Metrohm Dosimat 655) mit Benzol gefüllt und anfangs inkrementweise, später potentialabhängig, das Benzol in den Elektrolyten eindosiert. Dazu wurde ein Grenzpotential definiert (meist 1,5 V) und nur dann zudosiert, falls das gemessene Redoxpotential über diesem Grenzwert lag. Diese Meß- und Regelfunktion übernahm ebenfalls "CIM - PAC". Eine mit diesen Änderungen ausgestattete Apparatur erzielte einen Umsatz von ungefähr 60 % des eingesetzten Kohlenstoffs zu CO und CO₂. Daraus ließ sich also eindeutig erkennen, daß ein Teil der Abgase wohl in der Säule abreagierte, der größte Teil jedoch immer noch nicht umgesetzt wurde. Um einen quantitativen Umsatz bezogen auf das Gas zu erzielen, mußte ein Überschuß an Elektrolyt in der Kolonne vorliegen und das Phasenverhältnis Flüssig/Gas vergrößert werden. Zum Einsatz kam deshalb eine verbesserte Blasensäule von 0,5 m Länge und einem Durchmesser von 3 cm, wobei das Abgas durch eine Fritte fein verteilt wurde und den Elektrolyten in der Kolonne durchperlte. Damit wurde für den Fall des Benzols nahezu der gesamte Kohlenstoff zu CO und CO₂ umgewandelt (ca. 98 %). Auch beim Einsatz der später verwendeten Modellsubstanzen, Phenol, 2- und 4-Chlorphenol, zeigten die durchgeführten Massenbilanzen einen nahezu quantitativen Umsatz des Kohlenstoffs.

Um nicht eine zu große Gasmenge durch die Kolonne führen zu müssen, wurde die Einspeisung des Trägergases Helium hinter die Kolonne gelegt und lediglich der Volumenstandard für die Gaschromatographie, 50 ml/min Krypton, in die Zelle selbst eingespeist. Da durch die Flüssigkeitssäule in der Kolonne und weitere Modifikationen in der Abgasstrecke, auf die in diesem Kapitel noch eingegangen werden wird, der Druck in der Zelle zunahm, zeigten sich Undichtigkeiten an den im Zellendeckel verwendeten Normschliffen. In einem weiteren Schritt wurde sämtliche Schliffe durch Swage - Lok - Bauteile ersetzt und in der Abgasstrecke eine Druckmessung angebracht. Weitere Modifikationen betrafen den Rührer durch die Umstellung auf ein sehr kräftiges Magnetrührwerk, so daß mit großen "Rührfischen" hohe Rührdrehzahlen (ca. 500 U/min) verwirklicht werden konnten. Entscheidende Modifikationen fanden auch in der Abgasstrecke statt. So wurden als wichtigste Änderungen Meßgeräte zur Bestimmung des CO -, CO₂ - und O₂ - Gehalts im Abgas in der Abgasstrecke installiert (siehe Kapitel 3.5.1). Mit einer Volumenmessung des Gesamtabgases über eine Gasuhr konnte somit zusätzlich eine zuverlässige Kohlenstoffbilanzierung durchgeführt werden, wobei

zudem noch eine ständige Kontrolle des stattfindenden Prozesses möglich wurde. Eine Messung der Wasserstoffkonzentration im Abgas scheiterte, da handelsübliche Sensoren vor allem gegen Helium, aber auch gegen andere Komponenten des Abgases starke Querempfindlichkeiten zeigten. Eine zusätzliche H_2 - Messung war nur von geringer Bedeutung, da einerseits H_2 als Produkt der kathodischen Reduktion keine Konkurrenz zu den an der Anode stattfindenden Oxidationen darstellt und andererseits gaschromatographisch bestimmt werden konnte.

In der Abgasstrecke wurden ein UV - Spektrometer (Shimadzu UV 160 A) zur Überwachung eventuell auftretender aromatischer Verbindungen im Abgas sowie ein Thermoelement zur Erfassung der Abgastemperatur angebracht. Weitere Änderungen bestanden in einer zusätzlichen Einrichtung zur Probenahme aus dem Abgas, sowie im Einbau eines Kühlers (- 20 °C) nach der Kolonne zur Wasserabscheidung.

Bei den in der Abgasstrecke angebrachten Waschflaschen wurde auf eine dritte Natronlauge - Waschflasche verzichtet und die beiden verbleibenden mit jeweils 100 ml 10 M NaOH gefüllt, wobei die erste Waschflasche bei Bedarf (starke CO_2 - Bildung bei der Reaktion und damit starke Schaumbildung in der Waschflasche) mit 50 ml Wasser verdünnt wurde. Nach den Waschflaschen wurde wiederum ein Kühler (- 20 °C) angebracht, um das über die Natronlauge in das Abgas eingebrachte Wasser wieder auszufrieren. An den Kühler schloß sich eine bei 0 °C thermostatisierte Kühlfalle an, die mit 30 ml Dodekan gefüllt wurde, da sich das vorher eingesetzte Hexan als zu flüchtig erwiesen hatte. Die beiden letzten Elemente der Abgasstrecke waren eine durch Trockeneis gekühlte Kühlfalle (ca. - 80 °C) sowie die bereits erwähnte Gasuhr zur Volumenmessung des Abgases.

Aus dem durch den Einbau der Kolonne erzeugten Elektrolyt - Kreislauf wurde das UV - Spektrometer zur Bestimmung der Co(III) - Konzentration entfernt, da auf Grund der Thermolabilität des Co(III) eine verzögerungsfreie Messung nicht möglich war und das Photometer eine hohe Querempfindlichkeit gegen Fremdstoffen im Elektrolyten aufwies.

Abbildung 3.4.2-2 zeigt das Schema dieser modifizierten kontinuierlichen Anlage.

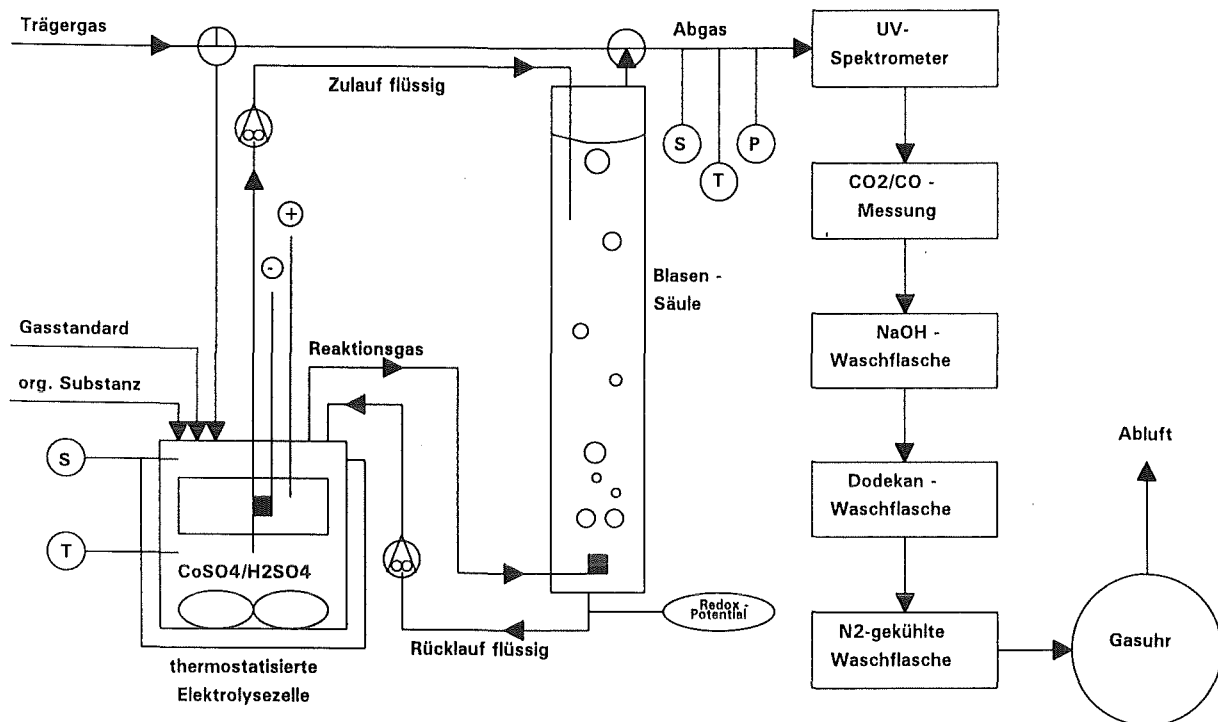


Abb. 3.4.2-2: kontinuierliche Anlage

Für den praktischen Betrieb wurde die Zelle einschließlich Kolonne mit 1000 ml Elektrolyt gefüllt. Der Elektrolyt bestand, wie in der kleinen Batchzelle auch, aus 3 M Schwefelsäure mit einer Co(II) - Konzentration von 0,5 M (Dichte: 1,239 g/ml). Anschließend wurde der Elektrolyt - Kreislauf, bestehend aus Elektrolysezelle, einer Zahnradpumpe, der Kolonne, dem Gefäß zur Aufnahme der Potentialelektrode und einer weiteren Zahnradpumpe in Betrieb genommen und das Trägergas sowie der Gasstandard aufgeschaltet. Das Flüssigkeitsniveau in der Kolonne wurde dabei über eine Leitfähigkeitsmessung mit drei am Kolonnenkopf eintauchenden Platin - Elektroden und daraus resultierender Umschaltung zwischen zwei verschiedenen Förderleistungen der Zulaufpumpe geregelt. Nach Einschalten des Elektrolysestroms wurde die Zudosierung automatisch bei Erreichen des vorgegebenen Wertes des Redoxpotentials gestartet und ebenso bei Unterschreiten dieses Wertes automatisch unterbrochen.

Auch für diese Anlage wurde das Verweilzeitverhalten bestimmt. Es ist in Abbildung 3.4.2-3 für einen Fluß von 500 ml/min Trägergas (N_2) und 200 ml/min Volumenstandard (Kr) durch Stoßmarkierung mit ca. 100 ml CO_2 als zeitlicher Verlauf der mittels Gasmeßgeräte bestimmten CO_2 - Konzentration im Abgas aufgezeigt.

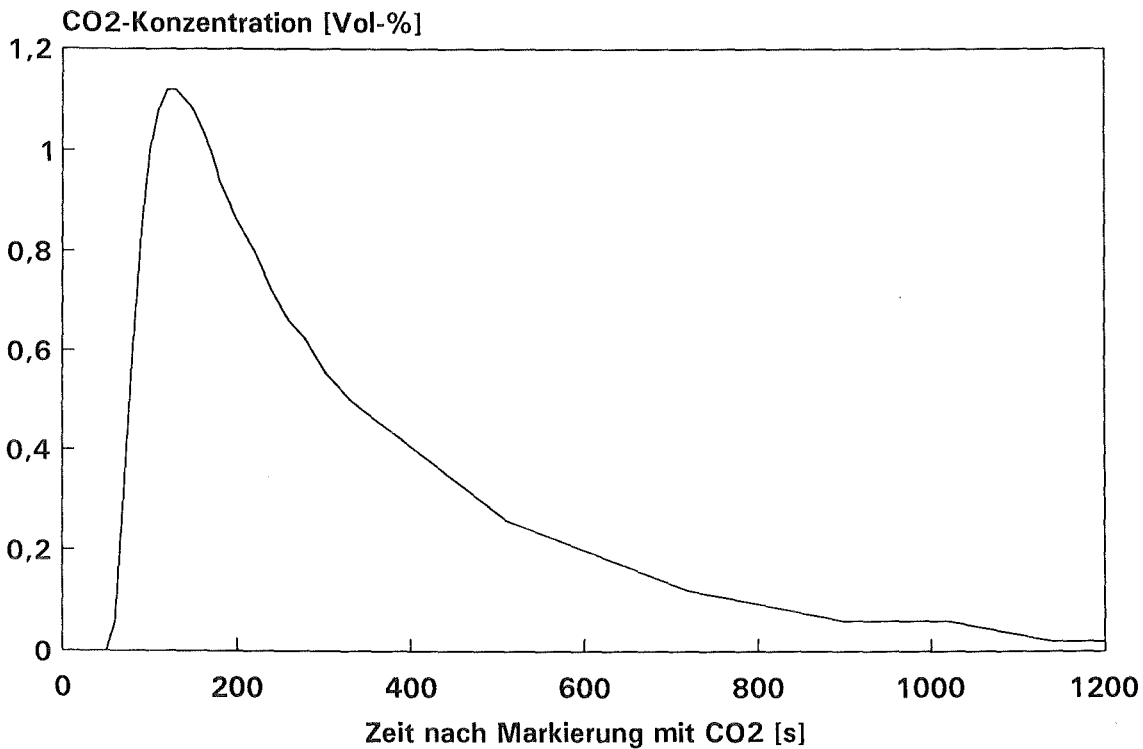


Abb. 3.4.2-3: Verweilzeitverhalten der kontinuierlichen Apparatur

Es ist zu erkennen, daß ein CO₂ - bildendes Ereignis nach ca. 2 Minuten seine maximale Auswirkung an den Gasmeßgeräten anzeigt. Ein vollständiger Austausch des in der Anlage befindlichen Gases wird wegen des relativ großen Volumens erst nach ca. 20 Minuten abgeschlossen.

In Tabelle 3.4.2-2 sind noch einmal die Standard - Reaktionsbedingungen und - Parameter bei Untersuchungen in der kontinuierlichen Apparatur aufgeführt.

Tabelle 3.4.2-2: Standard - Reaktionsbedingungen für die kontinuierliche Apparatur

| | |
|-------------------------------------------------|-----------------------|
| Elektrolytmenge: | 1000 ml |
| H ₂ SO ₄ - Konzentration: | 3,0 mol/l |
| CoSO ₄ - Konzentration: | 0,5 mol/l |
| Temperatur: | 50 °C |
| Stromdichte anodisch: | 68 mA/cm ² |

Bei Experimenten, wo von den Standard - Reaktionsbedingungen abweichende Werte zum Einsatz kamen, wird darauf besonders hingewiesen. Andernfalls werden die Reaktionsbedingungen im folgenden nicht mehr explizit aufgeführt.

Die in der Apparatur zum Einsatz kommenden Materialien sind weitgehend gegen den Elektrolyten beständig. Keine Veränderung, selbst nach einigen Hundert Stunden Einsatzzeit, zeigen das als Zell - und Kolonnenmaterial eingesetzte Glas, das als Abstandshalter für die Elektroden als Gefäßdeckel und in Schläuchen und Hähnen verwendete Teflon, sowie die aus Platin hergestellte Anode. Die als Kathode verwendete Titanlegierung weist hingegen nach etwa 100 h Betriebszeit einen Abtrag von etwa 20 % der ursprünglichen Stärke auf. Dies zeigt sich auch an den Titan/Titan - Schweißverbindungen. Ebenfalls ungeeignet für den Einsatz im Co(III) - haltigen Elektrolyten sind die üblichen Edelmehle, was besonders an der Verrohrung und an den Pumpenköpfen erkennbar ist. Aus Stabilitätsgründen müssen auch die Thermoelemente (Ni-Cr-Ni) mit einem Schutzschlauch überzogen werden. Zusammenfassend ist festzustellen, daß Glas, Teflon und Platin uneingeschränkt, PVC hingegen eingeschränkt (nur bei niedrigen Temperaturen) als Material, welches mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt, einsetzbar ist. Ungeeignet sind hingegen für längeren Betrieb die hier eingesetzte Titanlegierung und VA - Stahl.

Erst mit den in diesem Kapitel beschriebenen Entwicklungen und Änderungen ließ sich mit der Anlage zur Verfahrensentwicklung ein optimaler kontinuierlicher Experimentierbetrieb durchführen. Die Anordnung als Blasensäule erwies sich dabei als sehr geeignet, so daß an anderer Stelle eine halbtechnische Pilotanlage ebenfalls als Kolonne ausgelegt, gebaut und auch bereits in Betrieb genommen wurde.

3.5 Analytik

Ein wesentlicher Aspekt im Rahmen dieser Arbeit bestand in der Errichtung bzw. Entwicklung der einzusetzenden Analytik. Kohlenstoff - und Chlorbilanzen einerseits, sowie die Erfassung, Identifizierung und Quantifizierung der beim Abbau der eingesetzten Modellsubstanzen auftretenden Zwischen - und Endprodukte machten den Einsatz weitreichender und flexibler Analytik notwendig.

3.5.1 IR - Meßtechnik

Wie bereits in den Kapiteln 3.4.1 und 3.4.2 erwähnt, waren sowohl die Batchzelle, als auch die kontinuierliche Apparatur mit Meßgeräten zur Bestimmung der CO - und CO₂ - Konzentration im Abgas ausgerüstet. Alle Geräte für diesen Zweck beruhten auf dem Prinzip der Absorption im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums, der sich von etwa 750 nm bis 10⁶ nm (= 1,3 · 10⁴ bis 10 cm⁻¹) erstreckt [48].

Zum Einsatz kamen zwei verschiedene Geräte. Zum einen wurde ein Gerät der Firma Dräger (Dräger Multiwarn), das in seiner eigentlichen Funktion für die Überwachung der CO₂ - Konzentration an Arbeitsplätzen wie Bergwerken, Gärkellern oder auch zur Kontrolle nach dem Einsatz von CO₂ als Feuerlöschmittel konzipiert war, verwendet. Da bei diesem Gerät normalerweise das Meßgas durch Diffusion von Raumluft in den Meßraum gelangt, wurde ein Adapter angefertigt, der das Durchleiten des gesamten Abgasstromes durch den Meßraum gestattet. Mit diesem Gerät konnte in einem Bereich bis 100 % CO₂ mit einer Auflösung von 0,01 % (100 ppm) gearbeitet werden. Über einen analogen Ausgang mit einem Ausgangssignal von 0 - 1 V konnte auch hier das Signal über einen A/D - Wandler auf einen Rechner gegeben und verarbeitet werden. Ein weiteres Gerät dieses Typs wurde zur Bestimmung der Sauerstoff - Konzentration im Abgas eingesetzt. Der Meßbereich betrug 0 - 25 Vol. % bei einer Auflösung von 0,1 %.

Der O₂ - Sensor beruht auf dem Prinzip einer galvanischen Zelle. Dabei diffundieren Sauerstoffmoleküle aus dem zu messenden Gasgemisch durch eine Kunststoffmembran in die elektrochemische Zelle und werden dort an Edelmetallelektroden reduziert. Gleichzeitig wird eine unedle Elektrode oxidiert. Der durch diese Zelle fließende Strom ist proportional dem Sauerstoffpartialdruck in dem zu messenden Gasgemisch. Das analoge Meßsignal wird digitalisiert und vom Rechner verarbeitet. Der in diesem Gerät zusätzlich installierte Sensor zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration konnte nicht eingesetzt werden, da er über eine Kombination aus Wärmeleitfähigkeit und

Wärmetönung arbeitet und damit eine hohe Querempfindlichkeit gegen verschiedene andere Gase aufweist, so daß kein brauchbares Signal erhalten wurde.

Bei dem zweiten zur CO₂ - Messung eingesetzten Gerät (Hartmann & Braun URAS 10 E) handelte es sich um ein speziell für die Prozeßanalyse konzipiertes, ebenfalls auf dem Prinzip der IR - Absorption arbeitendes Meßgerät, das apparativ jedoch wesentlich aufwendiger konstruiert war. So besitzt das Gerät beispielsweise zwei Strahlengänge für verschiedene Konzentrationen der gleichen Komponente, wobei bei jedem dieser beiden Kanäle noch zwischen zwei verschiedenen Meßbereichen mit einem Verhältnis von 1 : 5 umgeschaltet werden kann. Der erste Kanal arbeitet in einem Bereich von 0 - 50 Vol. % CO₂, der zweite bei 0 - 7,5 Vol. %, wobei die Auflösung jeweils besser als 0,5 % der Meßspanne ist. Das Gerät besitzt eine Druckmeßdose zur Kompensation eventueller Druckschwankungen sowie nach der intern bereits durchgeführten Meßwertverarbeitung einen bezüglich seines Stromsignals nahezu frei konfigurierbaren analogen Ausgang. Die wesentlichste Einrichtung war jedoch eine mit einem Eichgas definierter CO₂ - Konzentration gefüllte Kalibrierküvette, die motorisch in den Strahlengang gefahren werden konnte. Mit einem Nullpunktsgas, für das eine separate Einspeisung vorhanden war, und eben dieser Kalibriereinrichtung ließ sich somit nahezu beliebig oft eine Zwei - Punkt - Kalibrierung durchführen, ohne daß zusätzlich Kalibriergase aufgeschaltet werden mußten. Dieses Gerät erwies sich im praktischen Betrieb als so gut geeignet, daß ein zweites Gerät gleicher Bauart zu Bestimmung von CO im Abgas beschafft wurde. Das CO - Gerät wies die gleiche Konstruktion wie das Gerät zur Bestimmung von CO₂ auf, war jedoch, da CO in geringeren Konzentrationen als CO₂ auftritt, auf andere Meßbereiche eingerichtet. Der erste Kanal hatte einen Konzentrationsbereich von 0 bis 5 Vol. % CO, während der zweite Kanal zwischen 0 und 5000 ppm (0 - 0,5 Vol. %) arbeitet. Auch hier ließ sich innerhalb der einzelnen Kanäle zwischen zwei verschiedenen Meßbereichen mit einem Verhältnis von 1 : 5 umschalten. Die Nachweisgrenze betrug ebenfalls 0,5 % der Meßspanne, was bei dem kleinen Meßbereich im 2. Kanal (0 - 1000 ppm) 5 ppm CO entspricht. Auch dieses Gerät war mit der bereits beschriebenen Kalibriereinheit ausgerüstet.

In Tabelle 3.5.1-1 ist ein Vergleich der Meßdaten der eingesetzten IR - Meßgeräte mit verschiedenen Eichgasen bei Raumtemperatur aufgeführt.

Tabelle 3.5.1-1: Überprüfung der IR - Gasmeßgeräte

| Eichgas | Hartmann & Braun URAS 10 E | | | | Dräger |
|-------------------------|----------------------------|-------------|-------------|---------------|---------------------|
| | CO ₂ | | CO | | Multiwarn |
| | Kanal 1 [%] | Kanal 2 [%] | Kanal 1 [%] | Kanal 2 [ppm] | CO ₂ [%] |
| N ₂ | 0,0 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,00 |
| 0,498 % CO ₂ | 0,5 | 0,52 | 0,00 | 0 | 0,61 |
| 19,4 % CO ₂ | 19,4 | --- | 0,00 | 5 | 20 |
| 0,01 % CO | 0,0 | 0,00 | 0,01 | 110 | 0,00 |
| 0,92 % CO | 0,0 | 0,00 | 0,97 | --- | 0,00 |

Dabei zeigt sich deutlich, daß die CO - und CO₂ - Gasmeßgeräte von Hartmann & Braun die Werte der von Messer Griesheim gelieferten und eingestellten Gasmischungen mit hoher Genauigkeit anzeigen. Etwas ungenauer ist das Dräger Multiwarn, was sich wahrscheinlich mit dem geringeren apparativen Aufwand der Dräger - Geräte erklären läßt. Die Querempfindlichkeit zwischen CO und CO₂ ist bei allen Geräten gleichermaßen gering, sodaß alle Geräte zur Kohlenstoffbilanzierung über CO und CO₂ geeignet sind.

3.5.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein leistungsfähiges Trennverfahren, bei dem ein Substanzgemisch zwischen einer stationären Phase und einem Inertgas verteilt wird und der Stofftransport in der Gasphase erfolgt [49]. Zur Verfügung standen ein Gaschromatograph vom Typ Hewlett - Packard HP 5890 Serie II mit Flammenionisationsdetektor (FID) und ein Perkin - Elmer F 22 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD).

Zur Bestimmung der Permanentgase wie H₂, N₂, O₂, CO, Kr, N₂O und CO₂ diente der GC von Perkin - Elmer mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Er war mit einer gepackten Säule Typ Porapak Q von 6 m Länge und 1/8 Zoll Durchmesser (Mesh 100/120) ausgestattet, die sehr universell einsetzbar ist und bei der die Trennung auf der unterschiedlichen Adsorption der Probestoffe an der stationären Phase beruht. Der Detektor wurde immer bei 200 °C betrieben, der Fluß durch die Säule betrug während der Messung 30 ml/min Helium und wurde durch einen Massendurchflußmesser und - regler von MKS Instruments konstant gehalten. Zur Anwendung kamen zwei verschiedene Temperaturprogramme, die sich in ihrer zeitlichen Länge und damit in der Trennung der verschiedenen Permanentgase unterschieden. Das erste Temperaturprogramm wurde bei 70 °C isotherm betrieben und hatte eine zeitliche Länge von 5 Minuten. Es diente zur Bestimmung von H₂, O₂, Kr und CO₂, wobei Krypton der bereits in Kapitel 4.4.2 erwähnte Volumenstandard war. Der Nachteil dieses Temperaturprogramms bestand darin, daß N₂, O₂ und CO nicht getrennt werden konnten. Somit verbot sich der Einsatz von Stickstoff als Trägergas in der Elektrolysezelle und eventuell entstehendes CO könnte ebenfalls das O₂ - Signal verfälschen. Der Vorteil dieses Temperaturprogramms bestand jedoch darin, daß man sehr häufig (in Abständen von 10 Minuten) eine Probe aus dem Gasraum ziehen und auf ihren CO₂ - Gehalt untersuchen konnte. Zur Anwendung kam dieses Temperaturprogramm bei der kleinen Batchzelle (siehe Kapitel 3.4.1), wo Krypton gleichzeitig Volumenstandard und Trägergas war. In Tabelle 3.5.2-1 sind die Retentionszeiten der mit dem kurzen Temperaturprogramm bestimmbaren Permanentgase aufgeführt.

Tab. 3.5.2-1: Retentionszeiten der mit dem kurzen Temperaturprogramm bestimmbaren Permanentgase

| Gas | Retentionszeit [min] |
|-----------------|----------------------|
| H ₂ | 1,5 |
| O ₂ | 2 |
| Kr | 2,5 |
| CO ₂ | 3,8 |

Dabei ist zu beachten, daß die Retentionszeiten nur Näherungswerte sind, da bei Adsorptionsmaterialien wie der Porapak Q Retentionszeitschwankungen von bis zu 10 s möglich sind [50].

Das zweite Temperaturprogramm war zeitlich wesentlich länger: es war in der Lage, die Permanentgase N₂, O₂ und CO zu trennen. Dies war bei Gasproben aus der kontinuierlichen Apparatur notwendig, da hier Stickstoff als Trägergas eingesetzt wurde und sich mit diesem langen Temperaturprogramm die O₂ - und die CO - Bildung exakt beobachten ließ. Der Nachteil dieses Temperaturprogramms bestand in seiner langen Laufzeit von 32,5 Minuten und einer daran anschließenden Abkühlphase, daß sich maximal alle 45 Minuten eine Gasprobe analysieren ließ und somit für eine zur Bilanzierung notwendige Integration nur sehr wenig Stützstellen zur Verfügung standen. Bei diesem Temperaturprogramm begann die Analyse bei - 50 °C, die über eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff erreicht wurden, und wurde mit einer Aufheizrate von 4 °C/Minute auf + 80 °C gebracht, daß sich eine Gesamtlaufzeit von 32,5 Minuten ergab. In Tabelle 3.5.2-2 sind die Retentionszeiten der mit dem langen Temperaturprogramm bestimmbaren Permanentgase aufgeführt.

Tab. 3.5.2-2: Retentionszeiten der mit dem langen Temperaturprogramm bestimmbaren Permanentgase

| Gas | Retentionszeit [min] |
|-----------------|----------------------|
| H ₂ | 3,1 |
| N ₂ | 5,7 |
| O ₂ | 6,7 |
| CO | 7,4 |
| Kr | 16,4 |
| CO ₂ | 26,8 |

Auch hier stellen diese Retentionszeiten bei Einsatz einer Säule vom Typ Porapak Q nur Näherungswerte dar.

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe diente der HP 5890 Serie II mit einem Flammenionisationsdetektor. Er war mit einem Auto - Sampler Typ HP 7673 zur automatischen Injektion mehrerer Proben nacheinander ausgerüstet und konnte so eine große Anzahl von Proben über Nacht abarbeiten. Zum Einsatz kam in diesem GC eine Kapillarsäule, deren Trennwirkung auf der unterschiedlichen Verteilung der Probekomponenten zwischen stationärer (flüssiger) und mobiler (gasförmiger) Phase aufgrund ihrer Löslichkeit beruht. Verwendet wurde eine Säule vom Typ HP 5, deren Trennflüssigkeit auf Silikonbasis zu 94 % unpolare Methygruppen, zu 5 % Phenyl - und zu 1 % Ethylengruppen trägt. Sie bietet ein sehr breites Anwendungsspektrum und ist bis 320 °C belastbar, so daß sie auch gelegentlich als "Umweltsäule" bezeichnet wird. Die eingesetzte Säule hatte eine Länge von 25 m, einen Durchmesser von 0,2 mm und eine Filmdicke von 0,33 µm, sowie eine minimale Arbeitstemperatur von 30 °C (Erstarrung der Trennflüssigkeit). Als Trägergas wurde Helium mit einem Fluß von 0,5 - 1 ml/min eingesetzt.

Da die zu bestimmenden Kohlenwasserstoffe meist gelöst oder dispergiert im Elektrolyten vorlagen, mußten sie erst in eine GC - gerechte Form überführt werden. Dazu bot sich eine Extraktion an, wobei Benzol als Extraktionsmittel ausgewählt wurde, da es mit einer Dielektrizitätskonstante von 2,27 (Wasser: 78,54; n - Hexan: 1,88; [81]) auch noch leicht polare Verbindungen extrahieren kann und vor allem mit Wasser nur sehr begrenzt mischbar (0,181 g in 100 ml H₂O bei 20 °C, [51]) ist. Von den verschiedenen käuflich erhältlichen Spezifikationen des Benzols wurde dasjenige der Firma Merck zur Rückstandsanalyse empfohlene Benzol ausgewählt. Es bot im Gegensatz zum Benzol für die Chromatographie (99,8 % Reinheit) zwar nur einen Reinheitsgrad von 99 %, jedoch verursachte keine der Verunreinigungen im Chromatogramm ein größeres Signal. Bei der Extraktion selbst wurden bei Raumtemperatur 100 ml der zu extrahierenden wäßrigen Lösung in einem Scheidetrichter mit 10 ml Benzol versetzt, 1 Minute intensiv geschüttelt, die Phasen getrennt und die so erhaltene Benzolphase gaschromatographisch untersucht. Da außer Benzol auch andere Lösungsmittel wie beispielsweise Hexan eingesetzt wurden, wurde für das Chromatogramm als Starttemperatur 60 °C ausgewählt. Um die bei manchen Proben vorhandenen höherchlorierten Aromaten erfassen zu können, mußte während der Analyse die Temperatur stark erhöht werden. Als geeignet erwies sich ein Temperaturprogramm, bei dem zunächst 60 °C für 5 Minuten gehalten, dann mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 300 °C aufgeheizt und diese Temperatur anschließend 10 Minuten lang gehalten wurde. Damit ergab sich eine zeitliche Länge von 39 Minuten, wobei allerdings nach vollständigem Durchlauf der in der Probe vorhandenen Substanzen die Analyse zu jedem beliebigen Zeitpunkt abgebrochen werden konnte. In Tabelle 3.5.2-3 sind die Parameter für den Kapillar - GC zur Messung der Kohlenwasserstoffe aufgeführt.

Tab. 3.5.2-3: Parameter für die Kapillar - GC zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen

| | |
|--------------------------|-----------------------------------------------|
| GC: | HP 5890 Serie II mit FID |
| Säule: | 25 m HP5 · 0,2 mm · 0,33 µm |
| Säulen - Fluß: | 0,5 - 1 ml / min He |
| Temperaturprogramm: | 60 °C / 5 min > 10 °C / min > 300 °C / 10 min |
| Injektor - Temperatur: | 300 °C |
| Detektor - Temperatur: | 300 °C |
| Detektor - Abschwächung: | 32 |
| Probenaufgabe: | 1 min splitlos, danach split 1 : 100 |

In Tabelle 3.5.2-4 sind die Retentionszeiten bei den ausgewählten Parametern für die eingesetzten Lösungsmittel und die wichtigsten Kohlenwasserstoffe aufgeführt.

Tab. 3.5.2-4: Retentionszeiten verschiedener Kohlenwasserstoffe in Minuten

| | Substanz | Retentionszeit [min] |
|----------------|-------------------------|----------------------|
| Lösungsmittel: | Diethylether | 2,7 |
| | Aceton | 2,8 |
| | n - Hexan | 3,7 |
| | Benzol | 4,3 |
| | n - Dodekan | 16,3 |
| Substanzen: | Chlorbenzol | 8,7 |
| | p - Benzochinon | 10,7 |
| | 2 - Chlorphenol | 11,9 |
| | Phenol | 12,3 |
| | Chlor - p - Benzochinon | 14,0 |
| | 4 - Chlorphenol | 16,2 |
| | Hydrochinon | 18,6 |

Es ist zu bemerken, daß die aufgeführten Retentionszeiten nur Näherungswerte darstellen und vor allem auch je nach Menge der injizierten Substanz um bis zu 30 s differieren können.

Zur Quantifizierung wurde eine definierte Menge der Substanz in 100 ml Elektrolyt eingewogen, mit Benzol extrahiert und gaschromatographisch untersucht. Mit Hilfe einer doppelt logarithmischen Auftragung des Detektorsignals gegen die Substanzkonzentration im Elektrolyten ließ sich bei Proben unbekannter Konzentration leicht der Gehalt an dieser Substanz bestimmen. In Anhang 8.4.1 bis 8.4.5 sind die Eichungen für die Extraktion von Phenol, p - Benzochinon, 2 - und 4 - Chlorphenol sowie Chlor - p - Benzochinon aus dem eingesetzten Elektrolyten (0,1 M CoSO₄ in 3,0 M H₂SO₄) aufgeführt.

Die erste Identifizierung organischer Zwischenprodukte aus den Extrakten sowie die Identifizierung polychlorierter Biphenyle (PCB) wurden mittels eines GC's vom Typ Carlo Erba Vega 6000 mit angeschlossenem Massenspektrometer vom Typ Finnigan Q 4500 sowie einem weiteren GC HP 5890 Serie II mit massenselektivem Detektor (MSD) vom Typ HP 5970 durchgeführt. In beiden Fällen kam eine zur HP 5 baugleiche DB 5 als Säule zum Einsatz, wobei durch eine unterschiedliche Länge (30 m · 0,25 mm · 0,25 µm) die Retentionszeiten nicht wohl aber die Substanzfolge direkt vergleichbar waren. Die dabei eingestellten Analyseparameter entsprachen im wesentlichen den am GC/FID eingesetzten und in Tabelle 3.5.2-3 aufgeführten Einstellungen.

Die Strukturaufklärung der Isomere höher chlorierter aromatischer Verbindungen beim Einsatz von PCB - haltigen Trafoöl (siehe Kapitel 4.1.4) wurde wiederum mit einem GC vom Typ Carlo Erba Vega 6000 mit Elektroneneinfangdetektor (ECD, Carlo Erba ECD 40) und diesmal einer DB 5 von 60 m Länge (60 m · 0,3 mm · 0,25 µm), mit der selbst Isomere höher chlorierter Aromaten getrennt werden konnten, durchgeführt.

3.5.3 HPLC - Analytik

Ein zur Gaschromatographie (GC) komplementäres analytisches Verfahren ist die Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography HPLC). Dabei handelt es sich nicht wie bei der GC um ein Gas - Flüssig - Trennverfahren, bei dem das zu trennende Substanzgemisch erst verdampft werden muß, sondern um ein Flüssig - Fest - Trennverfahren, wo die wäßrige Lösung direkt auf eine Säule gegeben werden kann [52].

Der praktische Einsatz der HPLC in dieser Arbeit gestaltete sich außerordentlich schwierig, da die im Elektrolyten vorhandene Sulfatkonzentration (3 mol/l) die Bestimmung anderer Anionen nachhaltig störte. Selbst bei einer Verdünnung der Produktlösung von 1 : 100, wobei die Konzentration des zu bestimmenden Anions häufig an die Bestimmungsgrenze sank, war ein Sulfatpeak vorhanden, der häufig andere Signale überdeckte. Auch bei der ersten in dieser Arbeit auftauchenden

analytischen Fragestellung, wo die HPLC zum Einsatz kommen sollte, war dieses Problem vorhanden. Es ging um die simultane Quantifizierung der beim Abbau chlorierter organischer Verbindungen entstehenden anorganischen Chlor - Spezies, insbesondere Chlorid, Chlorat und Perchlorat. Da in der Literatur kein Verfahren zur Bestimmung dieser Anionen in der hohen Sulfatmatrix bekannt war, wurde ein neues ionenchromatographisches Verfahren entwickelt, welches die Analyse dieser Lösung gestattet [53]. Zum Einsatz kam dabei ein klassisches ionenchromatographisches System, das mit einer Säule vom Typ Vydac 302 IC ausgestattet war. Bei dieser Säule handelte es sich um eine mit Polymeren beschichtete Ionenaustauschsäule auf Silikatbasis. Als Detektor wurde ein Leitfähigkeitsdetektor eingesetzt, der bei 30 °C betrieben wurde. Der Fluß des Eluenten, 4 mM Phtalsäure (pH 4), betrug 2,5 ml/min. Die stark schwefelsauren Prozeßlösungen wurden 1 : 100 verdünnt und anschließend direkt injiziert. Abbildung 3.5.3-1 zeigt das typische Chromatogramm von 100 µl einer solchen Probe.

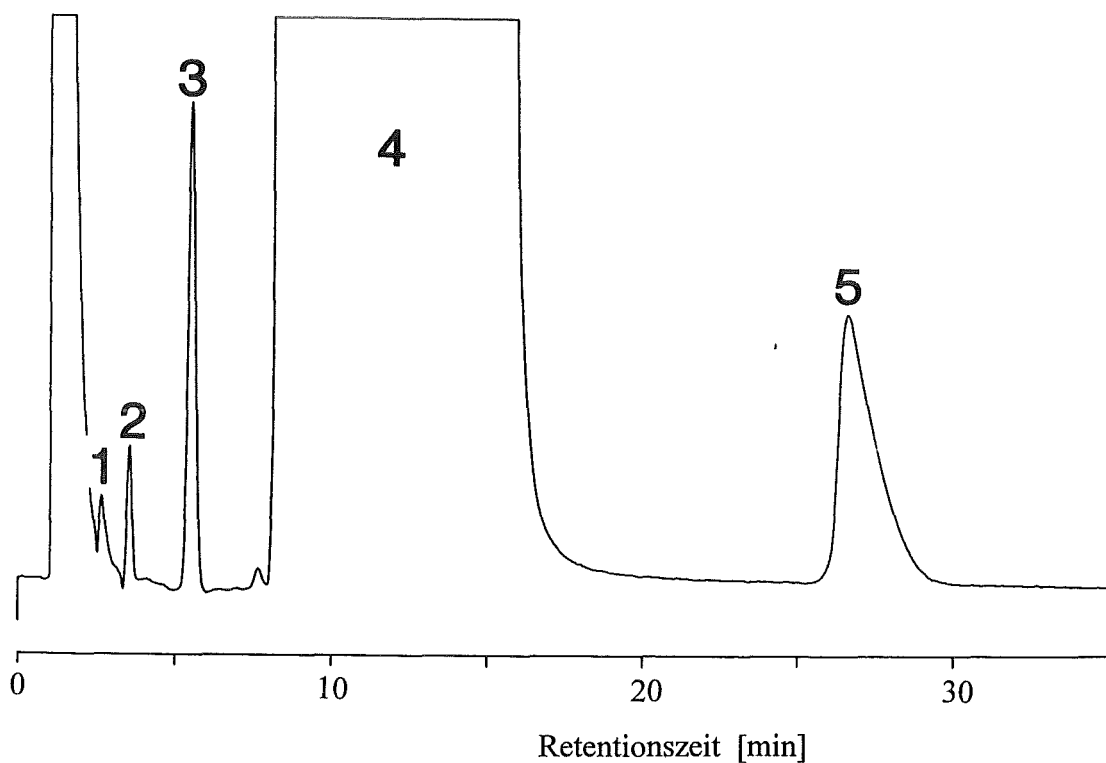


Abb. 3.5.3-1: Chromatogramm einer Prozeßlösung zur Bestimmung von Chlorid, Chlorat und Perchlorat

Dabei bedeuten: 1 = unbekannt, 2 = Chlorid, 3 = Chlorat, 4 = Sulfat und 5 = Perchlorat. Aus dem Chromatogramm läßt sich deutlich erkennen, daß trotz eines über 100fachen Sulfatüberschusses sowohl Chlorid, als auch Chlorat und Perchlorat sehr gut getrennt und nach entsprechender Kalibrierung in der Analysenlösung mit einer Bestimmungsgrenze von 1 ppm auch quantifiziert werden können.

Eine weitere analytische Fragestellung in dieser Arbeit betraf die Quantifizierung der beim Abbau organischer Verbindungen entstehenden Carbonsäuren mittels HPLC. Dabei handelte es sich besonders um die Malein-, die Fumar- und die Oxalsäure. Anfängliche Versuche, diese Carbonsäuren durch Eindampfen der Produktlösungen, Gefriertrocknen, anschließender Soxhletextraktion mit Diethylether und Methylierung der Carbonsäuren zu quantifizieren [75], brachten nicht den gewünschten Erfolg. Es wurde ein analytisches Verfahren entwickelt, bei dem ebenfalls eine klassische HPLC-Apparatur zum Einsatz kam [54]. Als Säule wurde eine ASAHIPAK ODP - 50 der Firma Amchro eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine auf C_{18} -Kohlenwasserstoffen basierende, "reversed phase" Säule mit den Maßen $150 \cdot 4,6$ mm. Als Detektor wurde ein UV-Detektor verwendet, der die Extinktionswerte bei Wellenlängen von 200 (Maleinsäure), beziehungsweise 210 nm (Fumarsäure) registrierte. Der Eluent bestand aus $H_3PO_4/PO_4^{3-}/NaCl$ mit einer Phosphatkonzentration von 50 mM und einem pH von 2,5. Bei einer Flußrate von 1 ml/min erhielt man einen Systemdruck von 8,8 MPa. Auch hier wurde die Prozeßlösung 1 : 100 verdünnt und anschließend direkt injiziert. Abbildung 3.5.3-2 zeigt das typische Chromatogramm einer solchen Prozeßlösung, wobei das Injektionsvolumen wieder 100 μ l betrug.

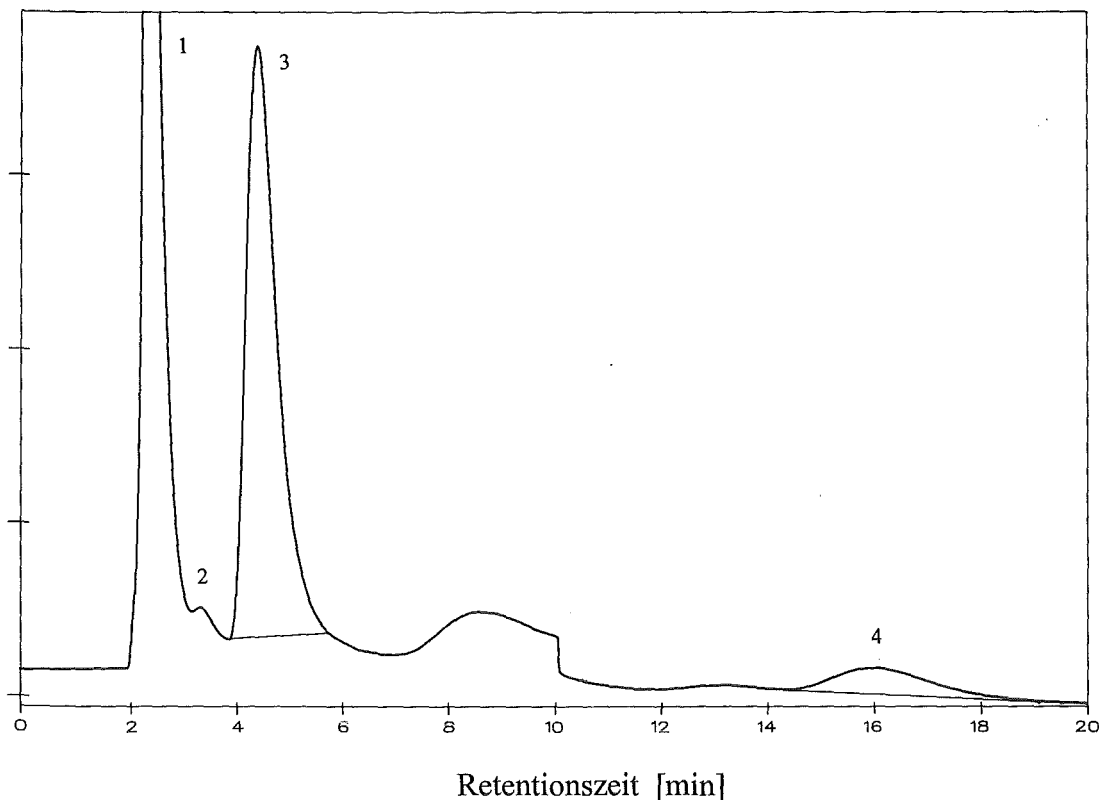


Abb. 3.5.3-2: Chromatogramm einer Prozeßlösung zur Bestimmung der Carbonsäuren

Dabei bedeuten 1 = Sulfat und Eingangssignal, 2 = Oxalsäure, 3 = Maleinsäure und 4 = Fumarsäure. Die bei einer Retentionszeit von 10 Minuten auftretende Stufe hat ihre Ursache in einer Wellenlängenbereichsumschaltung des UV - Detektors von 200 nach 210 nm. Man erkennt deutlich, daß sowohl die Malein - als auch die Fumarsäure sich neben der hohen Sulfatkonzentration eindeutig quantifizieren ließen. Ihre Nachweisgrenzen lagen bei 0,3 ppm, die Bestimmungsgrenzen bei 1 ppm.

Anders verhielt es sich bei der Oxalsäure, deren Signal sehr eng mit demjenigen des Sulfats beieinander lag, so daß in diesem Fall eine Quantifizierung nicht möglich war. Versuche, den Sulfatpeak nachträglich rechnerisch zu subtrahieren schlugen fehl, da der Fehler der Sulfatmessung größer als der Meßwert für das Oxalat war. Deswegen wurde das gleiche HPLC - System im Anschluß an die Messungen zur Malein - und Fumarsäure zusätzlich mit einer neuen Säule ausgerüstet und die gleichen Proben nochmals analysiert. Bei dieser Säule handelte es sich um sulfonierte Anionenaustauschersäule vom Typ IonPAC ICE - AS1 der Firma Dionex. Eluiert wurde mit einer 0,03 M HCl - Lösung, wodurch allerdings Korrosionsprobleme verursacht wurden. Bei einem Fluß von 0,8 ml/min erhielt man einen Systemdruck von 6,6 MPa. Auch hier wurde die Prozeßlösung 1 : 100 verdünnt und anschließend direkt injiziert. Abbildung 3.5.3-3 zeigt das typische Chromatogramm von 100 µl einer solchen Prozeßlösung.

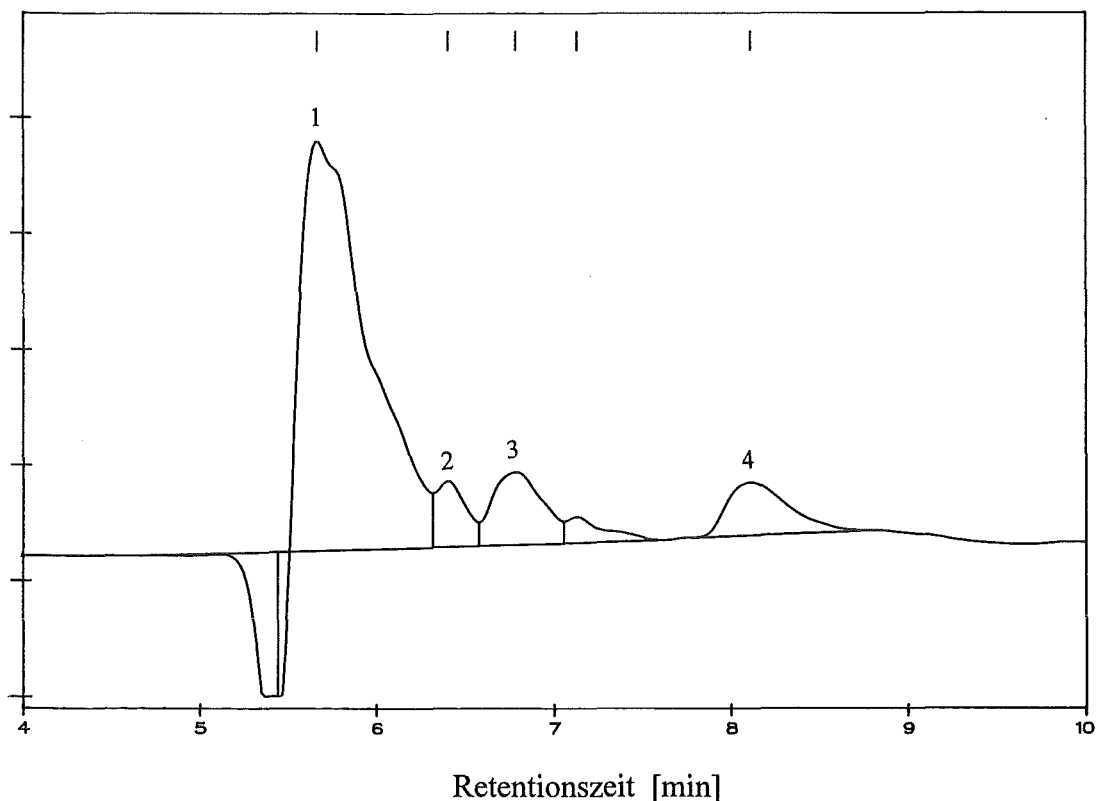


Abb. 3.5.3-3: Chromatogramm einer Prozeßlösung zur Bestimmung von Oxalsäure

Dabei bedeutet 1 = Sulfat und Eingangssignal, 2 = unbekannt, 3 = Oxalsäure und 4 = Maleinsäure. Die Oxalsäure wurde hier etwas besser vom Sulfatsignal abgetrennt, wobei die Malein- und Fumarsäure jedoch breite Signale bildeten. Die zwar schon bessere Abtrennung der Oxalsäure, die jedoch noch nicht die Qualität der Trennung von Malein- und Fumarsäure erreichte, äußerte sich in einer gegenüber den anderen Carbonsäuren etwas schlechteren Nachweis- und Bestimmungsgrenze. Die Nachweisgrenze betrug 5 ppm, die Bestimmungsgrenze 20 ppm.

Nach einer Kalibrierung stand somit mit den beiden Verfahren ein leistungsfähiges System zur Bestimmung der beim Prozeß erhaltenen Carbonsäuren neben dem hohen Sulfatüberschuß zur Verfügung.

3.5.4 TOC - Messungen

Der beim Abbau organischer Modellsubstanzen eingesetzte Kohlenstoff ergibt sich über eine einfache Bilanz als Summe aus demjenigen Anteil, der zum betrachteten Zeitpunkt zu CO und CO₂ abgebaut wurde und demjenigen Anteil, der sich noch in der Prozeßlösung befindet.

$$\text{Eingesetzter Kohlenstoff} = (\text{CO} + \text{CO}_2) + \text{TOC} \quad (3.5.4-1)$$

Der zu CO und CO₂ umgesetzte Anteil läßt sich über die zeitliche Integration der CO- und CO₂-Bildungsraten bestimmen, der in der Lösung befindliche Anteil über sogenannte TOC-Messungen (TOC = Total Organic Carbon). Dabei wird eine wäßrige kohlenstoffhaltige Probe in einem Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom an einem Cobalt-Katalysator verbrannt und das entstehende CO₂ mit Hilfe der IR-Meßtechnik (siehe Kapitel 3.5.1) quantifiziert. Zum Einsatz kam dabei ein TOC-Analysator der Firma Dohrmann vom Typ DC 90. Dieses Gerät bietet die Möglichkeit, nach entsprechender Kalibrierung mit Kaliumhydrogenphthalat (HOCC₆H₄COOK), durch die Wahl verschieden großer Probenschleifen für eine automatische Injektion der Probe oder durch Injektion mit einer handelsüblichen Spritze in einem weiten Konzentrationsbereich von 0,2 bis 2500 ppm Kohlenstoff zu arbeiten. Die in dieser Arbeit nach Ende der Oxidation anfallenden Produktlösungen wurden, um durch die mitgeführte Salzfracht den Katalysator nicht zu schädigen, 1 : 10 verdünnt und üblicherweise mit einer 1 ml Probenschleife gemessen, wobei in der Regel die Analysenergebnisse unter 10 ppm Kohlenstoff lagen. Bei höher konzentrierten Prozeßlösungen wurde mit der gleichen Gerätekonfiguration gearbeitet, die Probe jedoch stärker verdünnt (1 : 100 bis 1 : 10000). Von besonderer Reinheit sollte das die Probe in den Ofen spülende Trägerwasser sein. Sein TOC-Gehalt sollte unter 0,2 ppm Kohlenstoff liegen, da er somit bei einer Verdünnung von 1 : 10 nur mit maximal 2 ppm in das Analysenergebnis eingeht. Zusätzlich zum Einsatz besonders gut

deionisierten Wassers empfahl es sich, das Trägerwasser von gelöstem CO_2 durch Ausblasen mit Sauerstoff zu befreien. Besonderer Wert mußte auch auf die Sauberkeit der verwendeten Glasgeräte gelegt werden, da anhaftender Kalk oder gelöstes CO_2 die Messung verfälschen würde.

Das TOC - Gerät bot auch die Möglichkeit, anorganischen Kohlenstoff, der als Carbonat gelöst war, zu bestimmen. Das war für diese Arbeit von großem Interesse, da somit die bei den Experimenten in der kontinuierlichen Apparatur (siehe Kapitel 4.4.2) anfallenden carbonathaltigen Lösungen aus den mit Natronlauge gefüllten Waschflaschen analysiert werden konnten. Dazu wurde das Gerät diesmal mit Natriumcarbonat (Na_2CO_3) kalibriert, bevor die Probelösungen verdünnt wurden (meist 1 : 100) und eine Probe von 1 ml in einen mit Flüssigkeit gefüllten Gas/Flüssig - Separator eingespritzt wurde, der nach dem Ofen, aber vor dem IR - Modul angebracht war. Die in dem Gas/Flüssig - Separator befindliche Flüssigkeit war wiederum Trägerwasser, das jedoch diesmal mit Phosphorsäure auf einen pH - Wert von 2 gebracht und über eine Schauchquetschpumpe ständig erneuert wurde. Das Carbonat wurde als CO_2 ausgetrieben und ließ sich im IR - Modul in bekannter Weise bestimmen. Das Detektorsignal wurde einerseits über einen Spannungsausgang auf einem Schreiber dargestellt, andererseits aber auch über eine eingebaute Elektronikeinheit zeitlich integriert, sodaß nach entsprechender Kalibrierung mit Natriumcarbonat (Na_2CO_3) der Gehalt der Probe gleich in ppm Kohlenstoff ausgegeben wurde.

3.5.5 AOX - Messungen

Zur Kohlenstoffbilanzierung wurde, wie bereits in den Kapiteln 3.5.1, 3.5.2 und 3.5.4 erwähnt, einerseits der zu CO und CO_2 umgesetzte Anteil mit IR - Meßtechnik, Gaschromatographie und mit Natronlauge gefüllten Waschflaschen, der in der Prozeßlösung verbliebene Anteil des Kohlenstoffs mittels TOC - Messung, bestimmt, wobei die Summe immer 100 % ergeben sollte.

Einen ähnlichen Sachverhalt findet man für die Bilanzierung des mit den Modellsubstanzen in den Prozeß gebrachten Chlors. Das beim Abbau der organischen Substanzen freigesetzte Chlorid, sowie das daraus gebildete Chlorat und Perchlorat ließen sich mittels HPLC (siehe Kapitel 3.5.3) quantifizieren. Der zum TOC komplementäre Summenparameter ist der AOX - Wert (AOX = Adsorbable Organic Halogen) und beschreibt dasjenige Chlor, welches noch organisch gebunden in der Prozeßlösung vorliegt

Bei der AOX - Messung werden die organischen Halogenverbindungen an Aktivkohle adsorbiert und bei ca. 1000 °C zusammen mit der Aktivkohle im Sauerstoffstrom

verbrannt. Dabei wird das organisch gebundene Chlor zu Chlorwasserstoff umgesetzt. Die bei der Verbrennung entstehenden Reaktionsgase werden mit dem Gasstrom durch einen Adsorber, der zur Wasserentfernung mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist, und anschließend in eine Titrationszelle geleitet. In dieser Zelle befindet sich eine Lösung aus verdünnter Essigsäure mit einer Silberionenkonzentration von etwa 10 mM. Wenn nun Chloridionen in diese Lösung gelangen, fällt Silberchlorid AgCl aus, was eine Verringerung der Silberionenkonzentration zur Folge hat und das Potential einer Indikatorelektrode ändert. Darauf werden mit einer Silberanode elektrolytisch so viele Silberionen erzeugt, bis die ausgefallenen Silberionen ersetzt und die ursprünglich eingestellte Konzentration wieder erreicht wird. Aus dem Integral des geflossenen Stromes über der Zeit, was der Ladungsmenge entspricht, kann die Menge des aufgelösten Silbers und damit die Menge an Chlor, das in die Zelle gelangt war und dort reagiert hatte, berechnet werden [55].

Die Analyse des organisch gebundenen Chlors direkt aus der Produktlösung war wegen der Anwesenheit der bei der indirekten Elektrooxidation entstehenden Chloridionen und die Analyse störenden, weil rückstandsbildenden, Salzen, wie Cobaltsulfat, nicht möglich. Für die Bestimmung mußte daher eine Vorbehandlung zur Isolierung der organischen Chlorverbindungen und der Abtrennung der anorganischen Störstoffe vorgenommen werden. Dazu wurde wegen der teilweise hohen Konzentration an organischen Chlorverbindungen die zu untersuchende Produktlösung verdünnt (meist 1 : 10 oder 1 : 100), 1 ml dieser Verdünnung in einen Erlenmeyer - Kolben gegeben, mit 100 ml Wasser sowie 5 ml einer Nitrat - Stammlösung (0,2 M NaNO₃ in 0,02 M HNO₃) versetzt und mit Salpetersäure auf pH 3 gebracht, sofern das nicht durch die saure Produktlösung ohnehin schon geschehen war. Anschließend wurde zu dieser Mischung 50 mg Aktivkohle gegeben und 1 h bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts auf einem Schüttler gut durchmischt. Die Schüttelfrequenz wurde so gewählt, daß eine Phasentrennung der Suspension durch Sedimentation ausblieb. Nach Ende der Dispergierung wurde die jetzt mit den organischen Chlorverbindungen beladene Aktivkohle über einen Glasfilter abgesaugt, zweimal mit je 50 ml Nitrat - Waschlösung (50 ml Nitrat - Stammlösung auf 1 l Wasser) gewaschen und anschließend die gesamte Aktivkohle im Sauerstoffstrom verbrannt. Da es sich hierbei um eine sehr empfindliche Methode zur Bestimmung der Konzentration an organisch gebundenem Chlor handelte, deren Nachweisgrenze bei wenigen ppb lag, war auch hier auf die extreme Reinheit der verwendeten Gefäße und Chemikalien zu achten. Die Summe von anorganisch und organisch gebundenem Halogen im Wasser, das zum Verdünnen und Ansetzen der verwendeten Lösungen verwendet wurde, mußte kleiner als 0,1 µg/l Chlor sein. Nichtbeachtung dieser Vorschrift führte zu einem hohen Blindwert, der den eigentlichen Meßwert häufig überlagerte. Die Bestimmung des Blindwertes, der überwiegend aus dem eingesetzten Wasser und von der Aktivkohle selbst stammte, wurde über die Durchführung einer kompletten AOX - Analyse bestimmt, ohne daß jedoch Probelösung zugesetzt wurde. Eine weitere Fehlerquelle lag in der Adsorption von anorganischen Halogeniden an der Aktivkohle, die ebenfalls ein Signal hervorriefen. Durch den Zusatz von Natriumnitrat vor der Adsorption und der auf die Anreicherung folgenden Behandlung mit einer halogenidfreien Natriumnitratlösung wurden die Halogenide quantitativ desorbiert. Weiterhin konnte der Meßwert durch eine nicht vollständige Adsorption der organischen Chlorverbindungen an die Aktivkohle zu

niedrig ausfallen. Besonders stark polare Verbindungen, wie beispielsweise Chloressigsäure, wurden an Aktivkohle nur unvollständig adsorbiert.

Die Auswertung der Meßwerte wurde von einem Rechner vorgenommen, konnte aber auch manuell nach der Gleichung 3.5.5-1 durchgeführt werden.

$$\text{AOX} = (M - B) \cdot 1/F \cdot 1/V \cdot m_{\text{Cl}} \quad (3.5.5-1)$$

Dabei bedeuten: AOX = Chlorgehalt in $\mu\text{g/l}$, M = Meßwert in mC, B = Blindwert in mC, F = Faradaykonstante, m_{Cl} = Molmasse von Chlor und V = Probenvolumen in l.

Mit einer derartigen Apparatur waren jedoch nicht nur AOX - Bestimmungen möglich, sondern auch die Bestimmung organischer Halogenverbindungen aus unchlorierten organischen Lösungsmitteln. Diese sogenannten EOX - Bestimmungen (EOX = Extractable Organic Halogen) wurden beim Versuch des Nachweises chlorierter Verbindungen aus den Hexan - und Dodekan - Waschflaschen der kontinuierlichen Apparatur (siehe Kapitel 3.4.2) eingesetzt. Dazu wurde etwa 100 μl des zu untersuchenden Lösungsmittels langsam von einem Injektionsautomaten in das Verbrennungsrohr eingespritzt und in der bereits erwähnten Weise analysiert. Im Rahmen dieser Dissertation konnten jedoch keine EOX - Werte gefunden werden.

3.5.6 Sonstige Analytik

In dieser Arbeit kamen noch weitere analytische Verfahren am Rande zum Einsatz, die in diesem Kapitel gesammelt behandelt werden. Dazu zählen die IR - und UV/VIS - Spektroskopie, sowie die Iodometrie und Säuretitrationen.

In dieser Arbeit kam ein IR - Spektrometer vom Typ Perkin Elmer Infrared Spectrophotometer 283 zum Einsatz. Für die Aufnahme des Spektrums wurde von der Substanz ein KBr - Preßling angefertigt und bei 4000 - 200 cm^{-1} vermessen.

Eine weitere in dieser Arbeit eingesetzte Methode war die UV/VIS - Spektroskopie. Der UV - Bereich des elektromagnetischen Spektrums erstreckt sich von 10 bis 400 nm (10^6 bis $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$), während der VIS - Bereich, das sogenannte optische Fenster, zwischen 400 und 750 nm ($2,5 \cdot 10^4$ bis $1,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) liegt. In Anhang 8.5 sind die UV/VIS - Spektren von Benzol und Phenol, für die die Methode der Konzentrationsbestimmung im Abgas mittels UV/VIS - Spektroskopie angewendet wurde, aufgeführt. Die Konzentrationsmessung sollte bei derjenigen Wellenlänge durchgeführt werden, wo das UV/VIS - Spektrum den höchsten molaren Extinktionskoeffizienten aufweist. Dieser liegt für Benzol bei 255 nm und beträgt etwa 158,5, während das Maximum für Phenol in Hexan bei ca. 270 nm liegt und 2570

beträgt. Zur Konzentrationsmessung dieser Aromaten im Abgas wurde ein UV/VIS - Spektrometer vom Typ Shimadzu UV 160 A, das mit einer Durchflußküvette von 5 cm Länge, durch die der gesamte Abgasstrom geleitet wurde, ausgestattet war. Dabei ließ sich jedoch nur Benzol im Abgas nachweisen, da die Flüchtigkeit von Phenol einfach zu gering war.

Anfänglich wurde versucht, in einem UV/VIS - Spektrometer vom Typ Perkin Elmer Lambda 3 die Co(III) - Konzentration kontinuierlich während des Prozesses zu erfassen. Co(II) zeigt sein Absorptionsmaximum im Bereich von 510 nm, während Co(III) sein Maximum bei 611 nm besitzt. Abbildung 3.5.6-1 zeigt das UV/VIS - Spektrum von reinem Co(II) und einer Mischung von Co(III) und Co(II), wobei hier eine deutliche blaue Farbe, die stellvertretend für eine hohe Co(III) - Konzentration steht, zu erkennen war.

Diese Methode zur Bestimmung der Co(III) - Konzentration wurde jedoch aufgegeben, da eine Reihe organischer Reaktionsprodukte ebenfalls Absorptionen in diesem Bereich zeigte und eine zuverlässige Bestimmung der Co(III) - Konzentration verhinderte. Desweiteren wäre bei den im Prozeß eingesetzten Temperaturen eine Co(III) - Bestimmung wegen der Thermolabilität von Co(III) nur bei beheizten Küvetten und Zuleitungen möglich. Darauf wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, zumal mittlerweile ein Lichtleiterphotometer beschafft wurde, mit dem sich die Co(III) - Konzentration im Elektrolyten im Elektrolysegefäß bestimmen läßt.

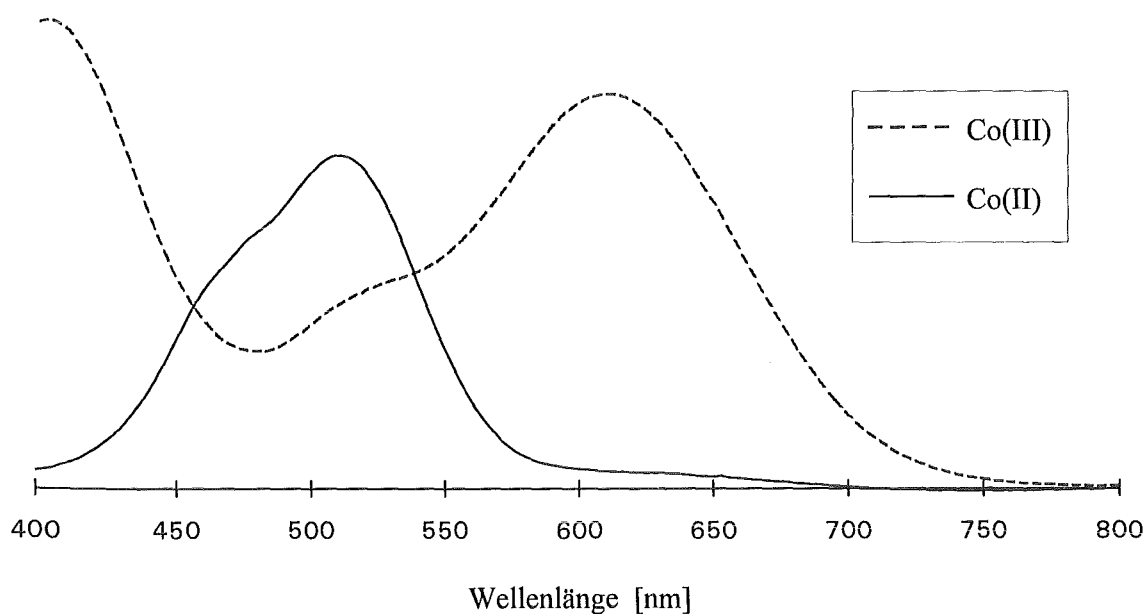


Abb. 3.5.6-1: UV/VIS - Spektren von Co(III) und Co(II)

Statt der UV/VIS - Spektroskopie wurde zur Bestimmung der Co(III) - Konzentration die Iodometrie eingesetzt. Dazu wurden 1 ml der Co(III) - haltigen Lösung mit 2 ml einer 0,1 M Kaliumiodidlösung im Überschuß reduziert und das ausgeschiedene Iod mit einer 0,01 M Thiosulfat - Lösung zurücktitriert (V_1). Als Indikator für das freie Iod dienten 1 ml einer Stärkelösung (5 g/l), deren blaue Farbe bei der Rücktitration mit Thiosulfat langsam verschwand. Der Gehalt an Co(III) in mmol/l ergab sich nach $10 \cdot V_1 = \text{mM Co}^{3+}$.

Ein weiteres klassisches Titrationsverfahren diente der Bestimmung der Säurekonzentration im Elektrolyten. Dazu wurden 1 ml des Elektrolyten mit 0,5 M NaOH bis pH 5 (V_2) und anschließend mit 0,05 M NaOH bis pH 7 titriert (V_3). Der Gehalt an H^+ in mol/l ergab sich nach $0,5 \cdot (V_2 + V_3/10) = \text{M H}^+$.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Abbau verschiedener Modellspezies

4.1.1 Abbau von Phenol

Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, wurde als erste Modellspezies für die detaillierten Untersuchungen zu Reaktionspfaden und - kinetik Phenol ausgewählt, da Phenol als erstes Oxidationsprodukt von Benzol, weniger experimentelle Probleme aufwarf als das Benzol selbst. Ein weiterer Vorteil des Phenols lag darin, daß sein klassisches Oxidationsverhalten in der Literatur eingehend beschrieben wurde. Veröffentlichungen allgemeiner Art [56] befassen sich mit der Oxidation von Phenol und seinen Derivaten. Sowohl der konventionelle naßchemische oxidative Abbau mit FENTON's Reagenz ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) [57, 58] als auch der Abbau mittels direkter Elektrooxidation [59 - 63] ist in der Literatur eingehend diskutiert worden. COMNINELLIS [62, 63] schlug als Reaktionspfad in der Reihenfolge ihres Auftretens Phenol, Hydrochinon und p - Benzochinon mit einer anschließenden Spaltung in Malein - und Oxalsäure vor, ohne jedoch eine genaue Aufklärung der Chinonspaltung bieten zu können. Die dabei entstehende Maleinsäure wird zu Oxalsäure abgebaut, die sich leicht zu CO_2 zersetzt.

Aufgabe war es nun, zu überprüfen, ob dieser Reaktionspfad auch im Falle der indirekten Elektrooxidation Gültigkeit hat und welche Unterschiede gegebenenfalls bestünden. Der von Comninellis beschriebene Reaktionspfad ist in Abbildung 4.1.1-1 dargestellt.

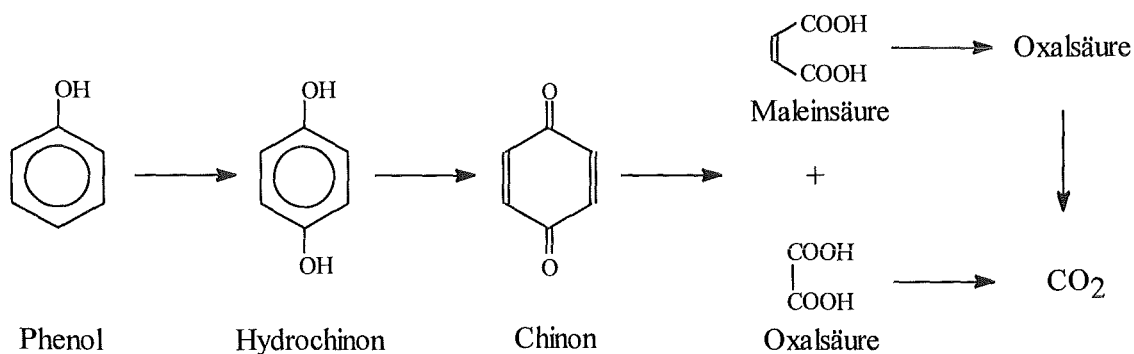


Abb. 4.1.1-1: Reaktionspfad beim Phenolabbau

Zur Untersuchung mechanistischer und kinetischer Aspekte wurden in der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Zelle Batch - Experimente bei 50 °C in 200 ml 3,0 M H₂SO₄ und 0,1 M CoSO₄ durchgeführt. Dazu wurde der Elektrolyt in die Zelle gegeben, thermostatisiert, 200 mg Phenol zugesetzt und der Strom (6 A bei 60 cm² Pt - Blech anodisch) eingeschaltet. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde der Strom abgeschaltet und die erhaltene Produktlösung untersucht. Die Zelle selbst wurde mit Wasser, Aceton und nochmals Wasser gespült und für das nächste Experiment vorbereitet. Abbildung 4.1.1-2 zeigt den zeitlichen Verlauf des Redoxpotentials bei der Oxidation von 200 mg Phenol.

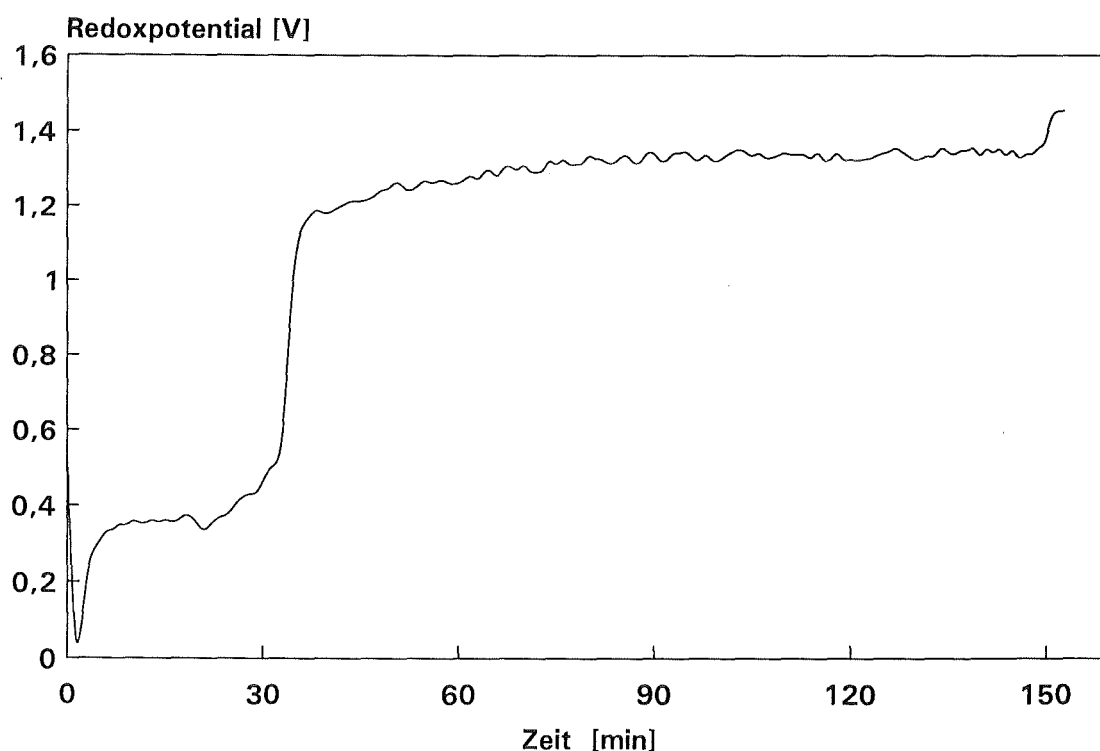


Abb. 4.1.1-2: zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials bei der Oxidation von 200 mg Phenol

Auch hier erfolgte die Messung des Redoxpotentials wiederum mit einer Platin - Elektrode gegen eine Silber/Silberchlorid - Referenz, sodaß zur Bestimmung des Absolutwertes des Redoxpotentials noch 0,208 V zum gemessenen Redoxpotential addiert werden muß. In Abbildung 4.1.1-2 erkennt man ein niedriges Redoxpotential bis etwa 30 Minuten Reaktionszeit. Bis zu diesem Zeitpunkt läuft der Abbau von Phenol oder seiner Reaktionsprodukte schnell ab, während ab 30 Minuten das hohe Redoxpotential auf eine hohe Co(III) - Konzentration und damit auf eine langsamere Reaktion hindeutet. Daß bei 30 Minuten die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist, läßt sich an der CO₂ - Bildung erkennen. In Abbildung 4.1.1-3 ist der CO₂ - Gehalt im Abgas aufgeführt. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß das CO₂ - Maximum erst nach

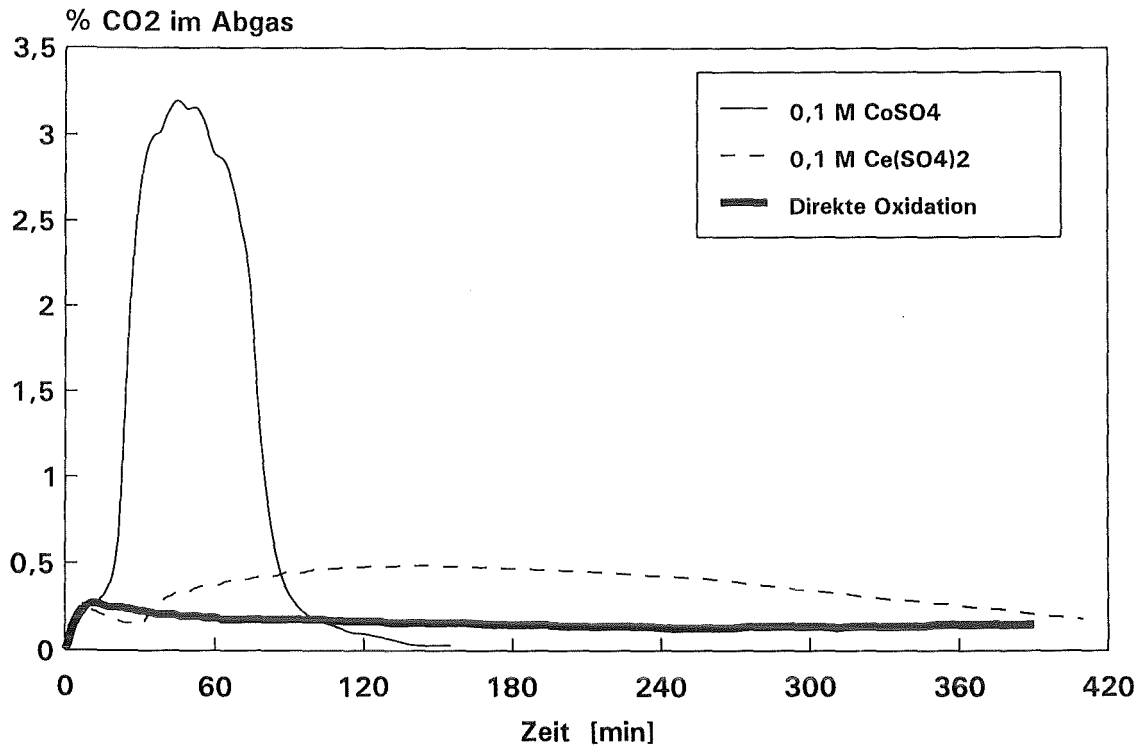


Abb. 4.1.1-3: zeitlicher Verlauf der CO₂ - Bildung beim Phenolabbau unter Einsatz verschiedener Mediatoren

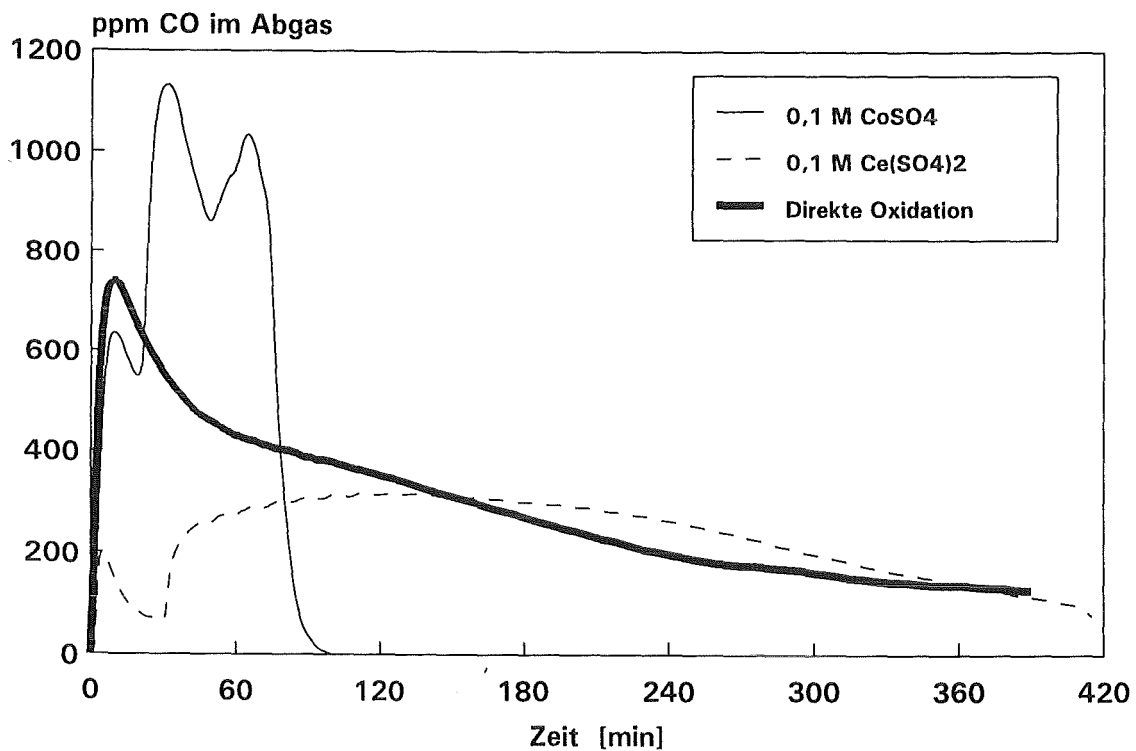


Abb. 4.1.1-4: zeitlicher Verlauf der CO - Bildung beim Phenolabbau unter Einsatz verschiedener Mediatoren

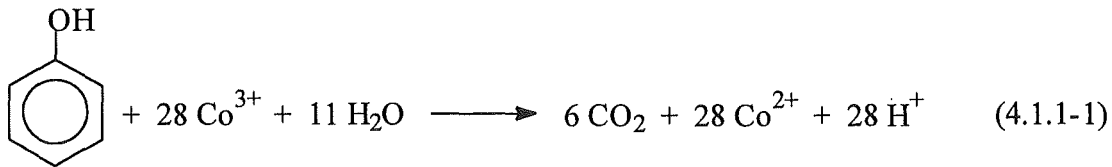
50 Minuten eintritt und die Reaktion erst nach 150 Minuten Reaktionszeit beendet ist. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion ab 30 Minuten verglichen mit der Co(III) - Bildung wirklich langsamer verläuft. Desweiteren wurde mit Abbildung 4.1.1-3 und 4.1.1-4 überprüft, ob der Phenolabbau wirklich durch Co(III) - Ionen stattfindet, oder ob die direkte Oxidation an der Anode den entscheidenden Prozeß bildet. Zusätzlich wurde dabei untersucht, inwieweit ein Mediator mit geringerem Redoxpotential als das Co(III)/Co(II) - Redoxpaar (1,808 V), beispielsweise Ce(IV)/Ce(III) (1,28 V), ebenfalls den oxidativen Abbau des Phenols ermöglichen würde.

Die Reaktionsbedingungen, wobei vor allem der Trägergasfluß zu nennen wäre, waren bei allen Experimenten gleich gewählt, so daß sowohl die CO₂ - Konzentration (in Vol. - %) als auch die CO - Konzentration (in ppm) im Abgas ein vergleichbares Maß für den Abbau von Phenol sind. Der Verlauf der CO₂ - Konzentration sowohl beim Einsatz von Ce(SO₄)₂ als auch bei der Oxidation ohne Mediator zeigt im Gegensatz zum Verlauf mit CoSO₄ kein eindeutiges Maximum bei 50 Minuten Reaktionszeit. In beiden Fällen findet jedoch ein Abbau des Phenols, wenn auch sehr langsam, statt, so daß die gesamte indirekte Elektrooxidation zu einem geringen Teil durch direkte Elektrooxidation überlagert wird. Auch beim Einsatz von Ce(SO₄)₂ als Mediator ist dies der Fall, wobei hier jedoch noch ein Teil am CO₂ durch Oxidation über das Ce(IV)/Ce(III) - Redoxpaar erzeugt wird. Die Inhomogenität im Verlauf der CO₂ - Konzentration bei etwa 30 Minuten hat ihre Ursache im Verbrauch des vorgelegten Ce(SO₄)₂. Bis etwa 30 Minuten wurde ohne Strom die Oxidation nur durch das am Versuchsbeginn zugegebene Ce(IV) betrieben. Erst dann wurde der Strom zugeschaltet, um das erzeugte Ce(III) wieder zum Ce(IV) zu oxidieren und das Cer als Mediator im eigentlichen Sinn reagieren zu lassen. Somit ist die Oxidation durch Ce(IV) auch erst ab 30 Minuten Reaktionszeit durch die direkte Elektrooxidation überlagert. Sowohl die direkte Elektrooxidation in sehr geringem Maß, als auch die indirekte Elektrooxidation mit Ce(IV)/Ce(III) als Mediator in etwas höherem Maß, sind also in der Lage, Phenol zu CO₂ abzubauen. Die Abbauraten reichen jedoch bei weitem nicht an diejenigen Abbauraten heran, die bei der indirekten Elektrooxidation mit Co(III)/Co(II) als Mediator zu erzielen sind.

In dem hier beschriebenen Fall beträgt das Verhältnis des maximalen Gehalts an CO₂ im Abgas im Vergleich zwischen der indirekten Elektrooxidation mit Cobalt und der direkten Elektrooxidation etwa 13 : 1, im Vergleich zwischen Cobalt und Cer als Mediatoren etwa 6,5 : 1. Für den Fall des CO - Gehalts im Abgas, wie in Abbildung 4.1.1-4 dargestellt, liegen die Verhältnisse ähnlich, wenn auch der Unterschied nicht ganz so drastisch ausfällt. Das Verhältnis der CO - Maxima zwischen der indirekten Elektrooxidation mit Cobalt und mit Cer als Mediator liegt mit etwa 4 : 1 in einem ähnlichen Bereich. Stärker zum Tragen kommt hier jedoch die direkte Elektrooxidation. Das Verhältnis des maximalen Gehalts an CO im Abgas zwischen der indirekten Elektrooxidation mit Cobalt und der direkten Elektrooxidation liegt bei etwa 1,5 : 1.

Zusammenfassend ist jedoch weder die direkte Elektrooxidation, noch die indirekte Elektrooxidation mit Ce(IV)/Ce(III) als Mediator ein probates Mittel zum oxidativen Abbau von Phenol. Sehr viel besser geeignet ist hingegen die indirekte Elektrooxidation mit Co(III)/Co(II).

Der experimentelle Verlauf der batchweisen Totaloxidation von Phenol zu CO_2 bei der ab jetzt ausschließlich betrachteten indirekten Elektrooxidation mit Cobalt als Mediator (Gleichung 4.1.1-1)



ist immer begleitet von einer Schaum- und Niederschlagsbildung, die bereits nach 10 Minuten Reaktionszeit einsetzt. Dieser Effekt bereitete experimentelle Schwierigkeiten, da er, wie bereits in Kapitel 3.4.1 erwähnt, teilweise bis in den Kühler stieg und zu dessen Abhilfe starke Modifikationen an der Zelle nötig wurden. Bei dem braunen Schaum handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Polykondensationsprodukte mit phenolischen und chinoiden Strukturen. Sie weisen damit eine gewisse Ähnlichkeit zu den Huminsäuren auf. Abbildung 4.1.1-5 zeigt die vermutliche Struktur einer solchen Huminsäure [76].

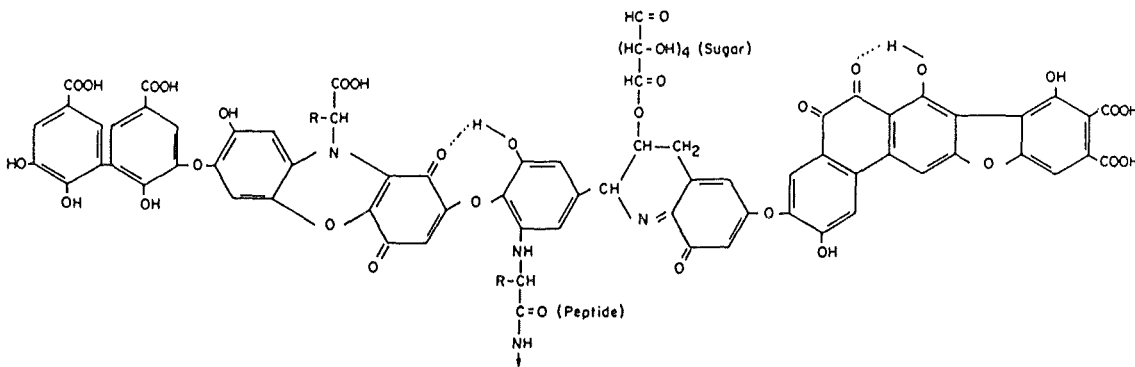


Abb. 4.1.1-5: vermutliche Struktur einer Huminsäure

Man erkennt deutlich das aromatische Grundgerüst, das Carbonsäure-, phenolische und chinoiden Funktionen trägt. Bei den bei der Oxidation von Phenol entstehenden Polykondensationsprodukten, sie werden im folgenden als UFO (UFO = Unknown Fusion Object) abgekürzt, handelt es sich um ein ganzes Produktspektrum, das zudem wahrscheinlich noch abhängig von den Reaktionsbedingungen variiert. Abbildung 4.1.1-6 zeigt ein HPLC - Chromatogramm eines solchen UFO - Produktspektrums. Dazu wurden 1,7 mg des Niederschlags in 10 ml Acetonitril gelöst und 10 μl dieser Lösung in eine HPLC - Apparatur, die mit einer Säule vom Typ Vydac 201-TP-5415 und einem DAD - Detektor (DAD = Dioden - Array - Detektor) ausgestattet war, bei 10 $^\circ\text{C}$ injiziert. Das Gradientenprogramm war so ausgelegt, daß bei Analysenbeginn reines Wasser und bei 50 Minuten reines Acetonitril durch die Säule geführt wurden.

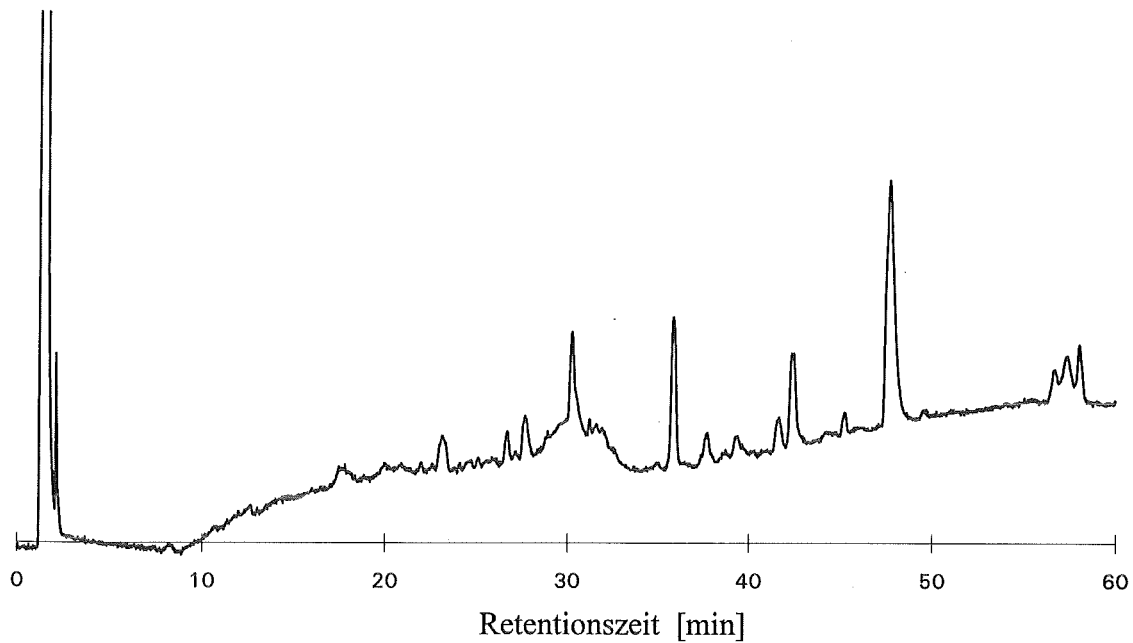


Abb. 4.1.1-6: HPLC - Chromatogramm vom UFO (bei 200 nm)

Abbildung 4.1.1-6 zeigt 14 Peaks mit stark unterschiedlichen Retentionszeiten, sodaß das Substanzgemisch aus zumindest 14 Einzelkomponenten bestehen muß. Eine IR - spektroskopische Untersuchung dieses Substanzgemischs erbrachte das in Abbildung 4.1.1-7 gezeigte Spektrum.

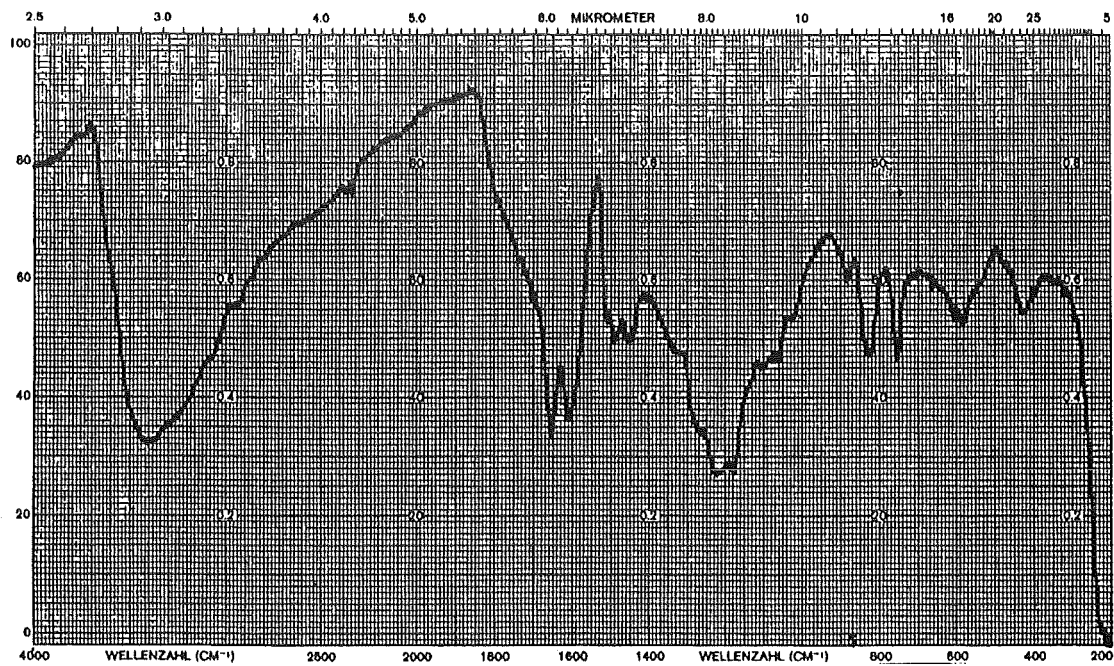


Abb. 4.1.1-7: IR - Spektrum vom UFO

Dabei erkennt man sowohl chinoide (um 1660 cm^{-1}) als auch phenolische Strukturen (bei ca. 1200 cm^{-1}). Das UFO war gut löslich in Aceton und Acetonitril, teilweise löslich in Laugen und Alkohol, unlöslich in Wasser, Säuren und unpolaren organischen Lösungsmitteln. Der Zersetzungspunkt des Substanzgemischs variierte, lag aber deutlich unter 200 °C . Diese Temperaturempfindlichkeit einerseits, als auch die Löslichkeit andererseits verhinderten auch gaschromatographische Untersuchungen. Selbst Injektionen unter moderaten Bedingungen brachten im GC/FID kein Signal, da die Substanz wohl nicht ohne Zersetzung verdampfbar ist und die Reaktionsprodukte nicht zu detektieren sind. Auch Experimente mit einem pyrolytischen Einspritzsystem, wo an mehreren mit der Probe versetzten Drähten aus verschiedenen Eisenlegierungen sehr schnell sehr hohe Temperaturen (bis 900 °C) erzeugt wurden, brachten keinen Erfolg. Eine Möglichkeit, sich dem UFO analytisch zu nähern, bestünde in einer Fraktionierung mittels HPLC, dem Abziehen des als Lösungsmittel eingesetzten Acetonitrils und einem anschließenden Feststoff - Massenspektrum der isolierten Einzelkomponenten. Dieses Verfahren konnte jedoch nicht durchgeführt werden, da die zur Untersuchung von Feststoffen notwendige Schubstangen - Massenspektrometrie nicht zur Verfügung stand. Auf weitere analytische Untersuchungen wurde verzichtet, weil das UFO im weiteren Verlauf der Reaktion nahezu quantitativ abgebaut wurde. Im kontinuierlichen Betrieb konnte die Schaumbildung sogar völlig unterdrückt werden (siehe Kapitel 4.2.1 und 4.2.2).

Im Fall der batchweisen Phenoloxidation erscheint das UFO lediglich als wesentlicher Beitrag zum TOC - Wert. Der TOC - Wert (TOC = Total Organic Carbon) ist derjenige Anteil des eingesetzten Kohlenstoffs, der sich noch im Elektrolyten gelöst oder dispergiert befindet und nach dem in Kapitel 3.5.4 beschriebenen Verfahren bestimmt wird. In Abbildung 4.1.1-8 ist noch einmal der bereits in Abbildung 4.1.1-3 und 4.1.1-4 aufgeführte Verlauf der CO - und CO₂ - Bildung bei der batchweisen Oxidation von 200 mg Phenol bei Standard - Reaktionsbedingungen für den Fall der indirekten Elektrooxidation mit Cobalt als Mediator gezeigt. Diesmal wurde die CO - und CO₂ - Bildung jedoch addiert, zeitlich aufintegriert, sowie anschließend auf 100 % normiert, was der Annahme eines Totalumsatzes des gesamten eingesetzten Kohlenstoffs zu CO und CO₂ entspricht. Da sich eine einfache Kohlenstoffbilanz nach Gleichung 4.1.1-2 ergibt,

$$\text{TOC} + (\text{CO} + \text{CO}_2) = 100\% \quad (4.1.1-2)$$

wurde aus dem CO/CO₂ - Verlauf ein erwarteter Verlauf des TOC - Wertes berechnet, der in Abbildung 4.1.1-8 als durchbrochene Linie dargestellt ist. Diesem Verlauf wurden die gemessenen TOC - Werte als dünn durchgezogene Linie mit den Meßpunkten gegenübergestellt.

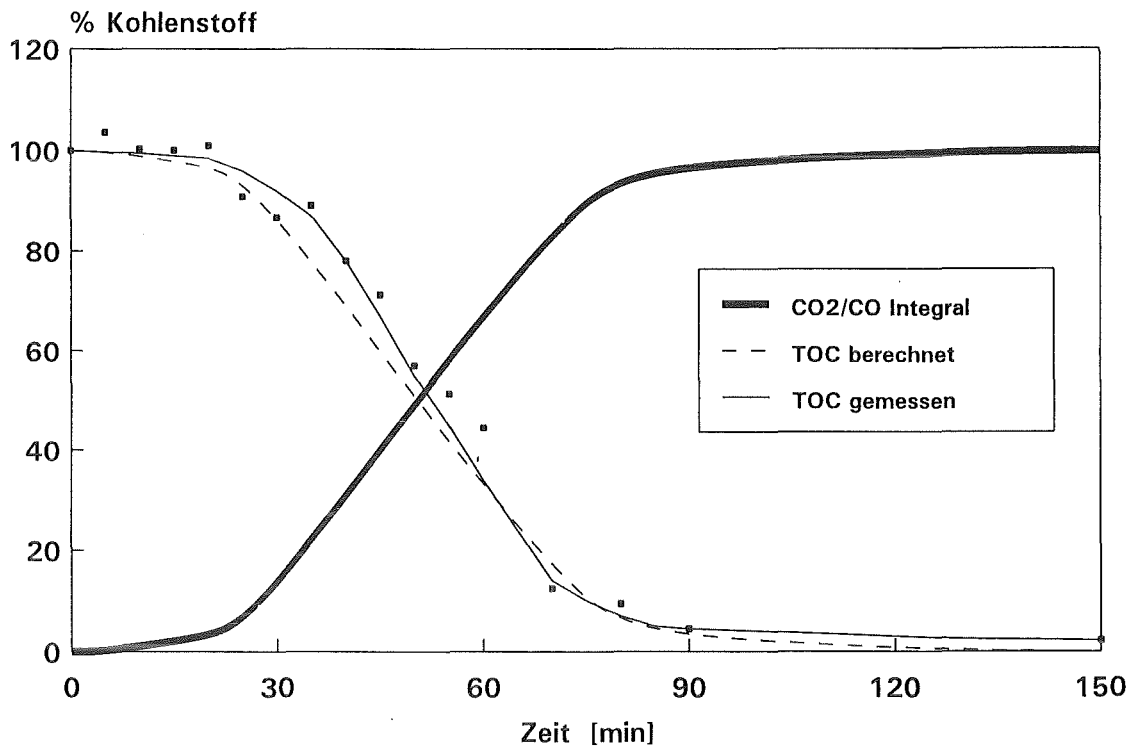


Abb. 4.1.1-8: zeitlicher Verlauf der CO/CO₂ - Bildung sowie des TOC - Wertes während der Phenoloxidation

Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten TOC - Werten. Die Ursache für die gegenüber den über die CO₂ - Bildung berechneten etwas höheren gemessenen TOC - Werte kann einerseits an analytischer Ungenauigkeit, besonders bei der TOC - Messung, liegen, andererseits aber auch auf die Normierung der CO - und CO₂ - Bildungsraten auf 100 % zurückzuführen sein. Wie auch an Abbildung 4.1.1-8 zu erkennen ist, beträgt der Rest - TOC nach Ende der Reaktion bei etwa 150 Minuten Reaktionszeit noch etwa 2 % des eingesetzten Kohlenstoffs. Dieser Wert entspricht bei 200 mg Phenol in 200 ml Elektrolyt (Dichte: 1,18 g/ml) einem TOC von 13 ppm Kohlenstoff, der in einer Mittelung aller vollständig bis zum Ende durchoxidierten und TOC - vermessenen Produktlösungen seine Bestätigung findet. Eine Erklärung für den Rest - TOC ist im UFO zu finden. Dabei handelt es sich vermutlich um nicht abbaubare hochkondensierte aromatische Verbindungen, die wiederum Ähnlichkeit mit den bereits erwähnten Huminsäuren haben.

Nach dem in Abbildung 4.1.1-1 gezeigten Reaktionspfad wird Phenol in der Reihenfolge ihres Auftretens über Hydrochinon, p - Benzochinon, Malein- und Oxalsäure zum CO₂ abgebaut. Um diesen Pfad bestätigen und später kinetische Aussagen machen zu können, sollten diese Verbindungen identifiziert und auch quantifiziert werden. Für das Hydrochinon und das p - Benzochinon wurden, wie bereits in Kapitel 3.5.2 erwähnt, Produktlösungen mit Benzol extrahiert und die Extrakte mittels Massenspektrometrie und anschließender Injektion von Vergleichssubstanzen

identifiziert, sowie anschließend mittels GC/FID quantifiziert. Dabei zeigte sich sehr schnell, daß wohl Chinon in deutlichen Mengen, nicht aber Hydrochinon gefunden werden konnte. Dies kann über das niedrige Redoxpotential des Chinon/Hydrochinon - Redoxpaares erklärt werden, welches bei $\text{pH} = 1$ bei etwa 0,3 V liegt [77]. Das intermediär sicher entstehende Hydrochinon wird schnell zum p - Benzochinon oxidiert und liegt deshalb niemals in nennenswerten Mengen vor. Dies wird umso verständlicher, wenn man berücksichtigt, daß Hydrochinon bekanntlich ein guter Radikalfänger ist. Die im Elektrolyten gebildeten Hydroxylradikale können das elektrochemisch recht instabile Hydrochinon sofort zum Chinon aufoxidieren. Bei der Untersuchung der Benzolextrakte mittels Massenspektrometrie konnten häufig noch eine Reihe anderer C_5 - und C_6 - Fraktionen identifiziert werden, wobei deren Identifizierung jedoch nur selten bei den verschiedenen Versuchsreihen reproduzierbar war. Dies führt zur Bekräftigung der Annahme, daß diese Zwischenprodukte beim Abbau vom UFO entstehen, da hier keine einheitliche Stöchiometrie vorzuliegen scheint und das UFO in seiner Zusammensetzung stark variiert. Als einziges reproduzierbares Zwischenprodukt wurde 2 - Phenyl - p - Benzochinon (Abbildung 4.1.1-9) identifiziert, ohne daß auch hier ein zeitlicher Verlauf registriert werden konnte.

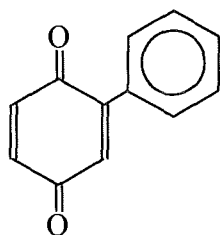


Abb. 4.1.1-9: 2 - Phenyl - p - Benzochinon

Mechanistisch betrachtet könnte das 2 - Phenyl - p - Benzochinon sowohl als Kondensationsprodukt aus Chinon und Phenol, als auch als Produkt einer elektrophilen Substitution eines Phenylradikals am Chinon entstanden sein.

Etwas schwieriger gestaltete sich die Identifizierung von Malein - und Oxalsäure, da sie wegen ihrer hohen Polarität nicht aus dem Elektrolyten extrahiert werden konnten. Erste Versuche, die entstehenden Carbonsäuren mit Diazomethan zu methylieren [75], brachten keinen Erfolg. Zum einen waren die Carbonsäure - Konzentrationen sehr gering, zum anderen finden beim Einsatz von Diazomethan eine große Anzahl Nebenreaktionen mit anderen Komponenten der Produktlösung statt, sodaß sich die Interpretation der nach einer anschließenden Extraktion erhaltenen Chromatogramme als sehr schwierig herausstellte. Eine Lösung dieses Problems brachte der Einsatz der HPLC, wie in Kapitel 3.5.3 erwähnt. Hier konnten durch Injektion von Vergleichssubstanzen nicht nur Maleinsäure und später in Spuren auch Oxalsäure, sondern auch die Fumarsäure, die trans - Form der Maleinsäure, nachgewiesen werden.

Dabei zeigte sich schnell, daß die Oxalsäure, wie schon vorher das Hydrochinon, analytisch nicht faßbar ist. Die Oxalsäure als C_2 - Carbonsäure besitzt quasi eine

"Sollbruchstelle" für den Abbau zu CO_2 , wird somit sofort durch das in diesem Reaktionsstadium schon in deutlichen Mengen vorhandene Co(III) (siehe Abbildung 4.1.1-2) sofort zu CO_2 oxidiert und ist nur in manchen Proben spurenweise zu finden. Abbildung 4.1.1-10 zeigt den analytisch bestimmten zeitlichen Verlauf der Konzentrationen an Phenol, Chinon, Malein - und Fumarsäure in Prozent des eingesetzten Kohlenstoffs beim Abbau von 200 mg Phenol.

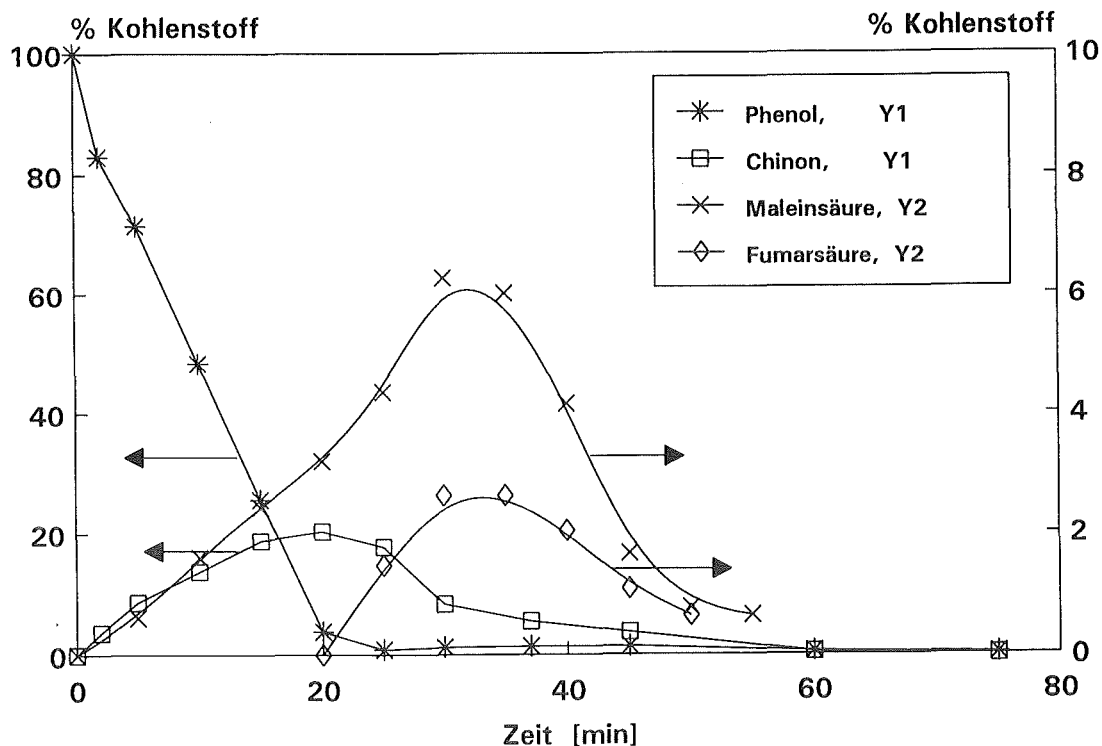


Abb. 4.1.1-10: zeitlicher Verlauf der Konzentration an Phenol, Chinon, Malein - und Fumarsäure beim Phenolabbau (linke Ordinate: Phenol, Chinon; rechte Ordinate: Malein - und Fumarsäure)

Man erkennt, daß Phenol selbst schnell abgebaut wird und nach 20 Minuten Reaktionszeit analytisch nur in Spuren nachweisbar ist. Das zeitlich erste auftretende Zwischenprodukt ist, wie im Reaktionspfad in Abbildung 4.1.1-1 propagiert, das p - Benzochinon. Sein Maximum mit 20 % des eingesetzten Kohlenstoffs tritt nach etwa 20 Minuten Reaktionszeit auf, als das Phenol bereits nahezu abgebaut ist. An das Chinon schließen sich zeitlich mit einem Maximum bei etwa 30 Minuten Reaktionszeit gleichzeitig Malein - und Fumarsäure an, wobei die Konzentration an Maleinsäure mit 6 % des eingesetzten Kohlenstoffs doppelt so groß wie die der Fumarsäure ist. Dies läßt den Schluß zu, daß die Fumarsäure als Umlagerungsprodukt bei der Ringöffnung des Chinons gleichzeitig mit der Maleinsäure entsteht, wobei ein planarer Übergangszustand auftreten muß, der sowohl die Entstehung von Malein - als auch von Fumarsäure ermöglichen muß. Im zeitlichen Anschluß an die Malein - und Fumarsäure findet man,

wie in Abbildung 4.1.1-3 gezeigt, das CO_2 mit einem Maximum nach etwa 50 Minuten Reaktionszeit.

Somit erhält man in der gefundenen Reaktionsfolge Phenol, Chinon, Maleinsäure (Fumarsäure) und CO_2 eine gute Bestätigung des in Abbildung 4.1.1-1 gezeigten Reaktionspfades für den Phenolabbau.

Zur weiteren Bestätigung der gefundenen Ergebnisse wurden Hydrochinon, Chinon, Malein - und Oxalsäure als Modellsubstanzen in Mengen, die einem angenommenen Umsatz von 100 % des eingesetzten Phenols entsprachen, eingesetzt und im Batchexperiment oxidiert. Dabei zeigten Hydrochinon und Chinon einen identischen, dem Phenol sehr ähnlichen, Verlauf in Redoxpotential und CO_2 - Bildung. In beiden Fällen entstand ebenfalls das UFO, wenn auch nicht in dem Maße wie bei der Oxidation von Phenol. Die Identität im Verlauf des Redoxpotentials zwischen Hydrochinon und Chinon weist auf die bereits beim Phenolabbau gefundene schnelle und leichte Reaktion des Hydrochinons zum Chinon hin. Der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist erst die danach stattfindende Ringöffnung zu Malein - und Oxalsäure. Dies findet eine Bestätigung im Verlauf des Redoxpotentials, wo ein starker Anstieg und damit eine Erhöhung der Co(III) - Konzentration nach etwa 30 Minuten Reaktionszeit (siehe Abbildung 4.1.1-2) mit dem Auftreten der Maleinsäure nach ebenfalls etwa 30 Minuten Reaktionszeit einhergeht. Eine weitere Bestätigung wird in Abschnitt 5.1 bei der Anpassung eines Modells an die experimentell ermittelten Abbauraten gezeigt werden.

Ebenfalls den Erwartungen, und damit anders als bei Phenol, entsprach der Abbau von Malein - und Oxalsäure. In Abbildung 4.1.1-11 ist der zeitliche Verlauf des Redoxpotentials und in Abbildung 4.1.1-12 die CO und CO_2 - Bildung in Prozent des eingesetzten Kohlenstoffs bei Standard - Reaktionsbedingungen dargestellt.

Eingesetzt wurden etwa 250 mg Maleinsäure und etwa 800 mg Oxalsäure - Dihydrat, was nach dem Reaktionsmechanismus (Abbildung 4.1.1-1) der maximal zu erwartenden Konzentrationen an Malein - und Oxalsäure entsprach. Die Stoffdaten von Malein - und Oxalsäure sind in Anhang 8.3 aufgeführt. Aus den in Abbildung 4.1.1-11 dargestellten Redoxpotentialen, wobei wiederum die absolute Lage durch Änderungen in der Anordnung der Potentialelektrode variieren kann, ergibt sich eine deutlich langsamere Reaktion der Maleinsäure. Ein hohes Potential ab 3 Minuten Reaktionszeit steht für eine hohe Co(III) - Konzentration und damit für einen langsamen Abbau der Maleinsäure. Beim Abbau der Oxalsäure bleibt das Redoxpotential hingegen bis etwa 13 Minuten Reaktionszeit niedrig, was einem ständigen Verbrauch des Co(III) und damit einer schnellen Reaktion der Oxalsäure entspricht. Dies findet Bestätigung in den in Abbildung 4.1.1-12 dargestellten Verläufen der CO_2 - Bildung. Während beim Abbau der Maleinsäure das CO_2 - Maximum nach etwa 25 Minuten Reaktionszeit auftritt, ist die maximale CO_2 - Bildung beim Abbau von Oxalsäure schon nach 10 Minuten erreicht. Dies bestätigt die höhere Reaktivität der Oxalsäure und damit den Befund, daß Oxalsäure beim Abbau von Phenol nicht in nennenswerten Mengen nachgewiesen werden kann. Auch die absolute Höhe des CO_2 - Peaks mit 8 % Kohlenstoff bei der Oxalsäure und ca. 4 % Kohlenstoff bei der Maleinsäure zeigt, daß die Oxalsäure sehr

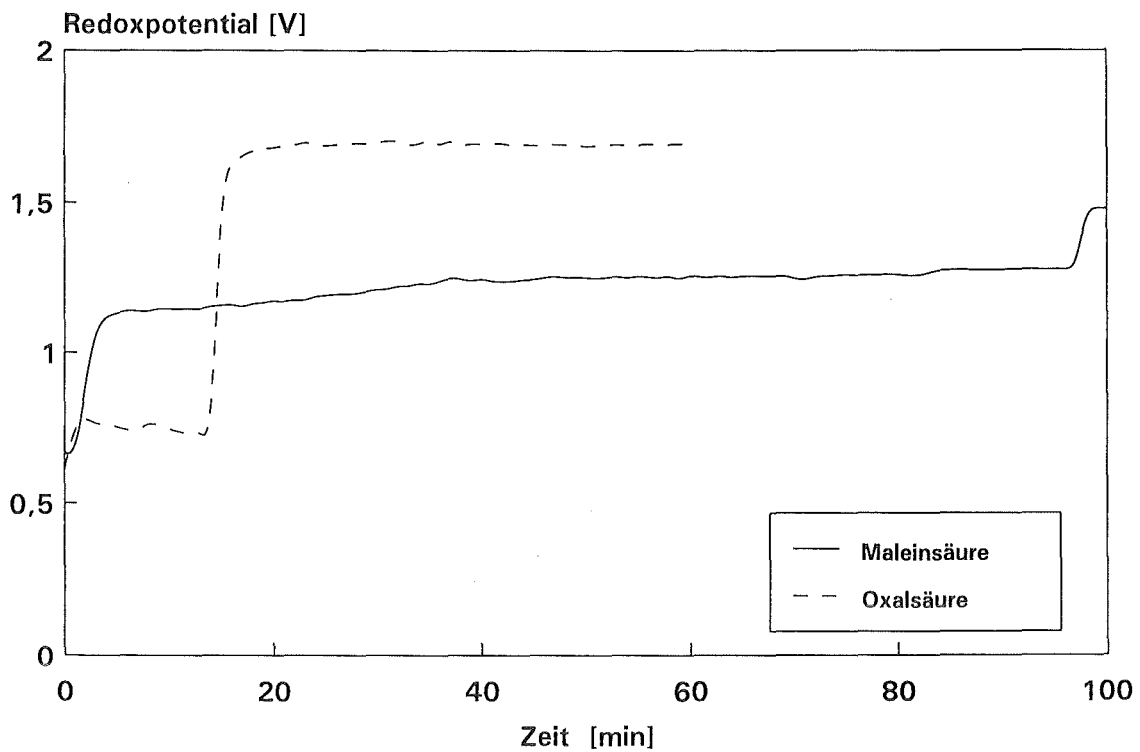


Abb. 4.1.1-11: zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials beim Abbau von Malein- und Oxalsäure

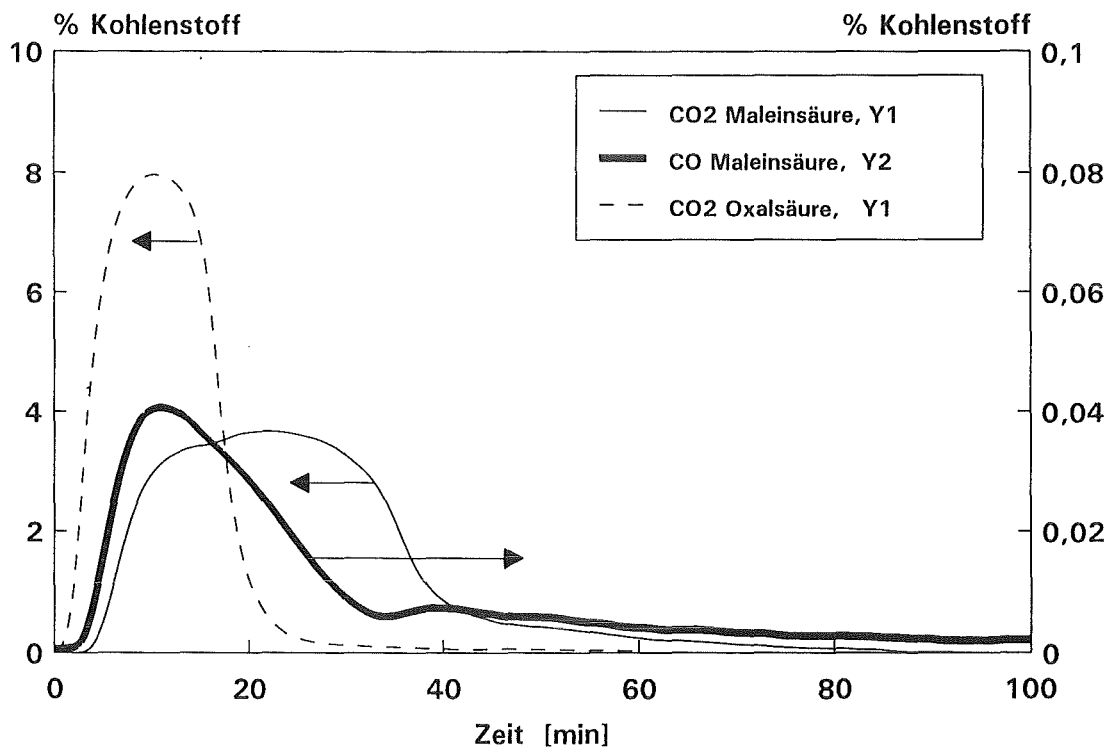


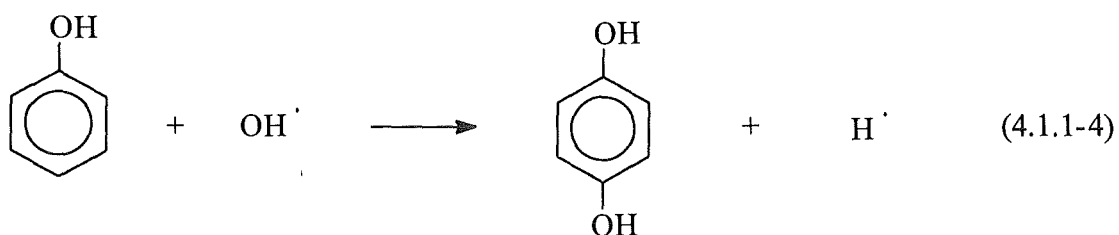
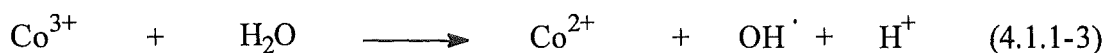
Abb. 4.1.1-12: zeitlicher Verlauf der CO- und CO₂-Bildung beim Abbau von Malein- und Oxalsäure (linke Ordinate: CO₂, rechte Ordinate: CO)

rasch abreagiert, während die Maleinsäure wesentlich länger braucht und damit einen deutlich breiteren CO_2 - Peak zeigt. Der Anteil des gebildeten CO lag bei der Maleinsäure maximal bei etwa 0,04 % des eingesetzten Kohlenstoffs. Bei der Oxalsäure, die schon aufgrund ihrer Struktur zu zwei CO_2 - Molekülen zerfallen muß, konnte kein CO gemessen werden.

Für den ersten Oxidationsschritt am Phenol sind prinzipiell zwei Möglichkeiten vorstellbar:

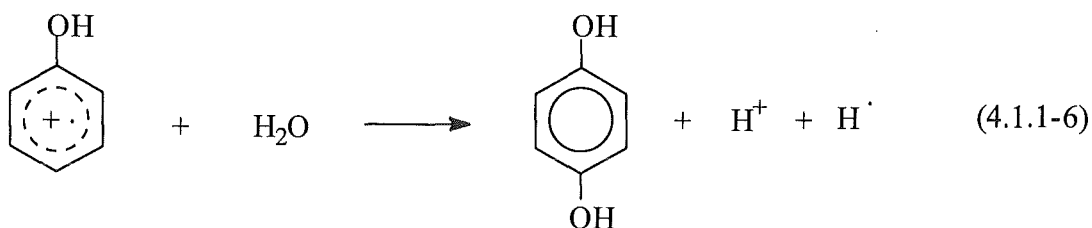
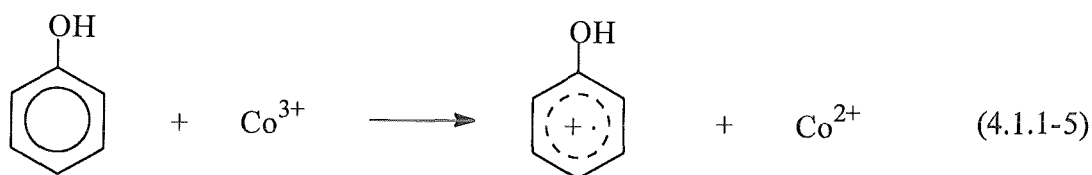
1. Oxidation durch von Co(III) gebildeten Hydroxylradikale
2. Oxidation mit Co(III) über Radikalkationen

Bei der Oxidation über Hydroxylradikale wird in einem ersten Reaktionsschritt Wasser nach Gleichung 4.1.1-3 durch Co(III) zu einem Hydroxylradikal und einem Proton oxidiert.



Das Hydroxylradikal, welches recht reaktiv ist, lagert sich in einem zweiten Schritt (Gleichung 4.1.1-4) über eine elektrophile aromatische Substitution, wobei der + M - Effekt der OH - Gruppe in para - Stellung dirigiert, an den aromatischen Kern an und bildet so das Hydrochinon. Das dabei entstandene Wasserstoffradikal rekombiniert entweder mit einem weiteren Wasserstoffradikal zu elementarem Wasserstoff oder mit einem Hydroxylradikal zu Wasser. Über die Anlagerung weiterer Hydroxylradikale und anschließende Wasserabspaltung ist prinzipiell auch der Mechanismus für den Abbau des entstandenen Hydrochinons über Chinon, Malein - und Oxalsäure zum CO_2 formulierbar.

Beim dem zweiten Reaktionsmechanismus, der Oxidation über Radikalkationen, wird das bei der elektrophilen aromatischen Substitution ebenfalls intermediär entstehende Radikalkation nicht indirekt durch Hydroxylradikale, sondern direkt durch Oxidation mit Co(III) erzeugt. Anschließend erfolgt eine Anlagerung von Wasser unter Freisetzung eines Wasserstoffradikals, welches ebenfalls rekombiniert (Gleichungen 4.1.1-5 und 4.1.1-6):



Auch hier ist eine Totaloxidation zum CO_2 über eine Oxidation mit Co(III) mit anschließender Anlagerung von Wasser und Freisetzung von Wasserstoffradikalen vorstellbar. Beide Reaktionsmechanismen führen über einen radikalischen Weg, so daß keiner der beiden favorisiert werden kann. In der Realität werden deshalb wahrscheinlich beide nebeneinander vorkommen, zumal die auftretenden Zwischenprodukte häufig identisch sind.

Zusätzlich zu den Experimenten zur Ermittlung von Reaktionspfad und - Mechanismus in der Batchzelle wurden eine Reihe von Untersuchungen zur Gesamt - Umsatzbestimmung und Bilanzierung in der kontinuierlichen Apparatur durchgeführt. Dazu wurde kontinuierlich eine wäßrige Phenollösung von 10 g Phenol in 150 ml Wasser (0,708 M) in den Elektrolyten bei eingeschaltetem Strom potentialgesteuert zudosiert. Fiel das Redoxpotential im Elektrolyten unter 1,5 V, wurde die Zudosierung automatisch unterbrochen. Die Dosierung war so ausgelegt, daß maximal 1,3 g/h Phenol zugegeben werden konnte, was bei Standard - Reaktionsbedingungen auch ohne Unterbrechung durch die Potentialsteuerung möglich war. Die Versuchsparameter und - durchführung wurden bereits in Kapitel 3.4.2 aufgeführt. Als Maß für den Umsatz an Phenol dient die Wiederfindungsquoten an Kohlenstoff über die CO_2 - und CO - Messung sowie der Rest - TOC im Elektrolyten. Alle analytischen Verfahren sind in den Kapiteln 3.5.1, 3.5.2 und 3.5.4 aufgeführt. Tabelle 4.1.1-1 zeigt die bei Standard - Reaktionsbedingungen (50 °C, 20 A) ermittelten Wiederfindungsquoten des eingesetzten Kohlenstoffs sowie des in der Produktlösung verbliebenen Rest - TOC.

Tab. 4.1.1-1: Wiederfindungsquoten beim Phenolabbau

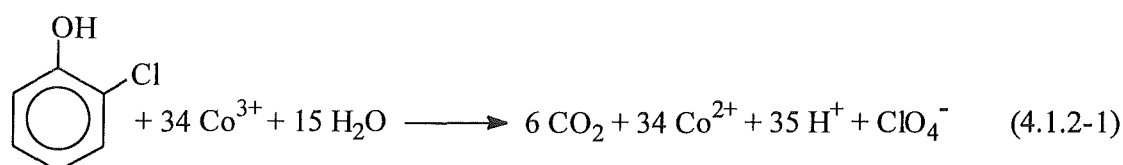
| Phenol eingesetzt [g] | Wiederfindungsquoten [% Kohlenstoff] | | | | | Rest-TOC |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------------|---------------|-------------------------|---------------|----------|
| | Hartmann & Braun | | Dräger | GC | Waschflaschen | |
| | CO_2 | CO | CO_2 | CO_2+CO | CO_2 | |
| 6,71 | 88,5 | 3,7 | 97,8 | - | 86,5 | 0,3 |
| 8,41 | 87,6 | 4,1 | 98,9 | 90,7 | 103,0 | 0,2 |

Trotz der Schwankungen läßt sich eindeutig ein nahezu quantitativer Umsatz des Phenols zu CO_2 feststellen, wobei sich die unterschiedlichen Verfahren zur Berechnung der zu CO_2 umgesetzten Phenolmenge gegenseitig bestätigen. Die Ursachen für die Schwankung können vielfältig sein. So ist beispielsweise ein gewisser Fehler bei der für die automatische Dosierung verantwortlichen Bürette vorstellbar. Für die CO - und CO_2 - Messung mittels der IR - Gasmessgeräte sind sowohl die Messung selber, als auch die zur Berechnung der Gasbildungsrate notwendige Volumenbestimmung über die Gasuhr fehlerbehaftet und auch gewissen Schwankungen unterworfen. Bei der Gaschromatographie liegen mögliche Fehler in der Menge des eindosierten Volumenstandards (Krypton) oder in der GC - Analyse selbst. Bei der Bestimmung der Wiederfindungsrate über die Waschflaschen könnte eine nicht vollständige Absorption des CO_2 oder, wie bei der Bestimmung des Rest - TOC auch, eine fehlerbehaftete TOC - Messung Ursache für Ungenauigkeiten sein. Obwohl versucht wurde, alle Fehler möglichst gering zu halten, konnten Schwankungen nicht ausgeschlossen werden. Eine über alle Versuche und Methoden gemittelte Wiederfindungsrate von etwa 98 % des eingesetzten Kohlenstoffs zeigt jedoch, daß Phenol nahezu quantitativ zu CO_2 und CO abgebaut wird. Bestätigung findet dieser Wert in einem Rest - TOC von ca. 0,3 % des eingesetzten Kohlenstoffs, der in den nicht abbaubaren Bestandteilen des UFO's zu suchen ist.

Bei den durchgeführten Experimenten zum kontinuierlichen Abbau von Phenol ergab sich, daß die Reaktionsbedingungen so gewählt werden können, daß die Bildung des braunen Schaums unterdrückt werden kann. Darauf wird in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 im Rahmen der Optimierung der kontinuierlichen Apparatur mit Phenol noch näher eingegangen werden.

4.1.2 Abbau von 2 - Chlorphenol

Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, wurde als zweite Modells substanz 2 - Chlorphenol ausgewählt, da die monochlorierten Phenole noch eine akzeptable Wasserlöslichkeit besitzen und zu erwarten war, daß das 2 - Chlorphenol im Prozeß eine starke Ähnlichkeit zum Phenol selbst aufweist. Über das 2 - Chlorphenol, dessen Abbau mittels indirekter Elektrooxidation in der Literatur bisher noch nicht untersucht worden war, wurde auch das Chlor eingeführt und sein Verhalten im Prozeß untersucht. 2 - Chlorphenol wird nach Gleichung 4.1.2-1 durch Co(III) zu CO₂ abgebaut:



Nach dem in Kapitel 4.1.1 diskutierten Reaktionspfad für den Abbau von Phenol über Hydrochinon und Chinon ist für das 2 - Chlorphenol ein ähnlicher Mechanismus zu erwarten, da hier die p - Position im phenolischen Ring ebenfalls unbesetzt ist. 2 - Chlorphenol sollte also über ein Chlorhydrochinon zum Chlorchinon reagieren. Eine wesentliche Frage ist, wann im Reaktionspfad die Abspaltung des Chlors erfolgt. Eine Möglichkeit besteht in einer über den gesamten Reaktionspfad sich hinziehenden Dechlorierung. Weitere Varianten wären in einer Dechlorierung bei der Ringöffnung des Chlorchinons, oder auch erst beim Abbau der möglicherweise entstehenden Chlor - Maleinsäure. Zusätzlich galt es, den Verbleib des Chlors im Prozeß aufzuklären und eventuelle Reaktionsprodukte zu identifizieren.

Die Untersuchungen zum Abbau von 2 - Chlorphenol wurden in der Batchzelle bei Standard - Reaktionsbedingungen (50 °C, 6 A = 100 mA/cm²) durchgeführt. Dazu wurden 300 mg des flüssigen 2 - Chlorphenols eingewogen, mit Elektrolyt in die Zelle gespült, thermostatisiert, der Strom eingeschaltet und nach der gewünschten Zeit die Reaktion unterbrochen. Die erhaltenen Produktlösungen wurden mittels HPLC oder, nach Extraktion mit Benzol, gaschromatographisch untersucht. Abbildung 4.1.2-1 zeigt den Verlauf des Redoxpotentials während des Abbaus von 2 - Chlorphenol.

Auch hier erkennt man ein niedriges Potential bis etwa 20 Minuten Reaktionszeit, bevor das Potential stark ansteigt und bei etwa 30 Minuten der Anstieg etwas flacher wird. Beim 2 - Chlorphenol ist aber damit ebenfalls der Abbau noch nicht abgeschlossen, sondern lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer und damit die Co(III) - Konzentration und das Redoxpotential höher geworden. Die Bestätigung findet man in dem in Abbildung 4.1.2-2 gezeigten Verlauf der CO - und CO₂ - Bildung.

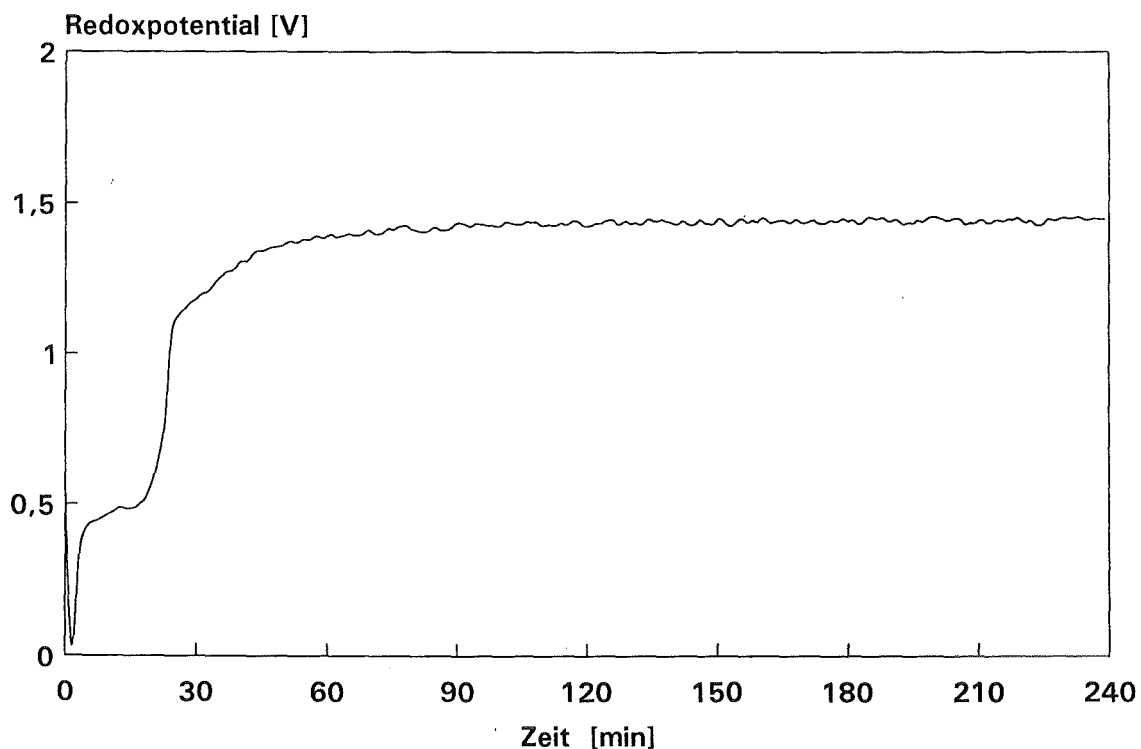


Abb. 4.1.2-1: Verlauf des Redoxpotentials wahrend der Oxidation von 300 mg 2 - Chlorphenol

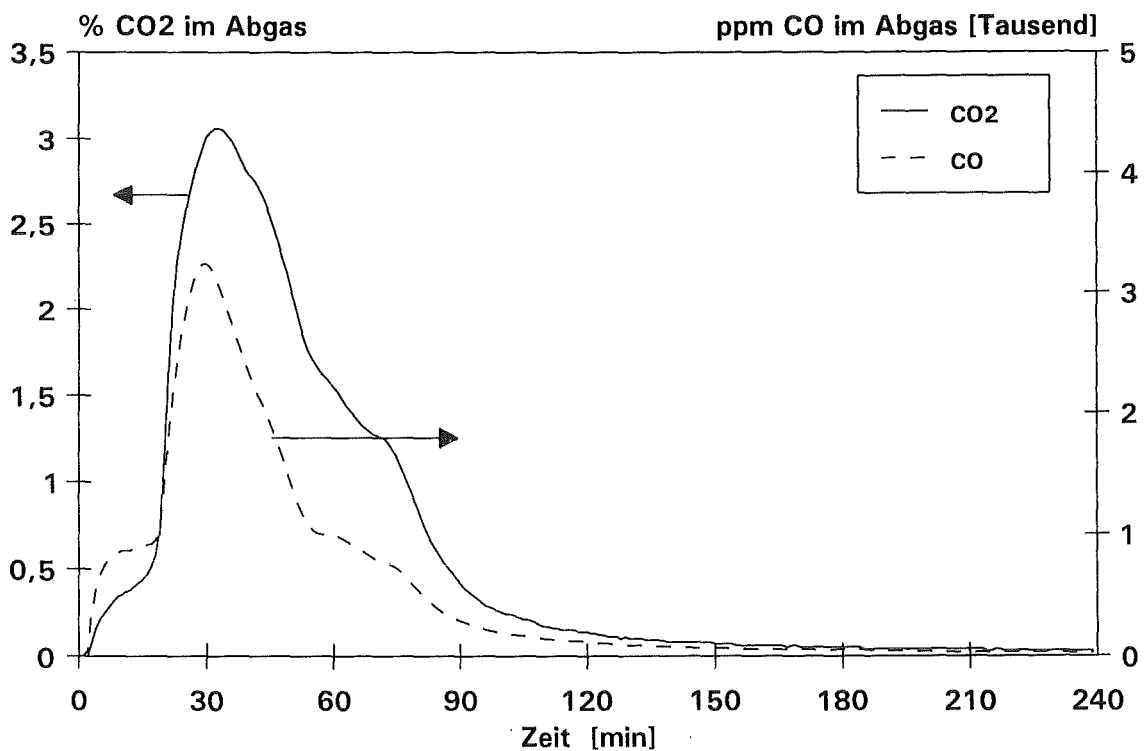


Abb. 4.1.2-2: zeitlicher Verlauf der CO - und CO₂ - Bildung beim Abbau von 2 - Chlorphenol (linke Ordinate: CO₂, rechte Ordinate: CO)

Man erkennt nach der Schulter zu Beginn der Reaktion, wofür möglicherweise wieder die direkte anodische Oxidation verantwortlich ist, ein Maximum in der CO - und CO₂ - Bildung nach etwa 30 Minuten Reaktionszeit. Das Ende der CO - und CO₂ - Bildung und damit ein Ende der Reaktion findet man hingegen erst nach etwa 3 h. Gegenüber dem Phenolabbau fallen die früheren CO - und CO₂ - Maxima (Phenol: 50 Minuten) sowie ein wesentlich stärkeres "tailing" bei der CO - und CO₂ - Bildung auf. Die Höhen der Maxima liegen in beiden Fällen bei der CO₂ - Bildung im gleichen Bereich, lediglich die CO - Konzentration im Abgas liegt beim 2 - Chlorphenol um den Faktor 3 höher als beim Phenol.

Auch für die Reaktion des 2 - Chlorphenols wurden die CO - und CO₂ - Bildung summiert, über den gesamten Reaktionsverlauf integriert, auf 100 % normiert und daraus über Differenzbildung ein erwarteter Verlauf des im Elektrolyten verbliebenen TOC errechnet. Abbildung 4.1.2-3 zeigt den zeitlichen Verlauf der integrierten CO - und CO₂ - Bildung als dick durchgezogene, den daraus berechneten TOC - Verlauf als durchbrochene und den gemessenen TOC - Verlauf als dünn durchgezogene Linie, wobei die Meßwerte durch Punkte symbolisiert sind.

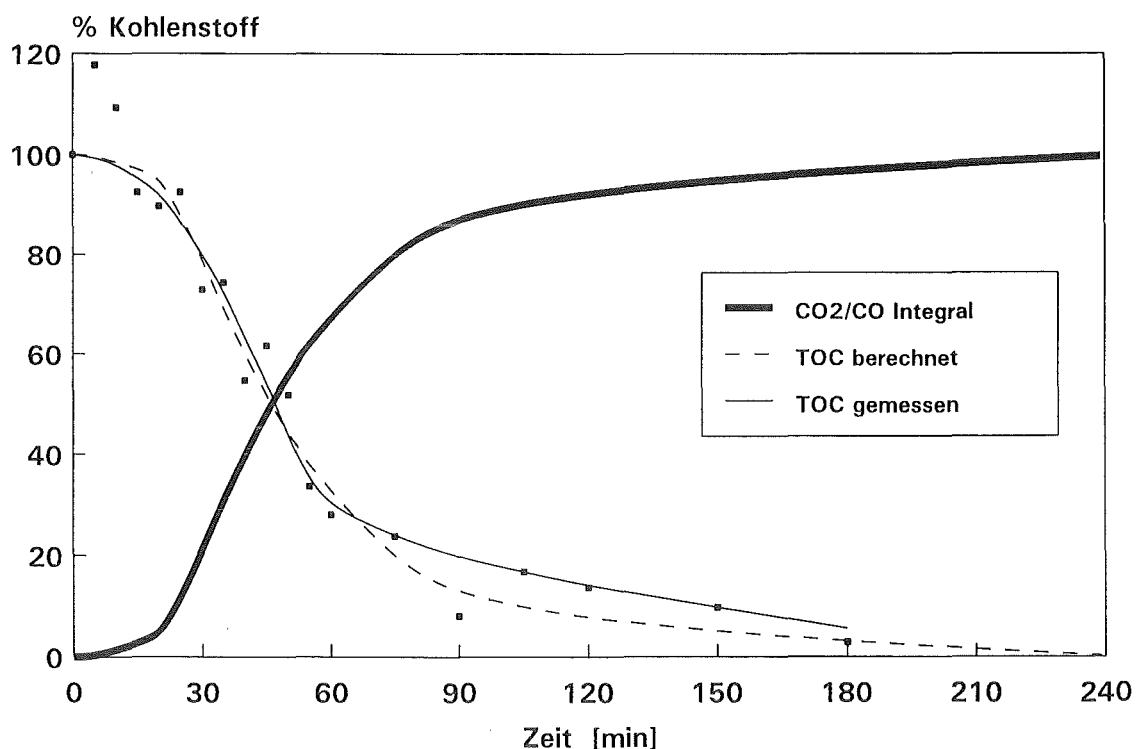


Abb. 4.1.2-3: zeitlicher Verlauf der CO/CO₂ - Bildung sowie des TOC - Wertes während der Oxidation von 2 - Chlorphenol

Es zeigt sich gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten TOC - Werten. Die Schwankungen zu Beginn der Messung sind möglicherweise auf Inhomogenitäten durch schlechte Löslichkeit der frühen Reaktionsprodukte und damit eine nicht repräsentative Probenahme zurückzuführen. In Abbildung 4.1.2-3 erkennt man deutlich den gegenüber Phenol langsameren Totalabbau, der sich auch in dem in Abbildung 4.1.2-2 gezeigten "tailing" äußert. Die Ursache dafür ist wiederum in einem braunen schaumartigen Niederschlag (UFO) zu suchen, der vermutlich den gleichen Ursprung hat wie beim Abbau von Phenol. Der hohe Chlorierungsgrad des UFO's, auf den später in diesem Abschnitt im Rahmen der AOX - Messungen noch eingegangen werden wird, sorgt offenbar für eine deutlich größere Stabilität, wie sie experimentell beobachtet wurde. Vielleicht wird auch der Angriff eines Hydroxylradikals oder Co(III) - Ions an ein Kohlenstoffatom durch ein Chloratom verhindert und damit der Abbau eines UFO - Moleküls erschwert. Die Stabilität einiger Komponenten des UFO's, das, wie bereits in Kapitel 4.1.1 gezeigt, eine Mischung verschiedener Polyaromaten ist, scheint so groß zu sein, daß sie sich nahezu nicht abbauen lassen. Dies äußert sich in einem nach Reaktionsende vorhandenen Rest - TOC von etwa 14 ppm Kohlenstoff, was etwa 2 % des eingesetzten Kohlenstoffs entspricht. Das beim Abbau von 2 - Chlorphenol entstandene UFO zeigt außer in seiner Stabilität wenig Unterschied zu dem beim Phenolabbau entstandenen Niederschlag.

Zur Bestimmung des Reaktionspfades beim Abbau von 2 - Chlorphenol wurden wiederum die Produktlösungen mit Benzol extrahiert und gaschromatographisch untersucht. Abbildung 4.1.2-4 zeigt einen Ausschnitt des Chromatogramms eines Benzolextrakts nach 10 Minuten Reaktionszeit, das bei den in Kapitel 3.5.2 aufgeführten Analyseparametern mit dem GC/FID gemessen wurde.

Massenspektrometrische Untersuchungen und Injektion von Vergleichssubstanzen ergaben, daß der Peak bei 12,3 Minuten vom 2 - Chlorphenol selbst und derjenige bei 14,1 Minuten vom Chlorchinon hervorgerufen wurde. Weder Chlorhydrochinon, noch das unchlorierte Hydrochinon und p - Benzochinon konnten beim Abbau von 2 - Chlorphenol in nennenswerten Mengen gefunden werden. Somit zeigte das 2 - Chlorphenol bis dahin einen erwarteten, dem Phenol analogen Reaktionspfad hin zum Chlorchinon. Zur Ermittlung des Zeitpunkts der Chlorabspaltung wurde daraufhin wieder, wie in Abschnitt 3.5.3 beschrieben, die Produktlösung mittels HPLC getrennt und nach bekannten und unbekanntem Verbindungen gesucht. Dabei zeigte sich sehr schnell, daß beim Abbau von 2 - Chlorphenol, wie schon beim Phenol, lediglich Malein- und Fumarsäure zu finden waren. Unbekannte Peaks, die etwa auf Chlor - Maleinsäure deuten könnten, traten nicht auf. Damit konnte gezeigt werden, daß die Abspaltung des organisch gebundenen Chlors beim Abbau von 2 - Chlorphenol bei der Reaktion von Chlor - p - Benzochinon zu Maleinsäure und damit bei der Ringöffnung stattfindet. Abbildung 4.1.2-5 zeigt den für den Abbau von 2 - Chlorphenol gefundenen Reaktionspfad.

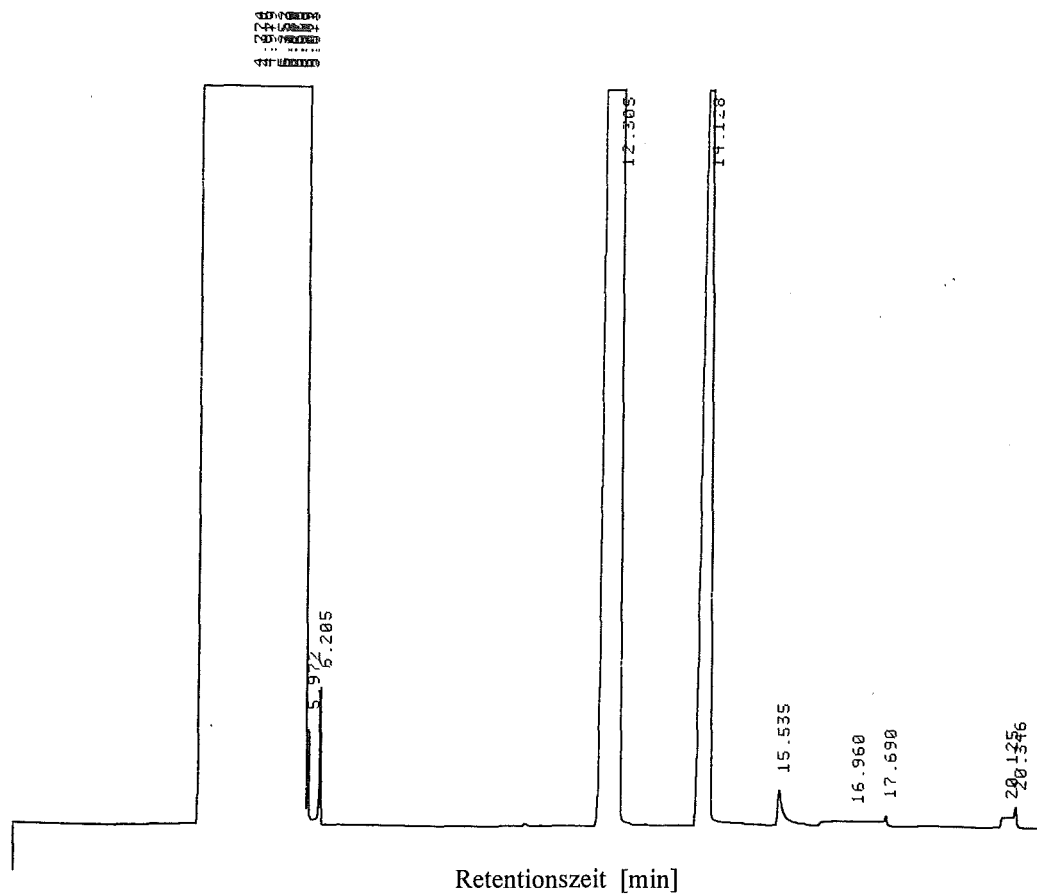


Abb. 4.1.2-4: Ausschnitt aus dem Chromatogramm des Benzolextrakt nach 10 Minuten Reaktionszeit beim Abbau von 2 - Chlorphenol

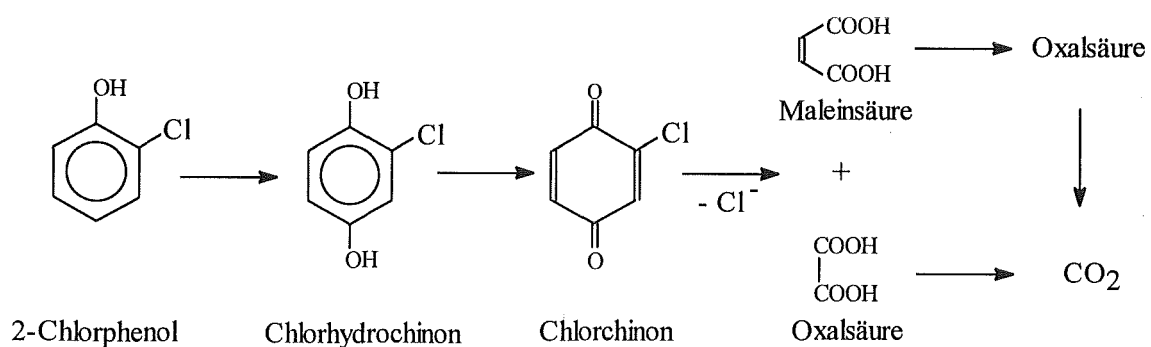


Abb. 4.1.2-5: Reaktionspfad beim Abbau von 2 - Chlorphenol

Zur Quantifizierung der auftretenden Reaktionsprodukte wurde wieder für 2 - Chlorphenol, Chlorhydrochinon und Chlor - p - Benzochinon die Auswertung der Benzolextrakte mittels GC/FID gewählt. Zur Bestimmung der Carbonsäuren kam wieder die HPLC zum Einsatz. Für den Abbau von 2 - Chlorphenol gilt, wie auch schon für den Abbau von Phenol, daß analytisch weder Chlor - Hydrochinon noch Oxalsäure gefunden werden konnten. Beide Verbindungen sind sehr anfällig gegen Oxidation und reagieren bei dem in der Lösung vorhandenen Potential sofort zu Chlor - p - Benzochinon bzw. CO_2 ab. In Abbildung 4.1.2-6 ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen an 2 - Chlorphenol, Chlor - p - Benzochinon, Malein - und Fumarsäure in % des eingesetzten Kohlenstoffs beim Abbau von 2 - Chlorphenol dargestellt.

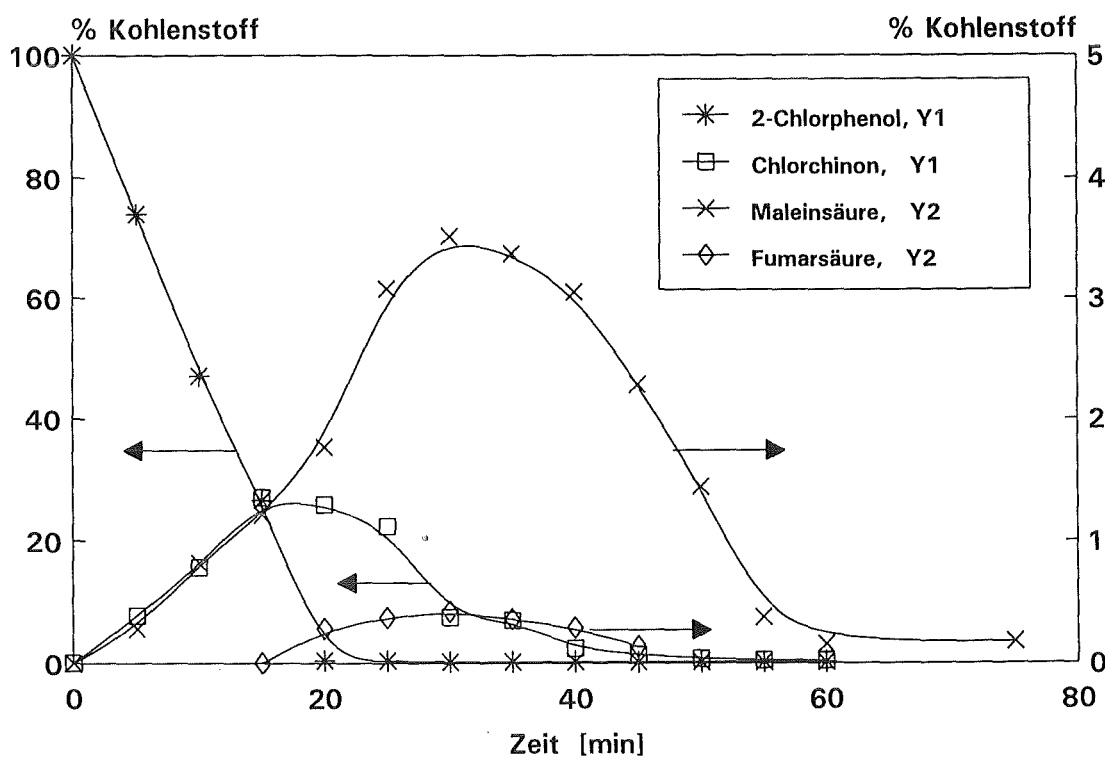


Abb. 4.1.2-6: zeitlicher Verlauf der Konzentration an 2 - Chlorphenol, Chlor - chinon, Malein - und Fumarsäure beim Abbau von 2 - Chlorphenol (linke Ordinate: 2 - Chlorphenol und Chlorchinon, rechte Ordinate: Malein - und Fumarsäure)

Man erkennt, daß 2 - Chlorphenol relativ schnell abgebaut wird und, wie das Phenol auch, nach 20 Minuten Reaktionszeit nur noch in analytischen Spuren nachweisbar ist. Auch das Chlorchinon zeigt mit einem Maximum bei 20 Minuten ein dem Chinon vergleichbares Verhalten. Das Maximum liegt jedoch mit nahezu 30 % des eingesetzten Kohlenstoffs um ca. 10 % über dem des beim Phenolabbau auftretenden Chinons. Eine Erklärung dafür mag wieder in der Entstehung des UFO's zu suchen sein. Möglicherweise sorgt das Chloratom des 2 - Chlorphenols für eine Behinderung bei den

Reaktionen der aromatischen Kerne zum UFO. Dadurch stünde mehr 2 - Chlorphenol selbst, das dann über Chlorchinon abreagieren würde, zur Verfügung. Damit läßt sich auch das in Abbildung 4.1.2-2 gezeigte und gegenüber dem Phenolabbau (CO_2 - Maximum bei 50 Minuten Reaktionszeit) deutlich früher auftretende CO_2 - Maximum (nach 30 Minuten Reaktionszeit) erklären. Derjenige Anteil des organischen Kohlenstoffs, der beim Abbau von 2 - Chlorphenol über das Chlorchinon reagiert, ist größer als derjenige, der beim Phenol über Chinon abgebaut wird. Damit tritt auch beim Abbau von 2 - Chlorphenol ein früherer CO_2 - Peak auf, da dieses CO_2 gemäß des relativ leicht ablaufenden propagierten Reaktionspfades erzeugt wurde. Dasjenige CO_2 , welches über das wesentlich stabilere UFO entsteht, tritt hingegen erst später auf und sorgt somit für eine Verschiebung des CO_2 - Peaks zu späteren Reaktionszeiten.

Ein Unterschied zwischen dem Abbau von Phenol und dem von 2 - Chlorphenol läßt sich auch bei den Carbonsäuren erkennen. Liegen die Maxima in beiden Fällen bei etwa 30 Minuten, so ist ihre Größe doch stark unterschiedlich. Traten beim Phenolabbau noch etwa 6 % des eingesetzten Kohlenstoffs als Maleinsäure und etwa 3 % als Fumarsäure auf, so sind es beim Abbau von 2 - Chlorphenol lediglich 3,5 % und 0,5 %. Hier mag die Ursache in der Abspaltung des Chlors liegen, die parallel zur Ringöffnung stattfindet. Dabei kann angenommen werden, daß das Ratenverhältnis von Bildung zu Abbau für die Maleinsäure im Fall des 2 - Chlorphenols kleiner ist als im Fall des Phenols. Auf diese qualitativen kinetischen Betrachtungen wird in Abschnitt 5.2 im Rahmen einer Anpassung eines kinetischen Modells an die experimentellen Daten eingegangen werden.

Eine weitere Fragestellung bezog sich auf die Abspaltung und den Verbleib des Chlors im Prozeß. Dabei ging es vor allem darum, ob über eine Chlorbilanz der Zeitpunkt der Dechlorierung bestätigt werden konnte und in welchen Spezies das Chlor im Prozeß vorliegt. Dazu wurde, wie bereits in Abschnitt 3.5.3 erwähnt, ein Verfahren zur Bestimmung verschiedener Oxidationsstufen des Chlors mittels Ionenchromatographie entwickelt. Im einzelnen konnten die in Tabelle 4.1.2-1 mit den jeweiligen Oxidationsstufen des Chlors aufgeführten Anionen identifiziert und quantifiziert werden.

Tab. 4.1.2-1: mittels HPLC identifizierte Oxidationsstufen des Chlors

| Spezies | Oxidationsstufe Chlor |
|-----------------------------|-----------------------|
| Chlorid Cl^- | - 1 |
| Hypochlorit ClO^- | + 1 |
| Chlorat ClO_3^- | + 5 |
| Perchlorat ClO_4^- | + 7 |

Aus ionenchromatographischen Untersuchungen von in Batchexperimenten erzeugten Produktlösungen konnten Chlorid, Chlorat und Perchlorat nachgewiesen und der zeitliche Verlauf ihrer Konzentrationen bestimmt werden. Abbildung 4.1.2-7 zeigt den zeitlichen Verlauf von Chlorid, Chlorat und Perchlorat bei der Oxidation von 300 mg 2 - Chlorphenol, was einer Anfangskonzentration von 11,67 mM Chlor entspricht.

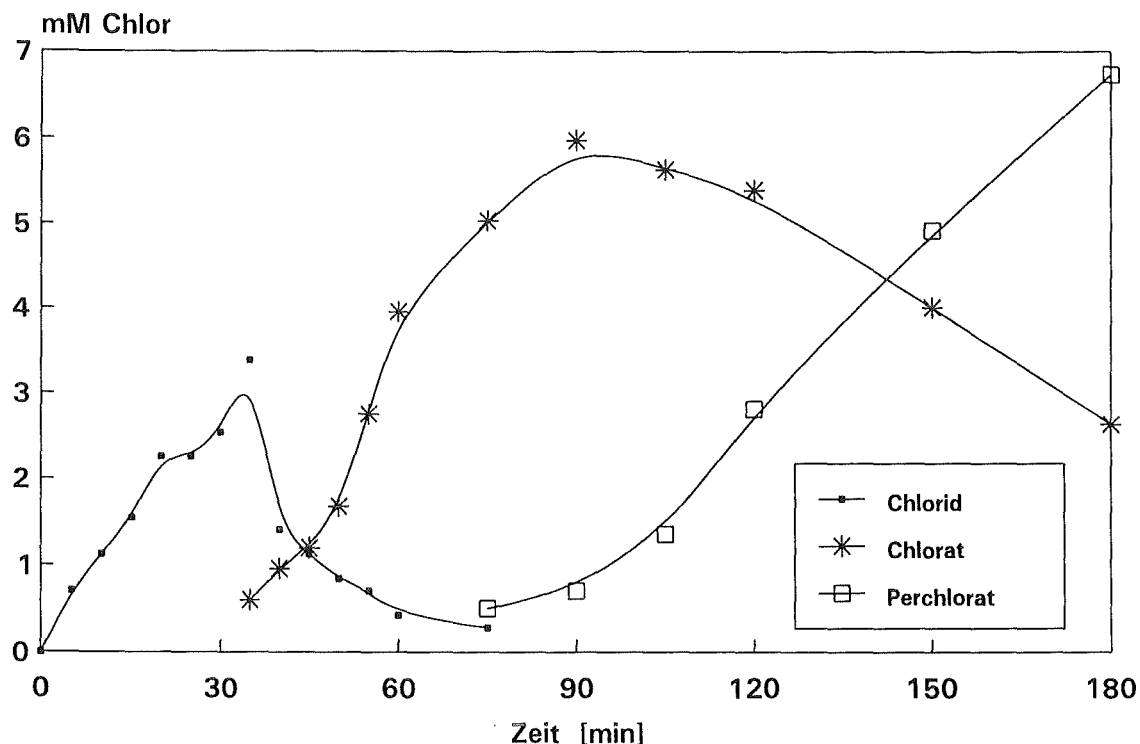
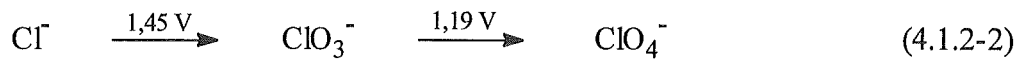


Abb. 4.1.2-7: zeitlicher Verlauf der Konzentration an Chlorid, Chlorat und Perchlorat beim Abbau von 300 mg 2 - Chlorphenol

Dabei fällt das von den mechanistischen Überlegungen her erwartete Chloridmaximum bei 30 Minuten Reaktionszeit besonders auf. Sowohl seine Lage, als auch die Höhe von 3,3 mM Chlor, was etwa 28 % des eingesetzten Chlors entspricht, bestätigen den bisher vorgeschlagenen Reaktionspfad, da eine Abspaltung des Chlors ausgehend von Chlorchinon, das mit nahezu 30 % des eingesetzten Kohlenstoffs vorliegt, ebenfalls etwa 30 % des eingesetzten Chlors als Chlorid liefern müßte. Die Abspaltung des Chlors sollte zum Zeitpunkt der Ringöffnung vor sich gehen und damit parallel mit der Maleinsäure bei etwa 30 Minuten Reaktionszeit ein Maximum erreichen (siehe Abbildung 4.1.2-6). Da beide Erwartungen durch den in Abbildung 4.1.2-7 gezeigten Verlauf der Chloridkonzentration bestätigt werden, kann der in Abbildung 4.1.2-5 gezeigte Reaktionspfad als gesichert betrachtet werden.

Aus den in Abbildung 4.1.2-7 dargestellten Ergebnissen wird klar, daß das in der Lösung vorhandene Chlorid über Chlorat zum Perchlorat oxidiert wird. Die Redoxpotentiale bei Standardbedingungen für die Redoxpaare



[2] lassen ein derartiges Verhalten im Prozeß erwarten. Der Mechanismus der anodischen Chloratbildung ist früher eingehend untersucht worden [64 - 66]. Auch in diesem Fall sieht man deutlich, daß nach dem Chloridpeak bei 30 Minuten die Chloratbildung erst später stattfindet, nachdem das Redoxpotential in der Lösung hoch genug ist (siehe Abbildung 4.1.2-1). Die maximale Chloratkonzentration von 6 mM (= 50 %) resultiert aus einem mittlerweile stattfindenden langsamen Abbau des chlorierten UFO's. Der UFO - Abbau geht dabei so langsam vor sich, daß das intermediär entstehende Chlorid sofort zum Chlorat oxidiert wird und analytisch nicht mehr erfaßt werden kann. Die Bildung des Perchlorats aus dem Chlorat findet erst ab 100 Minuten Reaktionszeit und damit erst im Anschluß an den Abbau der Kohlenwasserstoffe zu CO₂ statt (siehe Abbildung 4.1.2-2). Das bedeutet, daß die Redoxpotentiale für den Abbau der Kohlenwasserstoffe zu CO₂ unter dem für die Bildung von Perchlorat aus Chlorat (1,19 V) liegen müssen. Damit ist die Oxidation des Chlorats zu Perchlorat der letzte im Prozeß stattfindende Vorgang.

Mit den in Abbildung 4.1.2-7 gezeigten Daten läßt sich nun nach Gleichung 4.1.2-3 eine Chlorbilanz durchführen.

$$\text{Gesamtchlor} = \text{Organisches Chlor} + \text{Anorganisches Chlor} \quad (4.1.2-3)$$

$$\text{Anorganisches Chlor} = \text{Chlorid} + \text{Chlorat} + \text{Perchlorat} \quad (4.1.2-4)$$

Beim organisch gebundenen Chlor handelt es sich um den sogenannten AOX - Wert, auf dessen Definition und Bestimmung in Abschnitt 3.5.5 bereits eingegangen wurde. Das anorganisch gelöste Chlor ergibt sich nach Gleichung 4.1.2-4 als Summe aus Chlorid, Chlorat und Perchlorat.

In Abbildung 4.1.2-8 sind der zeitliche Verlauf des AOX - Wertes und des anorganischen Chlors während des Abbaus von 2 - Chlorphenol gegenübergestellt.

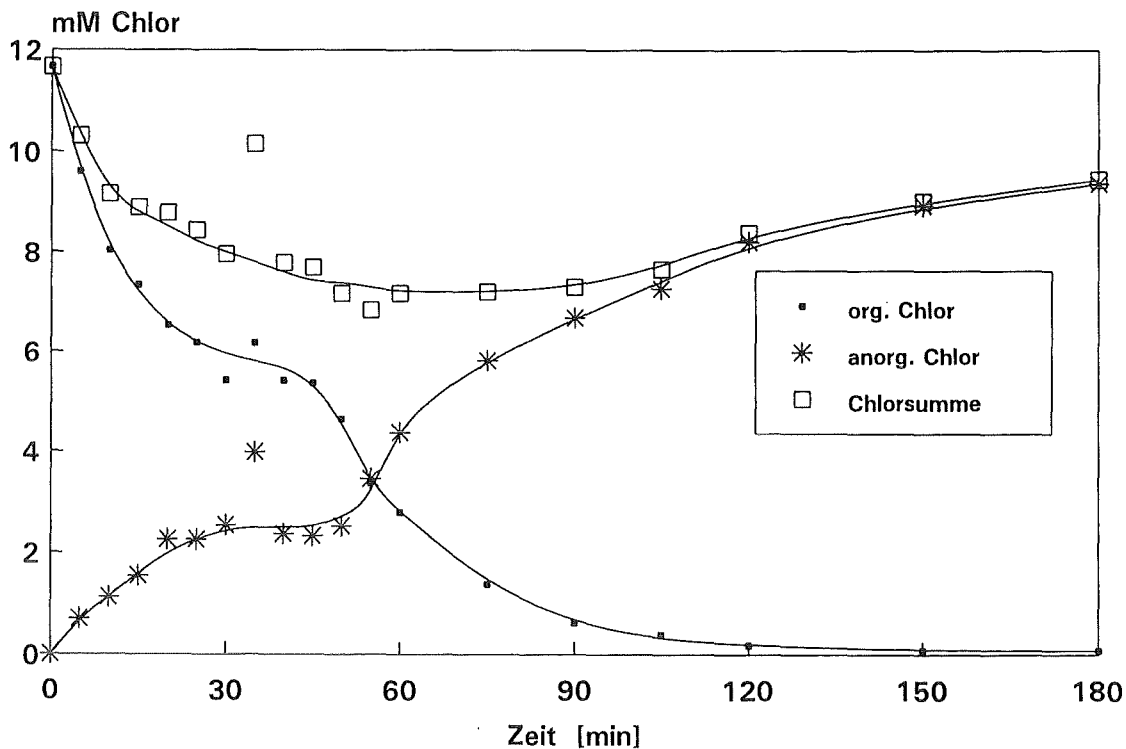
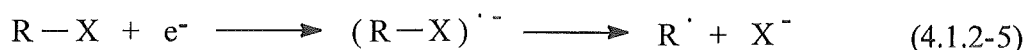


Abb. 4.1.2-8: zeitlicher Verlauf des AOX - Wertes und des anorganischen Chlors während der Oxidation von 2 - Chlorphenol

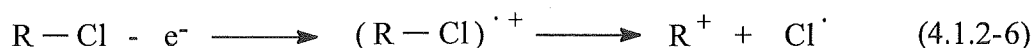
Beim anorganischen Teil erkennt man einen Anstieg bis etwa 30 Minuten Reaktionszeit, der überwiegend von der Chloridbildung verursacht wird. Komplementär dazu ist im AOX - Wert ein starker Abfall zu beobachten, der ebenfalls bei 30 Minuten Reaktionszeit sich kurzzeitig auf ein konstantes Niveau einpendelt. Die Ursache für das Plateau in beiden Kurven ist wieder in der Stabilität des UFO's zu finden. Erst die Dechlorierung des UFO's selbst ab 50 Minuten Reaktionszeit führt zu einem Abfall des AOX - Wertes und einem Anstieg des anorganischen Chlors. Bildet man die Summe aus AOX - Wert und dem anorganischen gelösten Chlor, so müßte man die eingesetzte Menge Chlor finden. Dies ist jedoch nur für ein sehr frühes und sehr spätes Reaktionsstadium näherungsweise der Fall. Die Ursache für die allgemein zu niedrige Wiederfindungsquote ist hauptsächlich in der AOX - Messung zu suchen. Offenbar lassen sich einige Komponenten des UFO's nur sehr schwer an Aktivkohle adsorbieren und entziehen sich somit der AOX - Messung. Besonders gegen Ende der Reaktion fällt der AOX - Wert mit nahezu dem prinzipbedingten Blindwert der AOX - Messungen zu gering aus. Es ist zu vermuten, daß der Rest - TOC von etwa 2 % des eingesetzten Kohlenstoffs stark chloriert ist. Besonders hoch chlorierte Aromaten lassen sich mit der indirekten Elektrooxidation nicht oder zumindest nur sehr schwer abbauen. Auf dieses Verhalten wird in Abschnitt 4.1.4 beim Abbau von PCB - haltigem Trafoöl noch näher eingegangen. Über hochchlorierten Aromaten, die etwa 2 % des Gesamtkohlenstoffs entsprechen, aber weitaus mehr als 2 % des Gesamtchlors tragen, und nicht an Aktivkohle adsorbiert werden, ließe sich zumindest die am Reaktionsende gefundene defizitäre Gesamtchlormenge erklären. Eine weitere Erklärung, besonders für die zu geringen Wiederfindungsquoten in der zeitlichen Mitte der Reaktion, könnte in der

Analytik der anorganischen Chlorspezies liegen. Besonders in demjenigen Bereich, in dem verschiedene anorganische Chlorspezies gefunden werden (30 bis 90 Minuten Reaktionszeit), ist die Abweichung besonders groß. Ursache hierfür könnten durch die starke Verdünnung der Produktlösungen zu gering gemessene Konzentrationen an Chlorid, Chlorat und Perchlorat sein, deren Einzelfehler sich bei der Addition der Konzentrationen der einzelnen Spezies zu einem größeren Gesamtfehler aufaddieren.

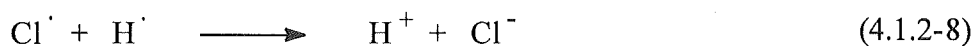
Eine weitere Fragestellung betrifft den Mechanismus der Chlorabspaltung, der, wie in Abbildung 4.1.2-7 gezeigt, zu einem Chlorid - Ion führen mußte. Aus der Literatur ist die kathodische Dehalogenierung in wäßrigen Elektrolyten bekannt [67, 68], bei der nach Gleichung 4.1.2-5



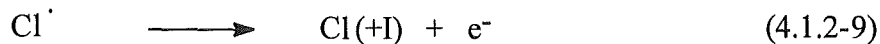
über ein Radikalanion das entsprechende organische Radikal und das Halogenid gebildet wird. An diesem Mechanismus bestanden im vorliegenden Fall jedoch Zweifel, da die Chloridbildung im gleichem Maß erfolgt, wie die anodisch stattfindende Ringöffnung des Chlorchinons zur Malein - und Oxalsäure. Desweiteren war in der eingesetzten Apparatur die Kathode deutlich kleiner als die Anode gewählt und daher eine gewisse statistische Wahrscheinlichkeit für eine anodische Dechlorierung gegeben. Die anodische Dehalogenierung ist in der Literatur wenig behandelt [69 - 72], wobei die anodische Dechlorierung in wäßrigen Elektrolyten [73] sogar noch eine Sonderstellung einnimmt. Bei der anodischen Dechlorierung in 1 M Schwefelsäure, die einem Mechanismus über das Co(III) entsprechen würde, führt nach BECK [73] eine erste Oxidation über ein Radikalkation zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff - Kation und einem Chlorradikal (Gleichung 4.1.2-6)



Das sehr reaktive Kation reagiert mit einem in der Lösung vorhandenen Elektrophil, beispielsweise Wasser, zu den entsprechenden Produkten. Das Chlorradikal hat eine Reihe von Möglichkeiten zur Reaktion, wobei hier nur diejenigen diskutiert werden, die zu einem Chlorid - Ion führen. Der einfachste Weg zur Chloridbildung führt über eine Reduktion des Chlorradikals. Dabei wirkt das Chlorradikal als Oxidationsmittel, das mit in der Lösung vorhandenen Reduktionsmitteln, wie Wasser (Gleichung 4.1.2-7) oder den in Gleichung 4.1.1-4 oder 4.1.1-6 auftretenden Wasserstoffradikalen nach Gleichung 4.1.2-8 zu HCl und damit ebenfalls zu Chlorid - Ionen reagiert.



Eine andere Möglichkeit ist die Oxidation des Chlorradikals nach Gleichung 4.1.2-9 zu Chlor(I), dem Hypochlorit, das dann seinerseits nach Gleichung 4.1.2-10 zu Chlor(-I) und Chlor(+III) disproportioniert.



Da jedoch in den Produktlösungen kein Hypochlorit gefunden wurde, ist der zuerst vorgeschlagene Mechanismus der Chloridbildung über die Reduktion des Chlorradikals wahrscheinlicher.

Zur Bestätigung der anodischen Dechlorierung wurden 200 ml eines Elektrolyten (3,0 M H_2SO_4 und 0,5 M CoSO_4) bei Raumtemperatur und einem Strom von 1,5 A 60 Minuten elektrolysiert. Die dabei erreichte Co(III) - Konzentration betrug etwa 100 mM. Nach Abschalten des Stromes wurden 200 μl 2 - Chlorphenol zugegeben und die Mischung 30 Minuten gerührt. Parallel dazu wurde der reine Elektrolyt ohne vorherige Elektrolyse ebenfalls mit 200 μl 2 - Chlorphenol versetzt und ebenfalls 30 Minuten gerührt. Während die Produktlösung ohne vorherige Elektrolyse nach Versuchsende die klare rote Farbe des reinen Elektrolyten besaß, hatte sich in der anderen Produktlösung wieder braunschwarzer Niederschlag gebildet, der abfiltriert und wegen seiner geringen Menge verworfen wurde. Beide Produktlösungen wurden anschließend mittels Ionenchromatographie untersucht. Dabei konnte in der unbehandelten Produktlösung kein Chlorid, Chlorat oder Perchlorat gefunden werden, während in der vormals Co(III) - haltigen Lösung 40 ppm Chlorid und 40 ppm Chlorat gefunden werden konnten, was etwa 15 % des eingesetzten Chlors als Chlorid und etwa 6,3 % als Chlorat entspricht. Das kann als Beweis für eine anodische Dechlorierung über Co(III) mit Bildung von Chlorid gewertet werden; damit ist ein weiteres Beispiel für eine anodische Dechlorierung im wäßrigen Elektrolyten erbracht.

Wie bereits beim Phenolabbau wurden für den Abbau von 2 - Chlorphenol Untersuchungen zum Gesamtumsatz bezüglich Kohlenstoff und Chlor durchgeführt. Dazu wurde diesmal keine Lösung, sondern das flüssige 2 - Chlorphenol direkt potentialgesteuert in die kontinuierliche Apparatur bei eingeschaltetem Elektrolysestrom eingeblendet. Das Grenzpotential, unter dem keine Dosierung stattfand, wurde auf 1,5 V gesetzt. Die Dosierung war so ausgelegt, daß maximal 1,5 g/h 2 - Chlorphenol zugegeben werden konnten. Die Versuchsparemeter und - durchführung wurden bereits in Kapitel 4.4.2 aufgeführt. Als Maß für den Umsatz an 2 - Chlorphenol auf der Seite des Kohlenstoffs dienten die Wiederfindungsraten an CO und CO_2 , die über die IR-Gasmeßgeräte, die Permanent - Gaschromatographie und die mit Natronlauge gefüllten Waschflaschen sowie eine TOC - Messung der Produktlösung erhalten wurden. Zur Chlorbilanzierung wurden die ionenchromatographisch ermittelten Konzentrationen an Chlorid, Chlorat und Perchlorat in der Produktlösung ebenfalls in Wiederfindungsquoten umgerechnet. Weder in den Natronlauge - noch in der Dodekan - Waschflasche am Ende der Abgasstrecke konnte Chlor gefunden werden. Tabelle 4.1.2-2 und 4.1.2-3 zeigen die Wiederfindungsraten für den eingesetzten Kohlenstoff und das eingesetzte Chlor beim Abbau von 2 - Chlorphenol.

Tab. 4.1.2-2: Wiederfindungsquoten des eingesetzten Kohlenstoffs beim Abbau von 2 - Chlorphenol

| 2-Chlorphenol eingesetzt [ml] | Wiederfindungsquoten [% Kohlenstoff] | | | | | Rest-TOC |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-----|-----------------|---------------------|-----------------|----------|
| | Hartmann & Braun | | Dräger | GC | Waschflaschen | |
| | CO ₂ | CO | CO ₂ | CO ₂ +CO | CO ₂ | |
| 3,43 | 89,4 | 4,8 | 90,0 | 99,1 | 118,3 | 1,0 |
| 3,8 | 93,7 | 4,9 | 93,8 | 103,7 | 110,2 | 0,7 |

Tab. 4.1.2-3: Wiederfindungsquoten des eingesetzten Chlors beim Abbau von 2 - Chlorphenol

| 2-Chlorphenol eingesetzt [ml] | Wiederfindungsquoten [% Chlor] | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|---------|------------|-----|
| | Chlorid | Chlorat | Perchlorat | AOX |
| 3,43 | - | 57,1 | 42,2 | 0,2 |
| 3,8 | - | 61,5 | 73,1 | 0,3 |

Es zeigt sich, daß 2 - Chlorphenol nahezu quantitativ abgebaut werden kann. Wegen der schon beim Phenolabbau beobachteten unterschiedlichen Ergebnisse zwischen den verschiedenen Verfahren zur CO₂ - Bestimmung läßt sich eine einzelne Methode nicht zur zuverlässigen Kohlenstoffbilanzierung heranziehen. Erst mit einer Mittelung über alle Verfahren ergibt sich eine Gesamtwiederfindungsrate von 99,8 % des eingesetzten Kohlenstoffs und damit ein nahezu quantitativer Umsatz zu CO und CO₂. Als Einzelmethode wesentlich aussagekräftiger ist die Bestimmung des Rest - TOC in der Produktlösung. Verschiedene bis zum Reaktionsende durchgeführte Messungen brachten Werte zwischen 10 und 20 ppm Kohlenstoff, was je nach Menge des eingesetzten 2 - Chlorphenols etwa 0,5 - 1 % des eingesetzten Kohlenstoffs entsprach. So findet sich auch hier die Bestätigung, daß der Kohlenstoff des 2 - Chlorphenols zu mindestens 99 % zu CO und CO₂ umgesetzt wird.

Ein ähnliches Verhalten wurde für die Chlorbilanz gefunden, wo die Wiederfindungsquoten in der Summe zumindest beim ersten Experiment bei 99 % liegen. Beim zweiten Experiment liegen sie allerdings über 130 %. Auffällig ist bei allen Experimenten, daß kein Chlorid in der Produktlösung gefunden werden konnte und Chlorat und Perchlorat in gleichen Größenordnungen vorlagen. Es ist zu vermuten, daß bei länger durchgeführter Elektrolyse lediglich noch Perchlorat gefunden würde. Bei den Experimenten zur Bilanzierung wurde die Elektrolyse beendet, nachdem die CO₂ - Bildung nahezu beendet war. Wie bereits früher ausgeführt wurde, findet die Oxidation zum Perchlorat erst im Anschluß an die Kohlenstoffoxidation statt, so daß zur Bestimmung der maximal erreichbaren Perchloratkonzentration der Elektrolysestrom noch eine gewisse Zeit hätte eingeschaltet bleiben müssen.

Die Chlorbilanz findet Bestätigung in der als Einzelmethode relevanteren Bestimmung des Rest - AOX der Produktlösung, der nach dem in Kapitel 3.5.5 beschriebenen Verfahren bestimmt wurde. Ein Gehalt von 0,057 (bzw. 0,112) mmol/l Chlor entspricht etwa 0,2 (bzw. 0,3) % des eingesetzten Chlors in organisch gebundener Form. Dieses Chlor ist wiederum in den nicht abbaubaren Bestandteilen des UFO's zu suchen. Auch beim kontinuierlichen Abbau von 2 - Chlorphenol konnten die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß kein brauner Schaum entstand. Dazu mußte die Dosierung gegenüber dem Phenol jedoch deutlich reduziert werden, so daß die erzielte Stromausbeute und auch der Gesamtdurchsatz stark zurückging. Die Ursache dafür ist eine deutlich schlechtere Reaktivität der chlorierten Verbindungen gegenüber unchlorierten, die mit steigendem Chlorierungsgrad stark zunimmt und auf die in Kapitel 6 noch eingegangen werden wird.

4.1.3 Abbau von 4 - Chlorphenol

Als dritte Modellsubstanz wurde 4 - Chlorphenol ausgewählt. Obwohl es teilweise identische Stoffdaten und vor allem eine ähnliche Wasserlöslichkeit wie 2 Chlorphenol besitzt, ist durch das Chloratom in p - Position ein anderer Reaktionspfad als der des 2 - Chlorphenols zu erwarten.

Erfolgte bei den bisher untersuchten Modellsubstanzen, Phenol und 2 - Chlorphenol, der erste oxidative Angriff immer in p - Position zur phenolischen Hydroxylgruppe und führte über ein Hydrochinon und Chinon zu einer anschließenden Ringspaltung, so ist dieser Mechanismus beim 4 - Chlorphenol so nicht mehr möglich. Um einen Abbau nach den bisher vorgeschlagenen Mechanismen zu folgen, müßte das 4 - Chlorphenol zuerst zum Phenol dechlorieren oder zumindest eine Substitutionsreaktion zum Hydrochinon stattfinden. Anschließend könnte der vom Phenol bekannte Reaktionspfad ablaufen. Eine weitere Möglichkeit bestand in der schon häufiger erwähnten Reaktion zu huminsäureähnlichen chlorierten Polyaromaten, dem sogenannten UFO (Unknown Fusion Object) und einem anschließenden, schon vom Phenol und 2 - Chlorphenol bekannten, langsamen und kontinuierlichen Abbau. Tatsächlich entstand auch wieder bei der indirekten Elektrooxidation von 4 - Chlorphenol der braune Niederschlag, der nach visuellen Gesichtspunkten auch intensiver als beim Abbau von 2 - Chlorphenol war. Die Untersuchungen zum Reaktionspfad des Abbaus von 4 - Chlorphenol in der modifizierten Batchzelle bei Standard - Reaktionsbedingungen (50 °C, 6 A = 100 mA/cm²) wurden analog der experimentelle Verfahrensweise beim Abbau von 2 - Chlorphenol durchgeführt; sie ist bereits in Kapitel 4.1.2 ausführlich beschrieben.

Abbildung 4.1.3-1 zeigt den Verlauf des Redoxpotentials während des Abbaus von 300 mg 4 - Chlorphenol.

Der Verlauf des Redoxpotentials zeigt einen starken Anstieg bei 10 Minuten Reaktionszeit, der damit 10 Minuten früher einsetzt als beim Abbau von 2 - Chlorphenol. Das bedeutet, daß die Reaktion bereits nach 10 Minuten langsamer wird und damit der Abbau des 4 - Chlorphenols oder seiner ersten Reaktionsprodukte gehemmt verläuft. Auch dieses Verhalten weist auf eine verstärkte Bildung des UFO's hin, das ja, wie bereits häufiger erwähnt, eine große Stabilität und damit niedrige Abbaurate aufweist. Bestätigung findet man in dem in Abbildung 4.1.3-2 gezeigten Verlauf der CO - und CO₂ - Bildung für den Abbau von 4 - Chlorphenol.

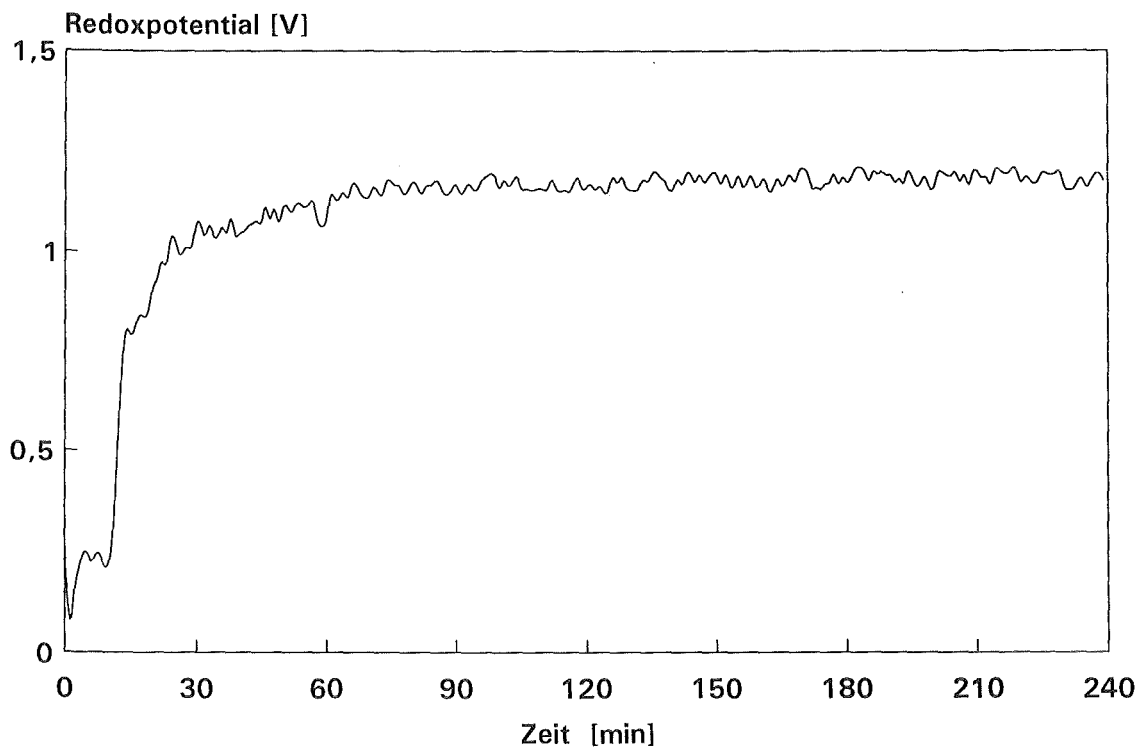


Abb. 4.1.3-1: zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials beim Abbau von 300 mg 4 - Chlorphenol

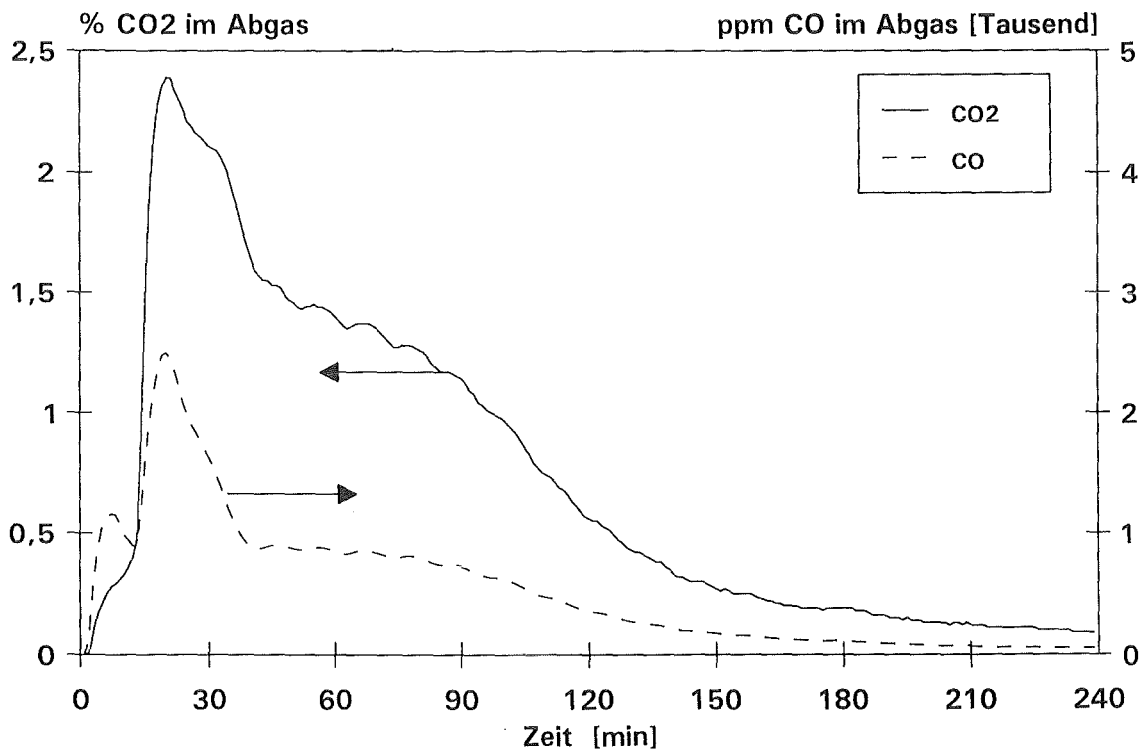


Abb. 4.1.3-2: zeitlicher Verlauf der CO - und CO₂ - Bildung beim Abbau von 4 - Chlorphenol (linke Ordinate: CO₂, rechte Ordinate: CO)

Neben der Schulter zu Beginn der Reaktion, die ihre Ursache vermutlich wieder in der Direktoxidation an der Anode hat, erkennt man ein gegenüber dem Abbau von 2 - Chlorphenol früheres CO - und CO₂ - Maximum nach 20 Minuten Reaktionszeit (2 - Chlorphenol: 3,0 Vol. - % bei 30 Minuten, siehe Abbildung 4.1.2-2), das mit 2,4 Vol. - % CO₂ zudem noch etwas geringer ausfällt. Für das CO liegen die Verhältnisse mit 2500 ppm bei 20 Minuten beim 4 - Chlorphenol und 3200 ppm bei 30 Minuten beim 2 - Chlorphenol analog. Die nochmals größere Stabilität des UFO beim Abbau von 4 - Chlorphenol äußert sich zusätzlich in einem ausgeprägteren "tailing" bei der CO - und CO₂ - Bildung. Dieser Befund wird auch deutlich, wenn man CO und CO₂ addiert, über den gesamten Reaktionsverlauf integriert und nach einer Normierung auf 100 % wieder durch Differenzbildung den erwarteten Verlauf des jeweils im Elektrolyten verbliebenen Kohlenstoff (TOC) errechnet. Abbildung 4.1.3-3 zeigt den zeitlichen Verlauf der CO - und CO₂ - Bildung als dick durchgezogene, den daraus berechneten TOC - Verlauf als durchbrochene und den gemessenen TOC - Verlauf als dünn durchgezogene Linie, wobei die Meßwerte wieder durch Punkte symbolisiert sind.

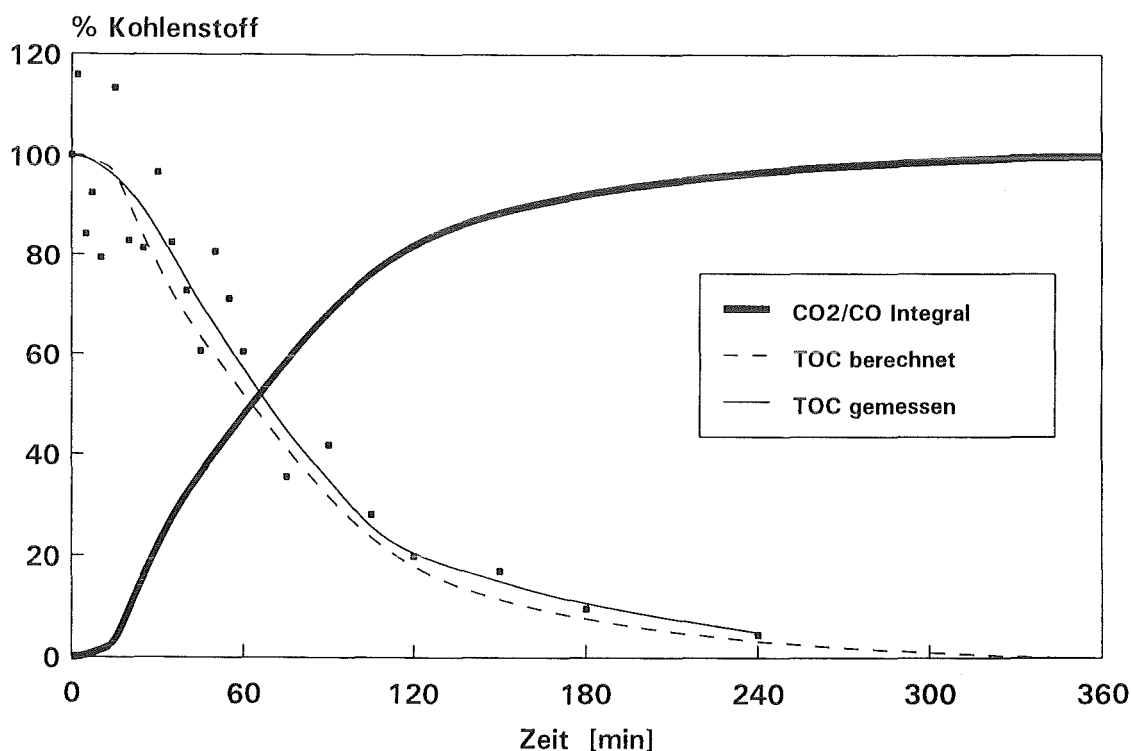
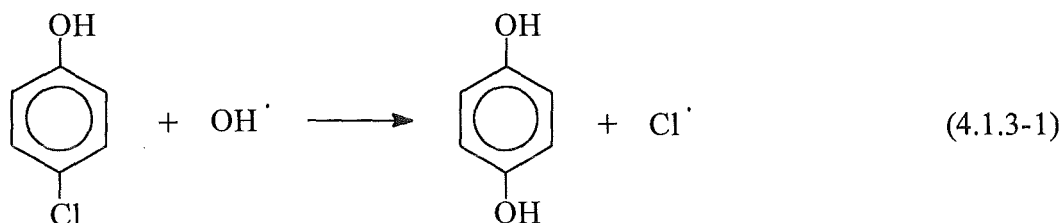


Abb. 4.1.3-3: zeitlicher Verlauf der CO/CO₂ - Bildung sowie des TOC - Wertes während der Oxidation von 4 - Chlorphenol

Neben der guten Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten TOC - Werten zeigt sich hier durch die stärkeren Schwankungen der TOC - Meßwerte zu Beginn der Reaktion, daß ein größerer Teil des TOC - Wertes durch das UFO hervorgerufen wird. Die durch das Auftreten des braunen Schaumes verursachte Inhomogenität der Produktlösung und die damit unsichere Probenahme sorgen für

ausgeprägte Fehlerschwankungen der einzelnen TOC - Werte untereinander. Daß diese Schwankungen gegenüber denjenigen beim Abbau von 2 - Chlorphenol größer sind, ist ein weiteres Indiz dafür, daß der braune Niederschlag beim Abbau von 4 - Chlorphenol größeren Anteil an der Gesamtreaktion hat. Die Stabilität zumindest einiger Komponenten des UFO's scheint auch hier durch die Chloratome recht ausgeprägt zu sein, was sich in einem nach Reaktionsende vorhandenen Rest - TOC von etwa 7 ppm Kohlenstoff äußert, die etwa 1 % des eingesetzten Kohlenstoffs entsprechen.

Zur Identifizierung der beim Abbau von 4 - Chlorphenol entstehenden Zwischenprodukte wurde wieder die schon beim Phenol und 2 - Chlorphenol eingesetzten analytischen Verfahren angewendet. Dazu zählen unter anderem auch gaschromatographische Untersuchungen der Benzolextrakte der Produktlösungen, womit die im frühen Reaktionsstadium noch recht unpolaren Verbindungen identifiziert werden sollten. Dabei zeigte sich sehr schnell, daß außer 4 - Chlorphenol nur p - Benzochinon gefunden werden konnte. 2 - Chlorphenol und Chlorchinon traten lediglich in Spuren auf, ohne daß ein signifikanter zeitlicher Konzentrationsverlauf festgestellt wurde. Somit zeigte das 4 - Chlorphenol bis dahin den erwarteten Reaktionspfad. Durch das Chloratom in p - Position am aromatischen Ring fand gleichzeitig zur Reaktion zum Hydrochinon mittels eines Hydroxylradikals eine Dechlorierung statt (elektrophile Substitution, Gleichung 4.1.3-1):



Über den Verbleib des Chlorradikals ist bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert worden. Mit einer derartigen Reaktion wird der gesamte Reaktionspfad des Phenols zugänglich, wobei auch hier das in der Gleichung 4.1.3-1 erwähnte Hydrochinon nicht stabil ist und sofort zum p - Benzochinon oxidiert wird. Dieses p - Benzochinon konnte gaschromatographisch identifiziert und bilanziert werden. Bei den in Spuren aufgetretenen 2 - Chlorphenol und Chlorchinon handelt es sich offensichtlich um Umlagerungsprodukte des 4 - Chlorphenols, die nicht näher betrachtet werden.

Wenn das 4 - Chlorphenol durch Dechlorierung in den Reaktionspfad des Phenols übergeht, müßten Malein - und Fumarsäure als Abbauprodukte gefunden werden können. Dies konnte bestätigt werden, wobei Maleinsäure allerdings in deutlich geringeren Konzentrationen als bei der Oxidation von Phenol und 2 - Chlorphenol nachgewiesen wurde und die ohnehin in noch geringeren Konzentrationen vorliegende Fumarsäure unterhalb der Nachweisgrenze lag.

In Abbildung 4.1.3-4 ist der ermittelte Reaktionspfad für den Abbau von 4 - Chlorphenol dargestellt.

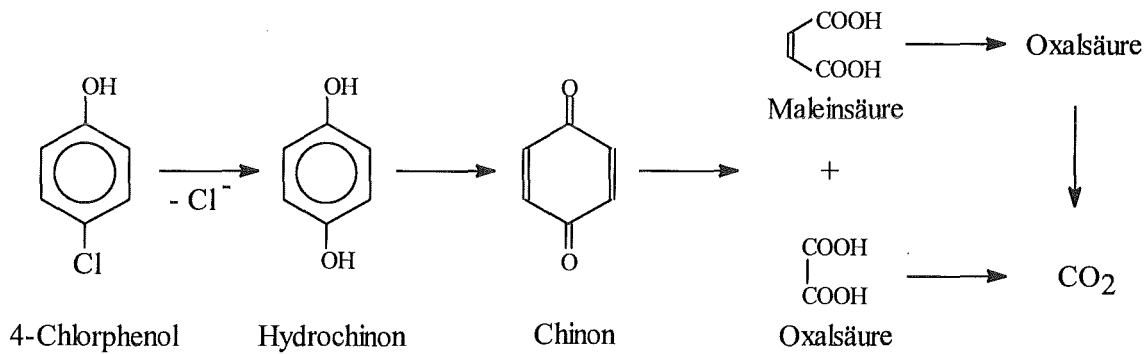


Abb. 4.1.3-4: Reaktionspfad für den Abbau von 4 - Chlorphenol

Für den Abbau von 4 - Chlorphenol gilt, wie auch schon für den Abbau von Phenol, daß analytisch weder Hydrochinon noch Oxalsäure gefunden werden können. Beide Verbindungen reagieren bei dem in der Lösung vorhandenen Potential sofort zu ihren Folgeprodukten ab. Abbildung 4.1.3-5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen an 4 - Chlorphenol, p - Benzochinon und Maleinsäure in % des eingesetzten Kohlenstoffs.

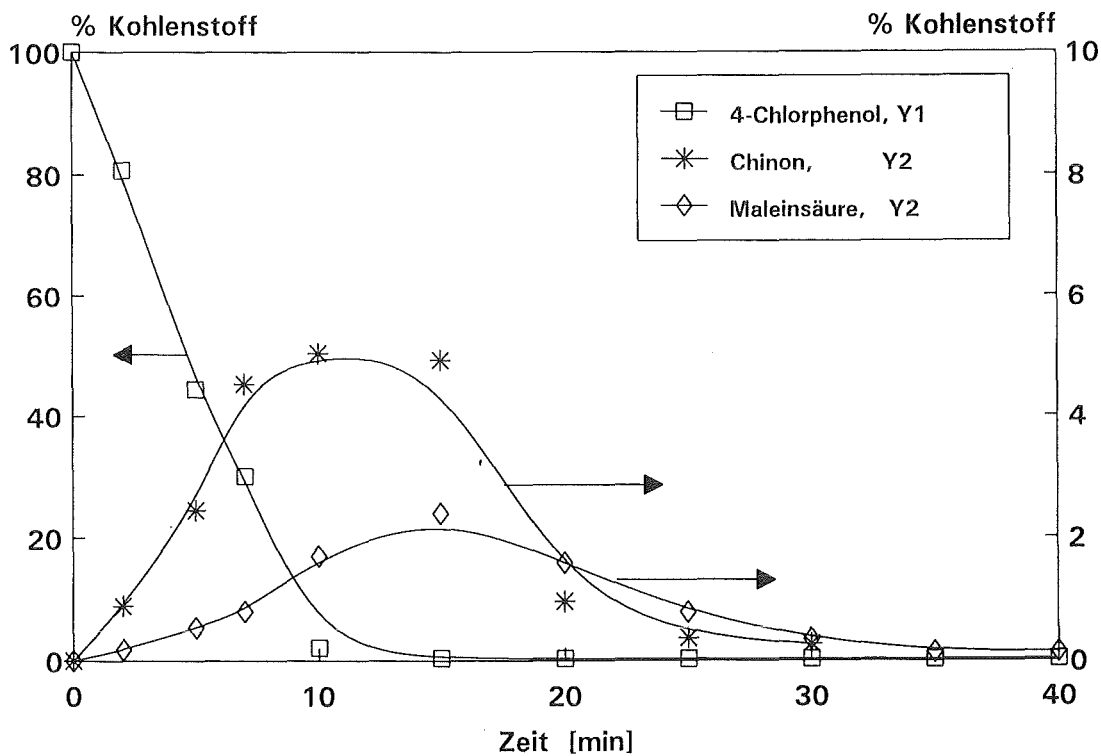


Abb. 4.1.3-5: zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an 4 - Chlorphenol, p - Benzo - chinon und Maleinsäure beim Abbau von 4 - Chlorphenol (linke Ordinate: 4 - Chlorphenol, rechte Ordinate: Chinon und Maleinsäure)

Man erkennt gegenüber dem Abbau von Phenol und 2 - Chlorphenol doch deutliche Unterschiede. So wird das 4 - Chlorphenol schneller abgebaut und ist nach 10 Minuten Reaktionszeit nur noch in Spuren nachweisbar. Beim Phenol und 2 - Chlorphenol dauerte der Abbau mit 20 Minuten deutlich länger. Auch der Chinonpeak ist mit einem Maximum von 5 % des eingesetzten Kohlenstoffs bei etwa 10 Minuten Reaktionszeit deutlich niedriger als das Maximum des 2 - Chlorchinons beim Abbau von 2 - Chlorphenol (30 % des eingesetzten Kohlenstoffs bei 20 Minuten Reaktionszeit). Das gleiche gilt für die Maleinsäure, die beim 4 - Chlorphenol ein Maximum von 2 % des eingesetzten Kohlenstoffs bei 15 Minuten besitzt, während beim 2 - Chlorphenol das Maximum von 3,5 % bei 30 Minuten lag. Die beim 2 - Chlorphenol mit 0,5 % des eingesetzten Kohlenstoffs aufgetretene Fumarsäure ist beim 4 - Chlorphenol überhaupt nicht zu finden.

Eine Erklärung für die generell geringeren Konzentrationen auftretenden Zwischenprodukte mag wieder im UFO zu finden sein. Wie schon visuell beim Experiment festgestellt wurde, entsteht beim Abbau von 4 - Chlorphenol mehr brauner Schaum als bei den anderen bisher eingesetzten Modellsubstanzen. Da dieser Niederschlag hauptsächlich aus dem 4 - Chlorphenol selbst entsteht, findet man gegenüber Phenol und 2 - Chlorphenol eine wesentlich schnellere Abnahme in der Konzentration des Eduktes. Eine weitere Erklärung könnte in einer Art von Aktivierung durch das elektronegative Chlor für den Angriff eines Hydroxylradikals zu finden sein, so daß der Abbau des 4 - Chlorphenols und damit die Bildung des Hydrochinons schneller erfolgt. Wäre dies der Fall, müßte jedoch eine deutlich erhöhte Konzentration an p - Benzochinon zu beobachten sein. Da die Konzentration an p - Benzochinon jedoch niedriger als beim Phenol ist, bleibt als einzige Erklärung für die schnelle Abnahme an 4 - Chlorphenol die stärkere UFO - Bildung.

Der schnellere Abbau und die damit verbundene geringere Konzentration an 4 - Chlorphenol hat weitreichende Konsequenzen. So wird aus einer geringeren Menge an 4 - Chlorphenol naturgemäß auch eine geringere Menge an p - Benzochinon erzeugt, die auch eine geringere Konzentration an Maleinsäure zur Folge hat. Kleinere Mengen des jeweiligen Zwischenprodukts erfordern auch geringere Reaktionszeiten für den jeweiligen Abbau, so daß die Konzentrationsmaxima früher und weniger ausgeprägt erscheinen. Unterstützt wird dieser Effekt durch die nochmals gesteigerte Stabilität des UFO's beim Abbau von 4 - Chlorphenol, die sich schon in der CO_2 - Bildung in Abbildung 4.1.3-2 und 4.1.3-3 äußerte. Diese Stabilität sorgt für einen geringeren Verbrauch an Co(III) für den UFO - Abbau, so daß mehr Co(III) zur Oxidation des 4 - Chlorphenols und seiner Folgeprodukte zur Verfügung steht und dieser Abbau schneller erfolgt. Auf diese kinetischen Betrachtungen wird in Kapitel 5.3 im Rahmen einer Anpassung eines kinetischen Modells an die experimentellen Daten eingegangen werden.

Eine weitere Fragestellung betraf auch bei der Oxidation von 4 - Chlorphenol das Verhalten des Chlors im Prozeß. Dabei war auch hier von besonderem Interesse, ob über eine Chlorbilanz der Zeitpunkt der Chlorabspaltung und auch die beim Abbau von 2 - Chlorphenol gefundene Oxidation des Chlorids zu Chlorat und Perchlorat bestätigt werden konnte. Dazu diente wieder das in Kapitel 3.5.3 beschriebene Verfahren zur

Bestimmung von Chlorid, Chlorat und Perchlorat direkt aus der Produktlösung, ohne vorher eine Aufarbeitung oder gar Extraktion durchführen zu müssen. Abbildung 4.1.3-6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen an Chlorid, Chlorat und Perchlorat in mM Chlor bei der batchweisen Oxidation von 300 mg 4 - Chlorphenol, was wiederum einer Ausgangskonzentration von 11,67 mM Chlor entspricht.

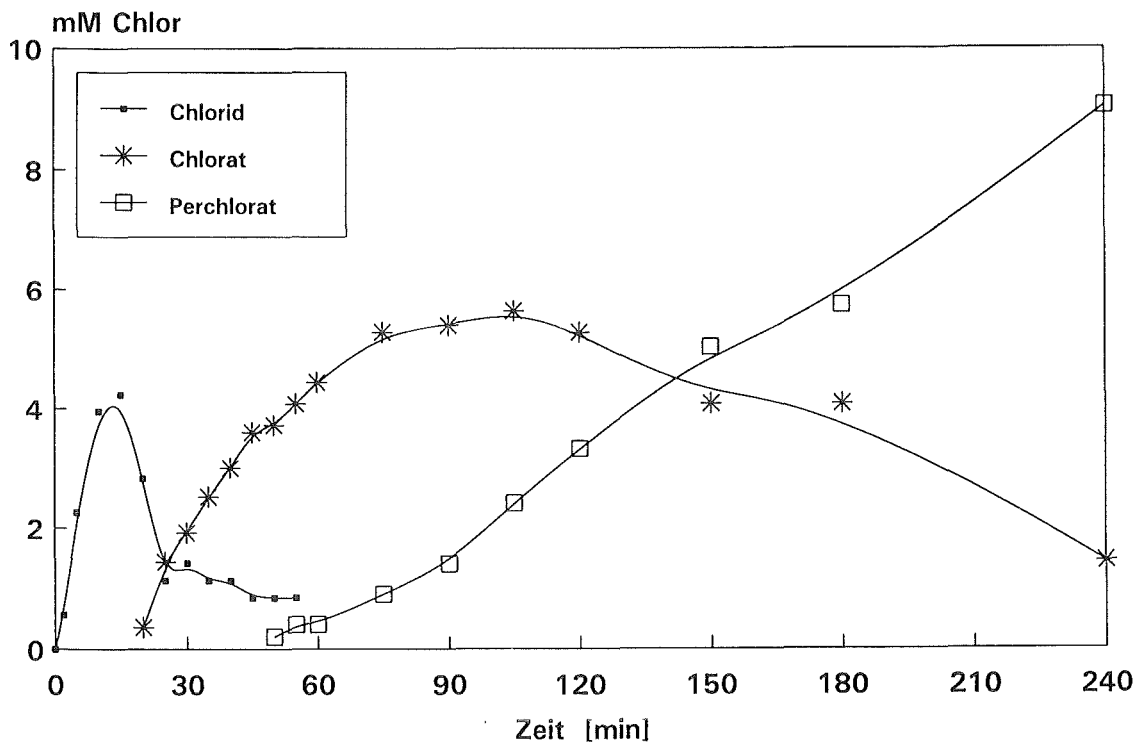


Abb. 4.1.3-6: zeitlicher Verlauf der Konzentration an Chlorid, Chlorat und Perchlorat beim Abbau von 300 mg 4 - Chlorphenol

Das Chloridmaximum bei 10 - 15 Minuten Reaktionszeit bestätigt den in Abbildung 4.1.3-4 propagierten Reaktionspfad mit einer Abspaltung des Chlorids parallel zur Chinonbildung. Lediglich seine Größe von etwa 4 mM Chlor, was etwa 34 % des eingesetzten Chlors entspricht, ist nicht in Übereinstimmung mit einer Wiederfindungsquote von 5 % des Kohlenstoffs als p - Benzochinon. Das bedeutet also, daß entweder ein Teil des UFO's ebenfalls dechloriert wird und so ein größeres Chloridsignal hervorruft, oder daß ein Teil des aus dem 4 - Chlorphenol gebildeten p - Benzochinon ebenfalls zum UFO reagiert und somit die analytisch bestimmte Menge an p - Benzochinon geringer ist, als sie es nach der Chloridbilanz sein müßte. Die ab 50 Minuten Reaktionszeit stark schwankende, aber permanent vorhandene Chloridkonzentration spiegelt die kontinuierliche Dechlorierung des braunen Niederschlags (und vielleicht auch Ungenauigkeiten der analytischen Verfahren an der Bestimmungsgrenze) wieder. Übereinstimmung mit dem Abbau von 2 - Chlorphenol zeigen die in Abbildung 4.1.3-6 gezeigten Konzentrationsverläufe beim Chlorat und

Perchlorat. Das Chloratmaximum von etwa 50 % des eingesetzten Chlors, was einer Konzentration von etwa 5,8 mM entspricht, tritt in beiden Fällen im Anschluß an das Chloridmaximum bei etwa 100 Minuten Reaktionszeit auf. Auch beim Abbau von 4 - Chlorphenol findet erst im Anschluß an die Chloratbildung die Umsetzung zum Perchlorat statt. Zu diesem Zeitpunkt ist der größte Teil des Kohlenstoffs bereits zum CO_2 oxidiert, und nur noch die stabilen Bestandteile des UFO's werden abgebaut. Dadurch steht genügend Co(III) im Prozeß zur Verfügung, um Chlorat zum Perchlorat zu oxidieren. In Abbildung 4.1.3-7 ist für 4 - Chlorphenol, wie auch in Abbildung 4.1.2-8 für 2 - Chlorphenol, die Summe der anorganischen Chlorspezies dem in der Prozeßlösung verbleibenden organischen Chlor (AOX) gegenübergestellt.

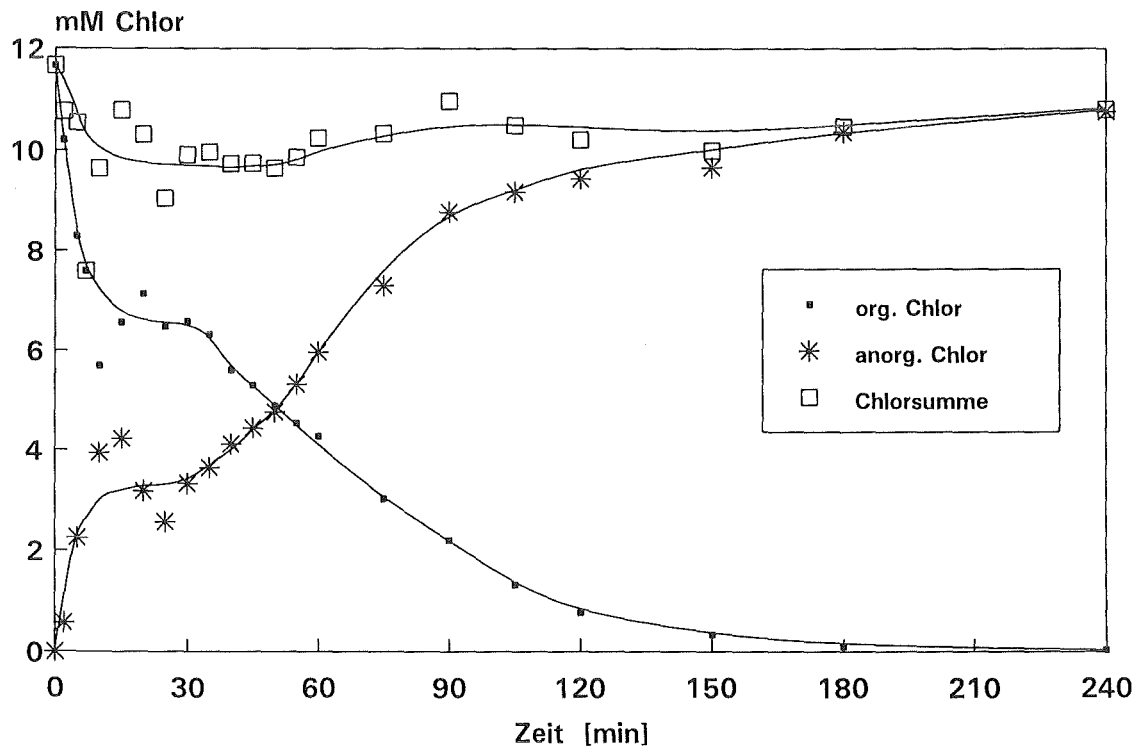


Abb. 4.1.3-7: Verlauf des AOX - Wertes und des anorganischen Chlors während der Oxidation von 4 - Chlorphenol

Für das anorganische Chlor erkennt man einen steilen Anstieg bis etwa 15 Minuten Reaktionszeit, der wieder überwiegend von der Chloridbildung verursacht wird und für dessen Unterschied zum Abbau von 2 - Chlorphenol schon vorher in diesem Kapitel eine Erklärung gegeben wurde. Bestätigung findet der Verlauf des anorganischen Chlors im komplementären Verlauf des AOX - Wertes, der ab Reaktionsbeginn stark abnimmt und sich von 20 bis etwa 35 Minuten Reaktionszeit auf einem stationären Niveau einstellt. Auch hier findet man die Ursache für das Plateau, das beim 4 - Chlorphenol noch etwas ausgeprägter ist als beim 2 - Chlorphenol, wieder in der Stabilität des UFO's. Erst die Dechlorierung des UFO's, die hier langsamer als beim 2 - Chlorphenol

stattfindet, führt zu einem Abfall des AOX - Wertes. Bei der Summe aus anorganischem Chlor und AOX - Wert mit der zu geringen Wiederfindungsrate besonders in der zeitlichen Mitte des Prozesses handelt es sich wohl wieder um ein analytisches Problem. Es gilt das gleiche, was auch schon in Kapitel 4.1.2 beim Abbau von 2 - Chlorphenol diskutiert wurde.

Für das 4 - Chlorphenol wurden ebenfalls Experimente in der kontinuierlichen Apparatur durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von 5 g 4 - Chlorphenol in 200 ml Wasser (0,19 M) potentialkontrolliert in den Elektrolyten eindosiert. Die Dosierung wurde so ausgelegt, daß maximal 0,9 g/h 4 - Chlorphenol zugegeben werden konnten. Das Grenzpotential, unter dem keine Dosierung stattfand, wurde wieder auf 1,5 V gesetzt. Sowohl beim 4 - als auch beim 2 - Chlorphenol setzte die Potentialsteuerung nur sehr selten ein, da beide Substanzen sehr langsam abreagieren und daher die Co(III) - Konzentration und damit auch das Redoxpotential ständig sehr hoch waren. Eine Erhöhung der zudosierten Menge änderte daran nichts, da sich lediglich das 4 - Chlorphenol im Elektrolyten anreicherte und man nach Ausschalten der Dosierung sehr lange nachreagieren lassen mußte, um das gesamte 4 - Chlorphenol abzubauen. Zur Bilanzierung dienten die Wiederfindungsquoten an Kohlenstoff und Chlor, die, wie auch schon beim Phenol und 2 - Chlorphenol, mit den in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 erwähnten Analyseverfahren ermittelt wurden. Tabelle 4.1.3-1 und 4.1.3-2 zeigen die Wiederfindungsquoten für den eingesetzten Kohlenstoff und das eingesetzte Chlor beim Abbau von 4 - Chlorphenol.

Tab. 4.1.3-1: Wiederfindungsquoten des eingesetzten Kohlenstoffs beim Abbau von 4 - Chlorphenol

| 4-Chlorphenol eingesetzt [g] | Wiederfindungsquoten [% Kohlenstoff] | | | | | |
|------------------------------------|--------------------------------------|-----|-----------------|---------------------|-----------------|----------|
| | Hartmann & Braun | | Dräger | GC | Washflaschen | Rest-TOC |
| | CO ₂ | CO | CO ₂ | CO ₂ +CO | CO ₂ | |
| 4,29 | 88,0 | 4,5 | 95,3 | 87,1 | 112,6 | 1,9 |
| 4,4 | 88,2 | 4,8 | 87,0 | 98,6 | 111,6 | 0,6 |

Tab. 4.1.3-2: Wiederfindungsquoten des eingesetzten Chlors beim Abbau von 4 - Chlorphenol

| 4-Chlorphenol eingesetzt [g] | Wiederfindungsquoten [% Chlor] | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|---------|------------|-----|
| | Chlorid | Chlorat | Perchlorat | AOX |
| 4,29 | - | 56,5 | 41,8 | 0,2 |
| 4,4 | - | 30,8 | 72,5 | 0,2 |

Bei der Bilanzierung sind keine signifikanten Unterschiede zum Abbau von 2 - Chlorphenol zu erkennen. Es zeigt sich auch hier, daß eine einzelne Methode nur unzureichend zur Kohlenstoffbilanzierung geeignet ist. Erst eine Mittelung über beide Experimente und alle Methoden zeigt mit einer Gesamtwiederfindungsquote von 97,2 %, daß auch 4 - Chlorphenol nahezu quantitativ abgebaut werden kann. Als Einzelmethode ist lediglich wieder die Bestimmung des im Elektrolyten verbliebenen Rest - TOC im Rahmen ihrer Meßgenauigkeit geeignet. Dabei fällt auf, daß der Rest - TOC beim zweiten Experiment um den Faktor 3 niedriger als beim ersten Experiment ist und sich damit auch im Rahmen des beim Abbau von 2 - Chlorphenol ermittelten Rest - TOC bewegt. Die Ursache für den höheren TOC - Gehalt in der Produktlösung des ersten Experiments ist in einer kürzeren Nachoxidationszeit von 30 Minuten nach Ende der Zudosierung zu finden, so daß die noch im Elektrolyten befindlichen Substanzen nicht so weit abreagieren konnten, wie das beim zweiten Experiment mit einer Nachoxidationszeit von 60 Minuten nach Ende der Zudosierung der Fall war.

Bestätigung findet diese Beobachtung in den Wiederfindungsquoten des Chlors. Während beim ersten Experiment mit der kurzen Nachoxidationszeit lediglich 42 % des eingesetzten Chlors als Perchlorat gefunden werden konnten, stieg dieser Anteil beim zweiten Experiment mit der längeren Nachoxidationszeit auf 72,5 %. In beiden Experimenten lag die Gesamtwiederfindungsquote um 100 %, so daß das gesamte eingesetzte organische Chlor zu Chlorat und Perchlorat umgesetzt wurde. Bei allen Experimenten konnte nach Versuchsende in der Produktlösung kein Chlorid und in den mit Natronlauge und Dodekan gefüllten Waschflaschen kein weiteres anorganisches oder organisch gebundenes Chlor gefunden werden. Auch hier kann als zusätzliche sinnvolle Einzelmethode die Bestimmung des AOX - Wertes aus der Produktlösung nach Versuchsende herangezogen werden. Dabei wurden lediglich 0,068 (bzw. 0,058) mM Chlor gefunden, was etwa 0,2 % des eingesetzten Chlors entspricht und somit die Chlorbilanz bestätigt. Sowohl der Rest - TOC von 0,5 - 1 % des eingesetzten Kohlenstoffs, als auch der Rest - AOX von 0,2 % des eingesetzten Chlors haben ihre Ursache in den nicht abbaubaren Bestandteilen des UFO's. Zwar können auch beim Abbau von 4 - Chlorphenol die Reaktionsbedingungen durch langsame Zudosierung so gewählt werden, daß kein brauner Schaum auftritt. Die in sehr geringen Maß auftretende und nicht sichtbare Reaktion zu wenigen Polyaromaten scheint sich jedoch auch durch sehr langsame Zugabe von 4 - Chlorphenol nicht verhindern zu lassen. Der zusätzliche Nachteil der langsamen Zugabe liegt in einer damit verbundenen geringeren Stromausbeute und auch einem geringeren Gesamtdurchsatz an organischem Edukt. Der Grund für die Notwendigkeit dieses geringeren Durchsatzes ist somit wieder in der gegenüber Phenol deutlich verringerten Reaktivität des 4 - Chlorphenols zu finden. Auf die mit steigendem Chlorierungsgrad sinkende Reaktivität wird in Kapitel 6 noch eingegangen werden.

4.1.4 Abbau von PCB - haltigem Trafoöl

Nach den Untersuchungen zum Abbau von Modellsubstanzen wie Phenol, 2 - und 4 - Chlorphenol sollte die indirekte Elektrooxidation mit dem durch Co(III)/Co(II) gebildeten Redoxpaar als Mediator an einem technischen Produkt erprobt werden. Eine Eigenschaft des Schadstoffs sollte sein, daß er sich anderweitig, d.h. biologisch oder in einer Sondermüllverbrennungsanlage, nicht oder nur unter erheblichem Aufwand abbauen läßt. Im Rahmen dieser Überlegungen fiel die Wahl auf ein PCB - haltiges Trafoöl. Trafoöle werden als Kühl - und Isolationsmittel in thermisch hochbelasteten Transformatoren eingesetzt und dürfen daher nicht brennbar sein. Verwendung finden vor allem mehrfach chlorierte Aromaten, wie beispielsweise verschiedene Tri - und Tetrachlorbenzole. Durch die in den Transformatoren unter Last herrschenden Temperaturen reagieren die chlorierten Aromaten zu den polychlorierten Biphenylen (PCB's). Abbildung 4.1.4-1 zeigt 3,3',5,5' - Tetrachlorbiphenyl als Beispiel für diese Stoffklasse.

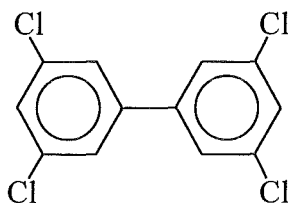


Abb. 4.1.4-1: 3,3',5,5'-Tetrachlorbiphenyl als Beispiel für PCB's

Zur Klasse der PCB's gehören 209 verschiedene Isomere, wobei bei einer PCB - Analyse lediglich 6 häufig vorkommende bestimmt und per Definition als 20 % der Gesamt - PCB - Menge festgesetzt werden. Die Entsorgung der polychlorierten Biphenyle gestaltet sich äußerst schwierig, da diese in Sondermüllverbrennungsanlagen in der Abkühlphase bei Temperaturen zwischen 250 und 400 °C Dioxine und Furane bilden. Abbildung 4.1.4-2 zeigt das 2,3,7,8 - Tetrachlordibenzo - p - dioxin ("*Seveso - Gift*") als Beispiel für die Stoffklasse der Dioxine.

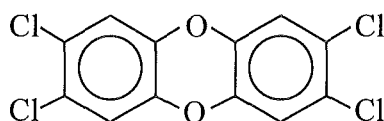
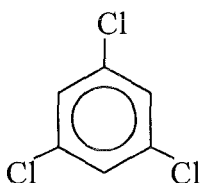


Abb. 4.1.4-2: 2,3,7,8 - Tetrachlordibenzo - p - dioxin als Beispiel für Dioxine

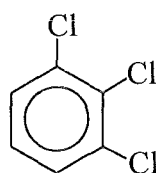
Dioxine sind äußerst giftig und rufen schon in geringen Konzentrationen gesundheitliche Schäden hervor ("*Chlor - Akne*") [84]. Um die Dioxinbildung zu vermeiden, bot sich zur Entsorgung der PCB's bisher lediglich die Hochtemperaturverbrennung bei Temperaturen größer 1000 °C oder eine Dechlorierung mit einer Natriumsuspension zu unchlorierten Biphenylen an.

Ein derartiges, eventuell polychlorierte Biphenyle enthaltendes Trafoöl sollte als Testgemisch für die in dieser Arbeit untersuchte indirekte Elektrooxidation mit Co(III)/Co(II) dienen. Dazu wurden 200 ml "*Chlophen*", ein Trafoöl auf Tri - und Tetrachlorbenzolbasis, beschafft. Das in dieser Dissertation eingesetzte Trafoöl stammte aus einem stillgelegten Transformator, dessen Farbe nach Auskunft des mit der Entsorgung beauftragten Unternehmens stark abblätterte. Derartige Abnutzungserscheinungen deuten eine ehemals thermisch hohe Belastung des Transformators hin. Somit bestand eine recht hohe Wahrscheinlichkeit, daß außer den PCB's, die "*Chlophen*" ohnehin zu etwa 50 % enthält, auch Dioxine und Furane enthalten waren. Bei diesem Trafoöl handelt es sich um eine farblose bis gelbliche, zähe Flüssigkeit, deren Dichte mit einem Biegeschwinger mit 1,542 g/ml bestimmt wurde. Um einen besseren Überblick über die Zusammensetzung des Trafoöls zu erhalten, wurde eine 1 Vol. - %ige Lösung in Benzol hergestellt und zuerst gaschromatographisch mit dem GC/FID bei den in Kapitel 4.5.2 aufgeführten Analyseparametern untersucht. Abbildung 4.1.4-3 zeigt das Chromatogramm von 1 Vol. - % Trafoöl in Benzol.

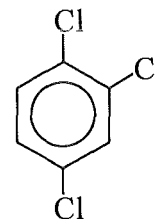
Dabei ist zu erkennen, daß sich das Chromatogramm in zwei Teile gliedert, wobei jeder Teil einer bestimmten Substanzklasse zugeordnet werden kann. Untersuchungen mittels GC/MS und GC/ECD (siehe Kapitel 3.5.2) dienen dazu, die einzelnen Bestandteile der Mischung zu identifizieren. Bei dem Peak bei einer Retentionszeit von etwa 3 bis 6 Minuten handelt es sich um Benzol, welches durch die splitlose Injektion als äußerst breites Signal erscheint. Der Peak bei 15,9 Minuten konnte mittels GC/MS als Trichlorbenzol identifiziert werden, wobei die Konzentration an PCB - haltigem Trafoöl auf 0,2 Vol. - % verdünnt werden mußte. Zur Aufklärung des Substitutionsmusters am Aromaten wurde ein GC mit ECD eingesetzt, der mit einer 60 m langen Säule, gegenüber 30 m beim GC/FID und GC/MS, ausgestattet war und somit die verschiedenen Isomere des Trichlorbenzols trennen konnte. Dabei zeigte sich durch Injektion von Vergleichssubstanzen, daß der Peak bei 15,9 Minuten durch alle drei verschiedenen Trichlorbenzole gebildet wird. Neben dem in geringen Spuren vorhandenen 1,3,5 - Trichlorbenzol konnten auch 1,2,3 - Trichlorbenzol und mit der größten Konzentration 1,2,4 - Trichlorbenzol identifiziert werden.



1,3,5 - Trichlorbenzol



1,2,3 - Trichlorbenzol



1,2,4 - Trichlorbenzol

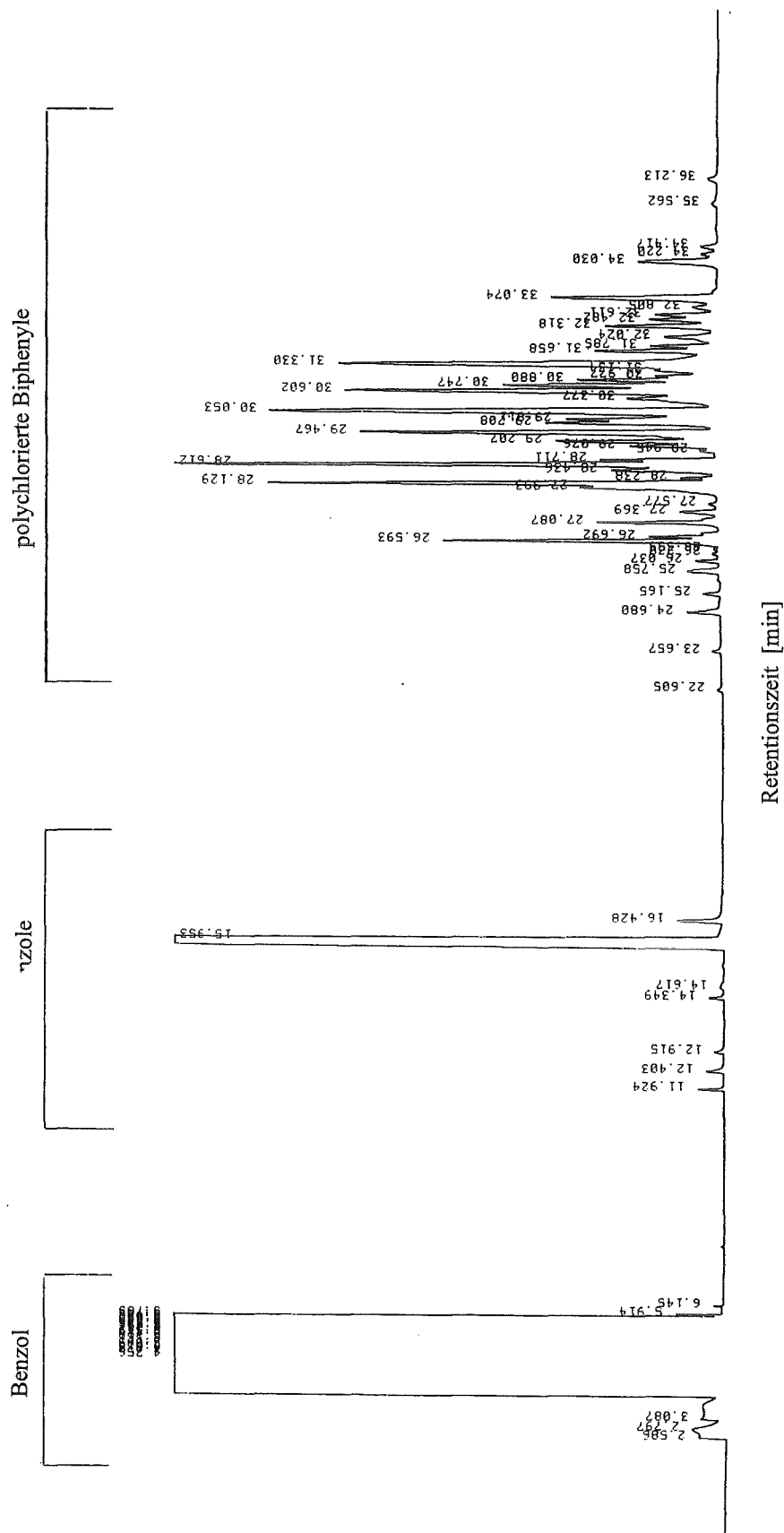
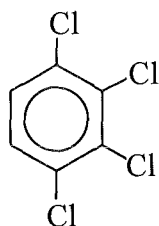
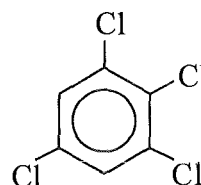


Abb. 4.1.4-3: Chromatogramm von 1 % Trafoöl in Benzol

Im Chromatogramm vom GC/ECD konnten zusätzlich noch zwei Tetrachlorbenzole, das 1,2,3,4 - Tetrachlorbenzol und das 1,2,3,5 - Tetrachlorbenzol, in Größenordnungen, die zwischen denen des 1,3,5 - und des 1,2,3 - Trichlorbenzol lagen, identifiziert werden.



1,2,3,4 - Tetrachlorbenzol



1,2,3,5 - Tetrachlorbenzol

Diese beiden Verbindungen bilden im ursprünglichen Chromatogramm des GC/FID (Abbildung 4.1.4-3) den Peak bei 16,4 Minuten. Zur Identifizierung der zahlreichen Signale im Bereich von 24 bis 26 Minuten diente wieder die GC/MS. Dabei handelt es sich um die ganze Bandbreite der polychlorierten Biphenyle, angefangen vom Tetrachlorbiphenyl über Penta -, Hexa - und Hepta - bis hin zum Oktachlorbiphenyl. Die niedrig chlorierten Biphenyle, wie beispielsweise das Tetrachlorbiphenyl, haben die geringsten Retentionszeiten, während die höher chlorierten Biphenyle am rechten Rand des Chromatogramms zu finden sind. Mit steigendem Chlorierungsgrad steigt somit auch die Retentionszeit. Auf die Identifizierung der einzelnen Isomere mittels GC/ECD oder auch GC/IRD (IRD = Infrarotdetektor) wurde hier verzichtet, da beim Abbau mittels indirekter Elektrooxidation eher das Verhalten der ganzen Substanzklasse von Interesse war. Dioxine und Furane konnte mittels GC/MS in diesem Trafoöl direkt nicht identifiziert werden. Eine direkte Bestimmung ist in diesem Fall nicht möglich, da die Retentionszeiten der Dioxine in einen ähnlichen Bereich wie die polychlorierten Biphenyle liegen und die Dioxine trotz ihrer von den PCB's unterschiedlichen Massen bei einem derartig hohen Untergrund nicht identifiziert werden können.

Nachdem die verschiedenen Bestandteile des PCB - haltigen Trafoöls größtenteils identifiziert waren, galt es, das Verhalten dieser Mischung bei der indirekten Elektrooxidation zu untersuchen. Dazu wurden sowohl Experimente in der kleinen Batchzelle als auch in der kontinuierlichen Apparatur durchgeführt. In der Batchzelle wurde wieder bei Standard - Reaktionsbedingungen nach dem schon für Phenol, 2 - und 4 - Chlorphenol beschriebenen Verfahren gearbeitet. Abbildung 4.1.4-4 zeigt den Verlauf des Redoxpotentials während der Oxidation von 200 µl PCB - haltigem Trafoöl.

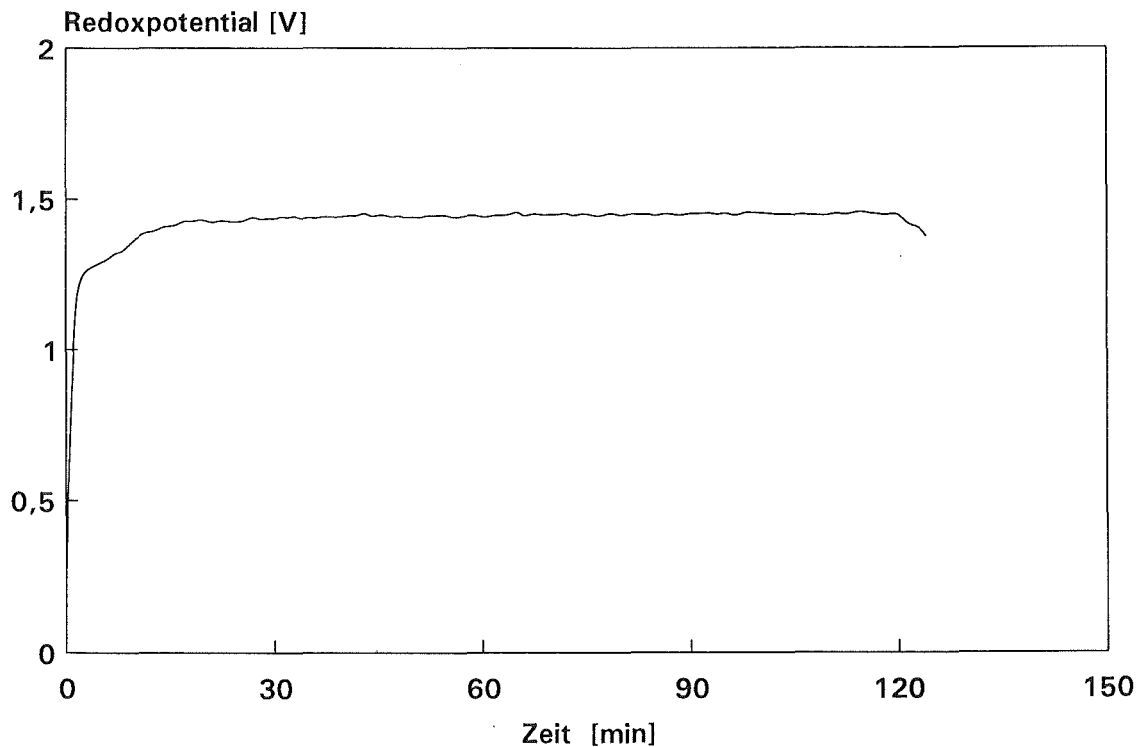


Abb. 4.1.4-4: Verlauf des Redoxpotentials während der Oxidation von 200 µl PCB - haltigem Trafoöl

Der sofortige Anstieg des Redoxpotentials nach Einschalten des Stromes deutet bereits auf eine geringe Reaktivität des Trafoöls hin. Obwohl das Trafoöl während der Oxidation keinen braunen Niederschlag (UFO) bildet, findet trotzdem nur ein sehr langsamer Abbau statt. Bestätigung findet man in der Beobachtung, daß nach Versuchsende, unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen, noch Reste organischer Substanz auf der Oberfläche des Elektrolyten zu beobachten waren, die selbst nach längerer Nachreaktionszeit nahezu nicht abzubauen waren. Erste Versuche, den Abbau des Trafoöls zu beschleunigen, führten zu einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 50 auf 80 °C. Abbildung 4.1.4-5 zeigt den zeitlichen Verlauf der CO₂ - und Abbildung 4.1.4-6 den der CO - Konzentration im Abgas für den Abbau von 200 µl PCB - haltigem Trafoöl bei 50 und 80 °C. Da die genaue prozentuale Zusammensetzung des Trafoöls an Einzelsubstanzen nicht bekannt war, ließ sich keine Kohlenstoffbilanz durchführen und die CO - und CO₂ - Bildung nur in Vol. - % des Abgases angeben. Die gaseitigen Reaktionsbedingungen wurden jedoch bei allen Versuchen gleich gewählt (Trägergasfluß: 100 ml/min Kr), daß die Gehalte an CO und CO₂ im Abgas direkt vergleichbar sind.

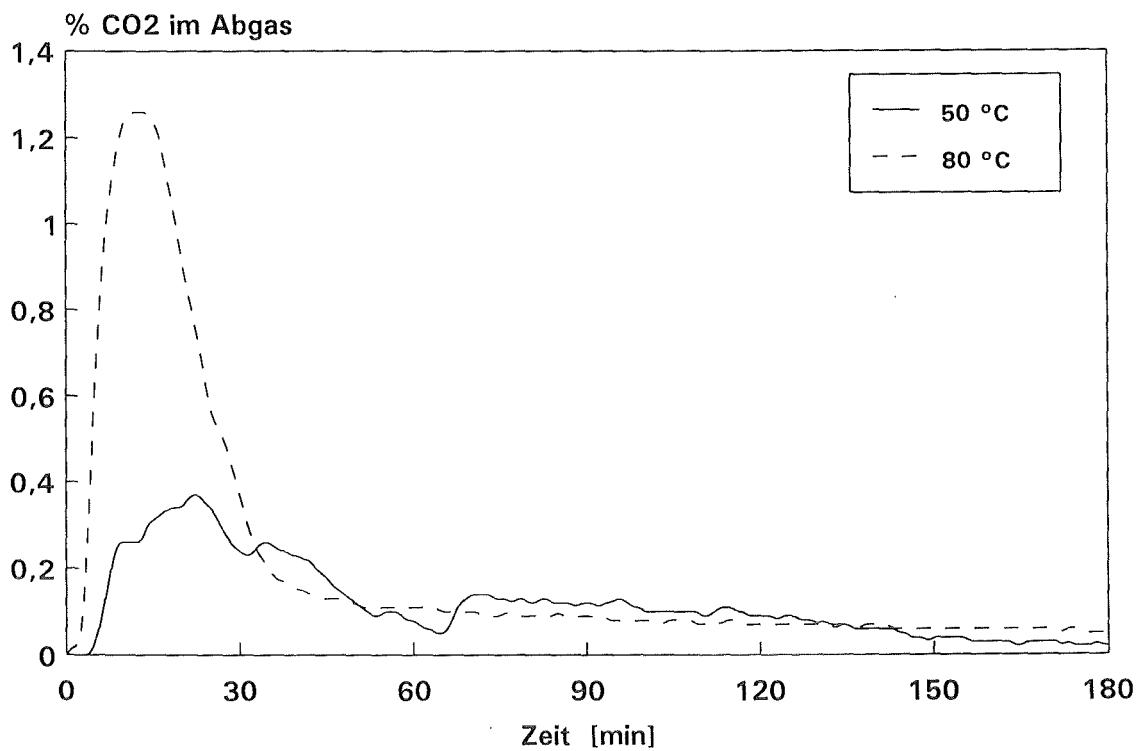


Abb. 4.1.4-5: zeitlicher Verlauf der CO₂ - Konzentration im Abgas für den Abbau von 200 µl PCB - haltigem Trafoöl bei 50 und 80 °C

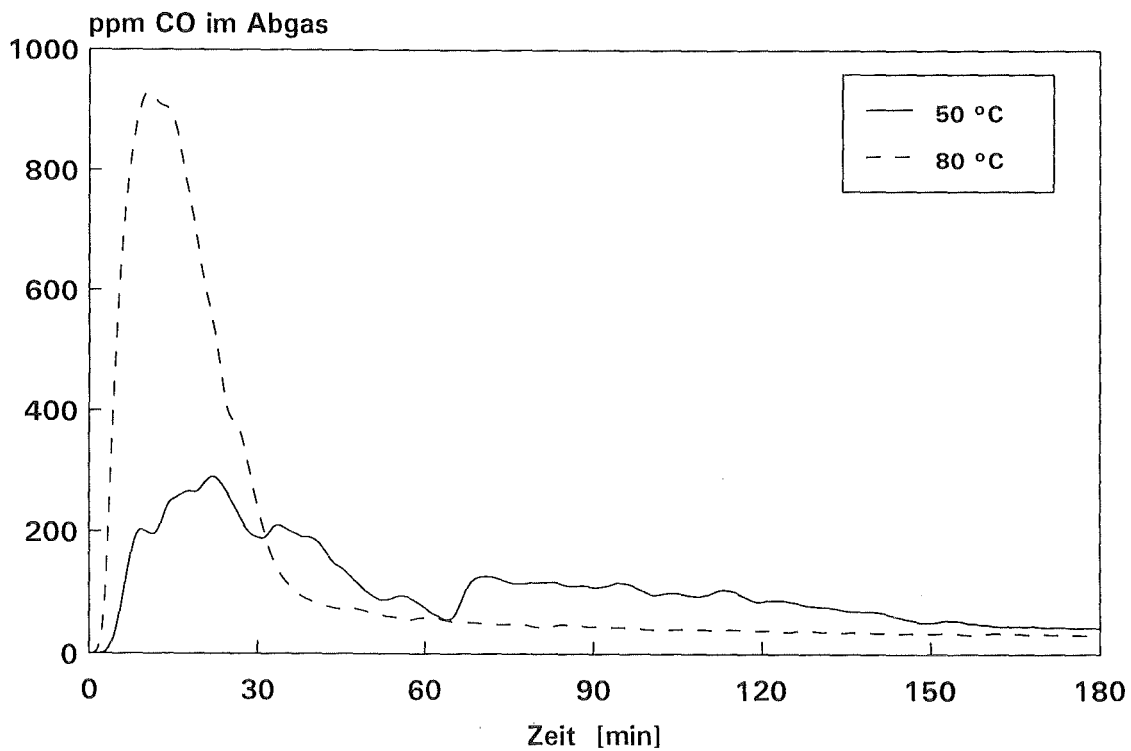


Abb. 4.1.4-6: zeitlicher Verlauf der CO - Konzentration im Abgas für den Abbau von 200 µl PCB - haltigem Trafoöl bei 50 und 80 °C

Obwohl der Verlauf des Redoxpotentials in beiden Fällen dem in Abbildung 4.1.4-4 gezeigten Verlauf entsprach, zeigen sich doch zwischen 50 und 80 °C erhebliche Unterschiede. So ist zum einen bei 80 °C die CO₂ - Bildung um das vierfache und die CO - Bildung um das dreifache größer als bei 50 °C, zum anderen scheint die Menge an organischer Restsubstanz auf der Elektrolytoberfläche nach Versuchsende bei 80 °C deutlich geringer als bei 50 °C zu sein. Keine signifikanten Unterschiede zeigen sich hingegen zwischen den verschiedenen Temperaturen für den Rest - TOC im Elektrolyten. Weder 12 ppm bei 80 °C, noch 8 ppm Kohlenstoff bei 50 °C spiegeln die deutlichen organischen Reste auf der Elektrolytoberfläche wider. Dies hat in der Heterogenität der Mischung die Ursache, wodurch sich die organischen Reststoffe entweder der Probenahme entziehen oder bei der TOC - Messung als "aufschwimmende" Bestandteile kaum erfaßt werden. Der Rest - TOC erklärt sich wieder über nur schwer abbaubare lösliche Komponenten, die wohl auch beim Abbau von PCB - haltigem Trafoöl entstehen und wahrscheinlich strukturelle Ähnlichkeiten mit dem UFO beim Abbau der Chlorphenole aufweisen. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Rest - TOC - Gehalte bei den verschiedenen Experimenten findet man in der Gesamtreaktionszeit. Bei demjenigen Experiment, bei dem ein Rest - TOC von 8 ppm Kohlenstoff gefunden wurde, war der Elektrolysestrom 4,5 h eingeschaltet, während das Experiment mit einem Rest - TOC von 12 ppm Kohlenstoff bereits nach 3 h abgebrochen wurde.

Mit einer Temperatur von 80 °C ist bei diesem Prozeß bereits die obere Grenze erreicht. Zusätzlich zu den experimentellen Schwierigkeiten, wie hohen Verdunstungsraten usw., sinkt die erreichbare Co(III) - Konzentration stark ab (siehe Kapitel 3.1). Dieser durch verschiedenen Elektrolytfärbungen deutlich sichtbare Effekt, führt, wie in Kapitel 4.2.2 im Rahmen der Temperaturoptimierung für den Phenolabbau noch zu sehen sein wird, zu deutlich verminderten Gesamtumsätzen. Daher wurde für die folgenden Untersuchungen die Prozeßtemperatur auf 70 °C begrenzt.

Da das PCB - haltige Trafoöl völlig wasserunlöslich ist, findet hier eine Zwei - Phasenreaktion zwischen dem Co(III) - haltigen wäßrigen Elektrolyten einerseits und dem organischen Trafoöl andererseits statt. Derartige Reaktionen verlaufen umso leichter, je größer die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen ist, d.h. in diesem Fall je feiner das Trafoöl im Elektrolyten verteilt wird. Solche Diffusionsprobleme galten auch schon für den Abbau der Chlorphenole mit ihrer eingeschränkten Wasserlöslichkeit, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei kleinen Grenzflächen noch ausreichend war. Für Untersuchungen zur Diffusionskontrolle von Reaktionen bietet sich eine Veränderung in der Durchmischung an. Durch eine starke Durchmischung läßt sich das organische Edukt feiner im Elektrolyten verteilen, damit die Grenzfläche vergrößern und die Grenzschichtdicke verringern. Sofern der Prozeß einer Diffusionskontrolle unterliegt, müßte sich durch eine effektivere Durchmischung die Abbaurate des PCB - haltigen Trafoöls steigern lassen. Wenn hingegen die Löslichkeit des Trafoöls nicht der begrenzende Faktor wäre, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus selbst, würde bei der Verstärkung der Durchmischung kein Effekt erzielbar sein. Um den Einfluß der Rührgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde nicht mehr, wie in den Experimenten zuvor, die in Kapitel 3.4.1 beschrieben modifizierte Batchzelle mit dem zweiflügligen geschränkten Rührblatt, sondern die ursprüngliche, ebenfalls in Kapitel

3.4.1 beschriebene, Elektrolysezelle mit der kleineren Grundfläche eingesetzt. Diese Zelle kam zum Einsatz, weil das PCB - haltige Trafoöl nicht zur Schaumbildung neigt und somit auch keine besonderen hydrodynamischen Anforderungen an die Zellgeometrie bestanden. Als wichtigste Änderung wurde diese Batchapparatur durch den Einbau eines Ultra - Turrax, einem hochdrehenden Rührer, der Drehzahlen bis 24.000 U/min erlaubt, modifiziert. Da Experimente von mehreren Stunden Dauer durchgeführt werden mußten, wurde im Interesse einer Langzeitstabilität des Rührers die Drehzahl auf 13.500 U/min begrenzt. Damit waren Durchmischungen möglich, die weit jenseits der mit dem konventionellen Rührer erzielbaren Rührwirkung lagen. Mit dieser Versuchsanordnung wurden nun qualitative Untersuchungen zum Einfluß des Dispersionsgrades auf den Abbau des PCB - haltigen Trafoöls durchgeführt. Die Versuchsdurchführung entsprach, abgesehen von der Durchmischung und der Reaktionstemperatur von 70 °C, allen bisher durchgeführten Experimenten. Abbildung 4.1.4-7 zeigt den zeitlichen Verlauf der CO - und CO₂ - Bildung während der Oxidation von 200 µl PCB - haltigem Trafoöl in der derartig modifizierten Zelle.

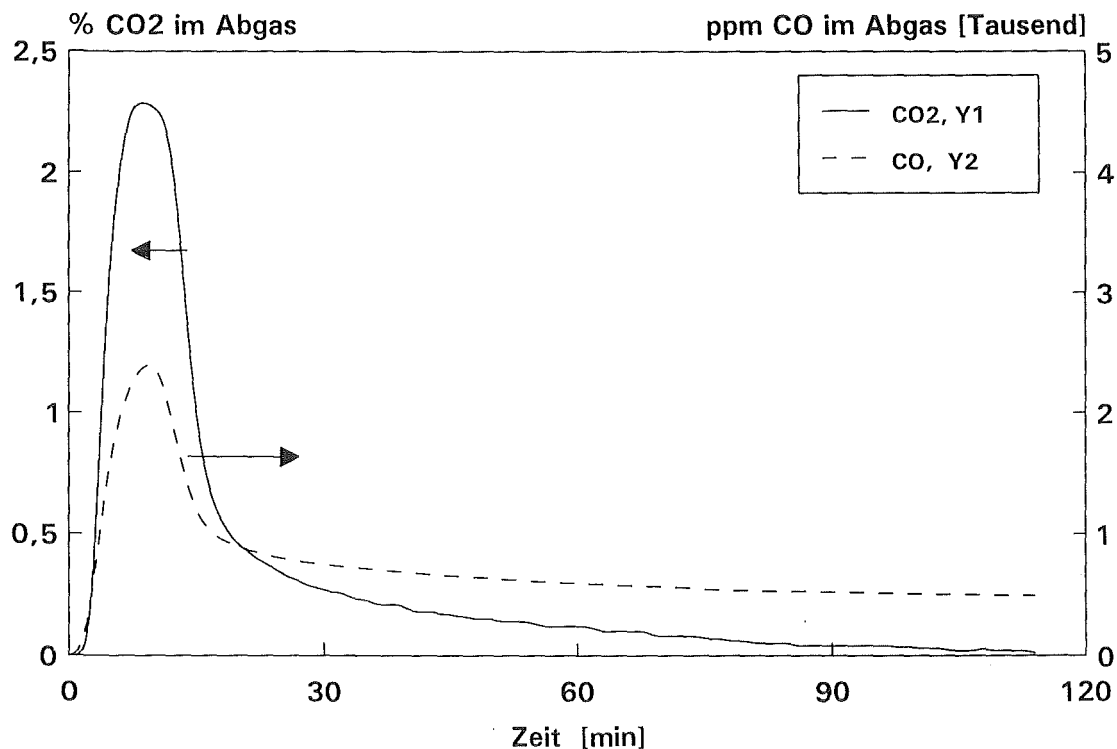


Abb. 4.1.4-7: zeitlicher Verlauf der CO - und CO₂ - Konzentration beim Abbau von 200 µl PCB - haltigem Trafoöl bei 70 °C unter Verwendung des Ultra - Turrax bei 13.500 U/min

Vergleicht man Abbildung 4.1.4-7 mit den in Abbildung 4.1.4-5 und 4.1.4-6 gezeigten CO₂ - und CO - Verläufen bei schlechterer Durchmischung, so ist eine deutliche Abhängigkeit vom Dispersionsgrad erkennbar. Das CO₂ - Maximum ist mit 2,3 Vol. - % bei 10 Minuten Reaktionszeit beim Einsatz des Ultra - Turrax deutlich größer als beim Einsatz eines konventionellen Rührers. Mit dem konventionellen Rührer, wo zudem noch eine um 10 °C höhere Reaktionstemperatur herrschte, konnte lediglich ein Maximum von 1,25 Vol. - % des Abgases bei einer Reaktionszeit von ebenfalls 10 Minuten erzielt werden. Beim Verlauf der CO - Konzentration im Abgas lagen die Verhältnisse mit einem Maximum von 2500 ppm bei Einsatz des Ultra - Turrax und mit 900 ppm beim Einsatz des konventionellen Rührers im ähnlichen Bereich.

Der Rest - TOC war bei dem Experiment mit dem Ultra - Turrax mit 19 ppm Kohlenstoff wegen einer Reaktionszeit von lediglich 2 Stunden etwas höher als bei den anderen Experimenten (8 und 12 ppm). Diese Beobachtungen beim Rest - TOC sind ein Indiz dafür, daß die entstandenen UFO - artigen Verbindungen, die den Rest - TOC hervorrufen, wenn auch langsam und mit sicherlich schlechten Stromausbeuten, noch abgebaut werden. Das findet Bestätigung in einem bei Versuchsende noch ständig vorhandenen CO₂ - Gehalt im Abgas von 0,04 Vol. - % (siehe Abbildung 4.1.4-7), bei der bei Versuchsende noch vorhandenen CO - Konzentration im Abgas von etwa 500 ppm handelt es sich um einen Meßfehler.

Auch die AOX - Werte der nach Ende der Reaktion erhaltenen Produktlösungen zeigen mit einem Chlorgehalt von 0,04 mM Chlor einen ähnlich geringen Wert wie beim Abbau von 2 - und 4 - Chlorphenol. Damit wird wohl auch der AOX - Wert nach Versuchsende überwiegend von den Substanzen gebildet, die den Rest - TOC in der Produktlösung verursachen. Auch hier gehen die organischen Reste auf der Elektrodenoberfläche in diesen Summenparameter nicht mit ein. Auch bei den mit dem Ultra - Turrax durchgeführten Experimenten befand sich nach Versuchsende ebenfalls noch eine sichtbare, wenn auch geringe Menge organischer Substanz auf dem Elektrolyten. Zur Identifikation dieser generell bei allen Versuchen zum Abbau von PCB - haltigem Trafoöl auftretenden organischen Restmenge wurde die Produktlösung mit Benzol extrahiert und das Extrakt im GC/FID untersucht. Abbildung 4.1.4-8 zeigt das Chromatogramm des Benzolextrakts der Produktlösung nach der Oxidation von 200 µl PCB - haltigem Trafoöl.

Vergleicht man dieses Chromatogramm mit dem in Abbildung 4.1.4-3 gezeigten Chromatogramm des Trafoöls selbst, so erkennt man, daß das Signal der Tri - und Tetrachlorbenzole, was vorher bei Retentionszeiten von 15,9 bis 16,4 Minuten lag, nach erfolgter Oxidation nicht mehr auftritt. Somit lassen sich die Tri - und Tetrachlorbenzole des PCB - haltigen Trafoöls vollständig abbauen und bilden sicherlich auch den Hauptbestandteil der bei der Reaktion erzeugten CO - und CO₂ - Menge. Ganz anders verhält es sich mit den polychlorierten Biphenylen im Trafoöl. Da der Phasenverteilungskoeffizient der PCB's für deren Extraktion mit Benzol aus dem Elektrolyten nicht bekannt ist, lassen sich die Peakgrößen bei den Abbildungen 4.1.4-3 und 4.1.4-7 nicht direkt vergleichen. Man erkennt jedoch, daß auch nach erfolgter Oxidation nahezu das gesamte Spektrum der polychlorierten Biphenyle vorhanden ist

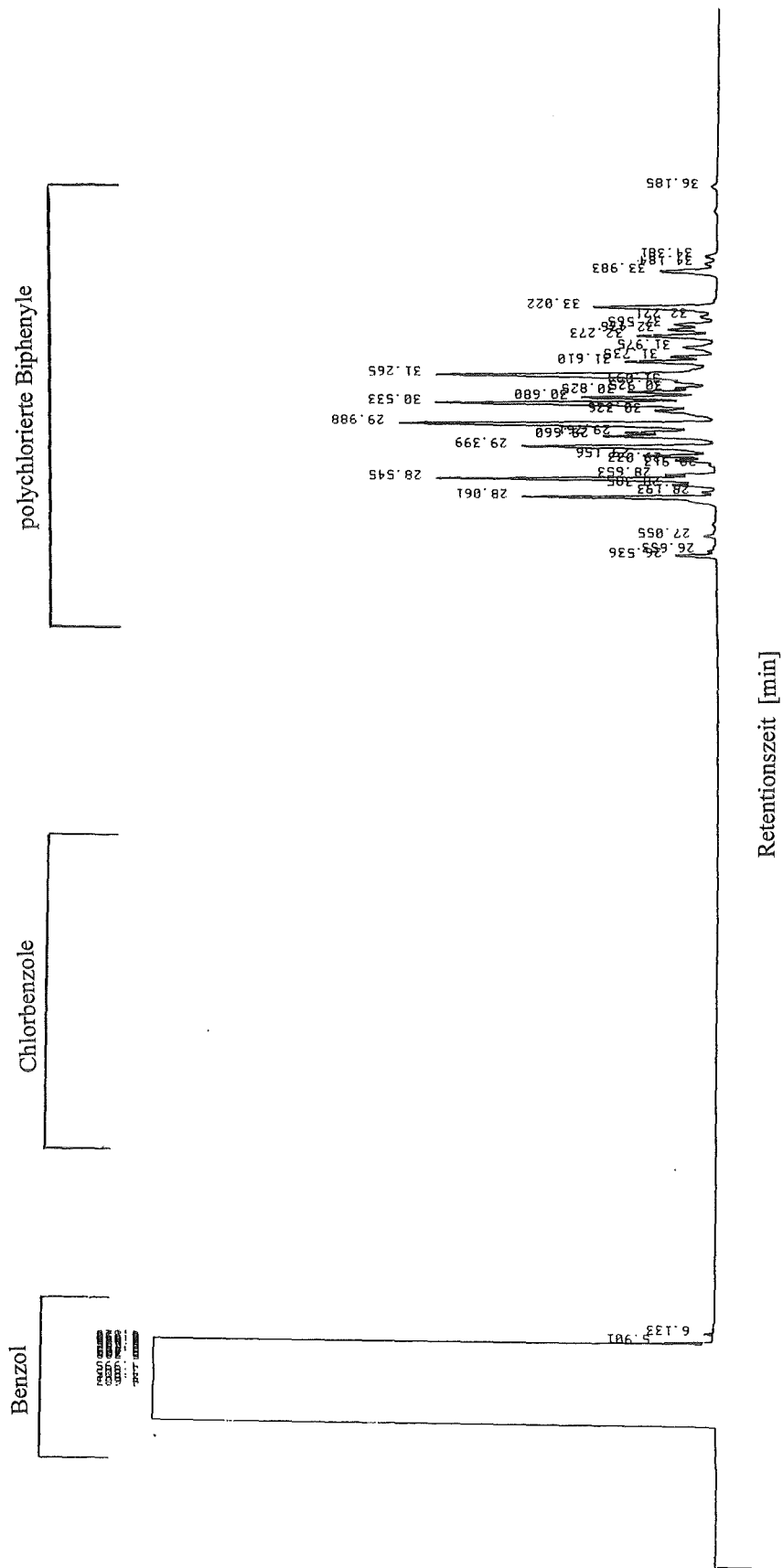


Abb. 4.1.4-8: Chromatogramm des Benzolextrakts nach der Oxidation von 200 µl PCB - haltigem Trafoöl

und diese selbst bei stärkerer Durchmischung nicht oder nur in geringem Maße abgebaut werden. Damit scheint sich der Einfluß durch Erhöhung der Temperatur oder Durchmischung lediglich auf den Abbau der Tri - und Tetrachlorbenzole zu beschränken. Die PCB's sind entweder wegen ihrer völligen Unlöslichkeit, auf die selbst eine wesentlich stärkere Durchmischung keinen Einfluß hat, oder einer chemischen Resistenz gegen die indirekte Elektrooxidation mit Co(III)/Co(II) nur sehr schwer abbaubar. Dies bestätigen auch die in den Produktlösungen gefundenen Werte an anorganischem Chlor von 10 ppm Chlorid, 50 ppm Chlorat und 840 ppm Perchlorat. Vergegenwärtigt man sich die in Kapitel 4.1.2 diskutierte Chloroxidation, die normalerweise erst im Anschluß an die Kohlenstoffoxidation stattfindet, so muß bei einem Verhältnis von Perchlorat zu Chlorat von 17 : 1 bereits die Chloroxidation und damit erst recht die Kohlenstoffoxidation nahezu abgeschlossen sein. Ein weiterer Abbau der PCB's ist somit nur äußerst langsam und mit indiskutablen Stromausbeuten zu erwarten. Sowohl ein bei Versuchsende vorhandener CO₂ - Gehalt im Abgas von 0,04 % und auch ein Chloridgehalt von 10 ppm deuten jedoch auf einen trotzdem stattfindenden sehr langsamen Abbau der polychlorierten Biphenyle hin.

Für die zum Abbau des PCB - haltigen Trafoöls durchgeführten Experimente in der kontinuierlichen Zelle mußte die Dosierung des Schadstoffs geändert werden. Da das Trafoöl sehr zähflüssig ist, ließ es sich nicht über eine Bürette zudosieren, sondern mußte wiederum potentialgesteuert über eine motorisch betriebene Präzisionspritze zugegeben werden. Die Dosierung wurde so ausgelegt, daß maximal 0,45 ml/h zugegeben werden konnten. Die Potentialsteuerung erwies sich, wie auch schon ansatzweise beim Abbau von 2 - und 4 - Chlorphenol, als ungeeignetes Medium zu Prozeßkontrolle. Die Reaktionsgeschwindigkeit beim Abbau des PCB - haltigen Trafoöls war derartig gering, daß das Potential zu keiner Zeit unter 1,5 V sank und somit ständig weiter Schadstoff zugegeben wurde. Dadurch hatte sich bei Versuchsende, trotz einer geringen CO₂ - Bildung, der größte Teil des Trafoöls als organische Schicht auf dem Elektrolyten angesammelt. Somit scheiterte auch in der kontinuierlichen Zelle der vollständige Abbau des PCB - haltigen Trafoöls durch indirekte Elektrooxidation mittels Co(III)/Co(II) an der chemischen Resistenz besonders der polychlorierten Biphenyle. Abhilfe könnte hier der Einsatz eines anderen Mediators mit einem höheren Oxidationspotential, beispielsweise Ag(II)Ag(I), bringen, wobei allerdings die damit verbundenen Probleme wie erforderliches Diaphragma oder Silberhalogenidbildung berücksichtigt werden müssen.

4.2 Optimierung

4.2.1 Optimierung der Stromausbeute beim Phenolabbau

Für die technische Anwendbarkeit eines Verfahrens ist die Wirtschaftlichkeit von großer Wichtigkeit. Neben Investitionskosten zählen die Betriebskosten zu wichtigen Kriterien bei der Beurteilung einzelner Verfahren, wobei besonders bei elektrochemischen Prozessen die Energiekosten in Form des eingesetzten Stromes von fundamentaler Bedeutung sind. Daher muß das Verfahren so ausgelegt sein, daß die Stromausbeute möglichst hoch und der Stromverbrauch damit möglichst gering ausfällt. In diesem Sinn sollte im Rahmen dieser Arbeit für die indirekte Elektrooxidation mit Co(III)/Co(II) die zum Abbau einer definierten Menge einer Modellschubstanz nötige Menge elektrischen Stromes ermittelt und die Stromausbeute optimiert werden.

Als geeignete Modellschubstanz wurde Phenol ausgewählt, da es eine für derartige Betrachtungen notwendige hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Zum Einsatz kam diesmal die kontinuierliche Apparatur, da sie alle apparativen Voraussetzungen bot, derartige Untersuchungen durchzuführen. Bei einer Betriebstemperatur von 50 °C wurde, wie auch bei den Experimenten zur Bilanzierung des Phenolabbaus, eine Lösung von 20 g Phenol in 300 ml Wasser (0,708 M) potentialgesteuert zudosiert. Die Dosierung wurde so ausgelegt, daß mittels einer Bürette maximal 1,3 g/h Phenol zugegeben werden konnten. Der Strom wurde zwischen 6 und 20 A variiert, was Stromdichten von 20 bis 68 mA/cm² entsprach. Die Optimierung wurde von der Apparatur über die Potentialsteuerung quasi selbst durchgeführt. Stieg das Redoxpotential über 1,5 V, wurde die Dosierung automatisch gestartet und solange Phenol zugegeben, bis das Redoxpotential durch die Reaktion wieder unter 1,5 V sank. Ein geringer Elektrolysestrom erzeugte dabei auch nur langsam das gewünschte Redoxpotential, daß auch nur wenig Phenol zugegeben wurde. Bei einem hohen Elektrolysestrom war hingegen die erzeugte Co(III) - Konzentration größer als diejenige, die bei der Reaktion verbraucht wurde. Damit lag das Redoxpotential ständig über 1,5 V und es wurde die maximal mögliche Menge an Phenol zudosiert. Die Stromdichte, wo sich die mittels Elektrolyse erzeugte und die über die Reaktion verbrauchte Co(III) - Menge die Waage halten, stellte den optimalen Betriebspunkt der Anlage für den Phenolabbau und damit die optimale Stromausbeute dar.

Zur Berechnung der Stromausbeute muß zuerst der Bedarf an Elektronen für die Totaloxidation eines Phenolmoleküls zu CO₂ ermittelt werden.

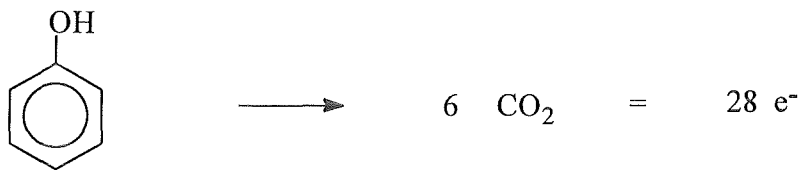
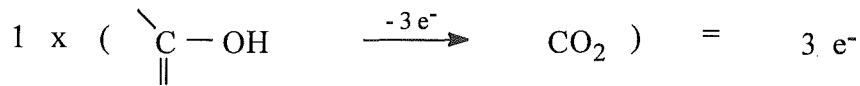
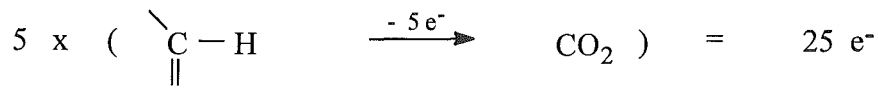


Abb. 4.2.1-1: Bedarf an Elektronen für die Totaloxidation eines Phenolmoleküls

Wie in Abbildung 4.2.1-1 gezeigt, benötigt man zum Totalabbau eines Phenolmoleküls 28 Elektronen. Durch Multiplikation mit der Faraday - Konstanten (26,8 Ah/Elektron) erhält man einen Strombedarf von 750,4 Ah/mol. Diese 750,4 Ah sind diejenige Menge an Strom, die man theoretisch zum Abbau von einem Mol Phenol benötigt. Zur Berechnung der experimentellen Stromausbeute multipliziert man den Strom mit der Elektrolysezeit und erhält daraus die verbrauchte Ladungsmenge. Die zudosierte Menge an Phenol läßt sich einfach an der Bürette ablesen. Daraus läßt sich die beim Experiment benötigte Menge an Strom pro Mol Phenol und daraus eine Stromausbeute berechnen. Im vorliegenden Fall würden 100 % Stromausbeute (750,4 Ah/mol) bei einem Durchsatz von 1,3 g/h Phenol (14,13 mmol/h) einem Strom von etwa 10,5 A entsprechen. Mit einer Variation des Stromes von 6 bis 20 A deckt man somit sowohl den Bereich, in dem die Potentialregelung zum Tragen kommt, als auch den Bereich, in dem kontinuierlich zudosiert wird, ab.

Für den Verlauf der experimentellen Stromausbeute wurde bei hohen Strömen eine geringe Ausbeute erwartet, die mit geringeren Strömen stark ansteigen würde. Ab dem optimalen Betriebspunkt sollte die Stromausbeute konstant bleiben oder höchstens noch leicht ansteigen. Für die Durchführung der Experimente wurde ein definierter Strom eingestellt und nach wenigen Stunden Reaktionszeit die zudosierte Menge Phenol abgelesen. Die Gleichgewichtseinstellung während des Experiments erfolgte dabei in wenigen Minuten, sodaß pro Experiment mehrere Punkte eingestellt werden konnten. Tabelle 4.2.1-1 zeigt die Daten der einzelnen Experimente.

Tab. 4.2.1-1: Stromausbeute beim Phenolabbau

| Strom | Stromdichte | Versuchsdauer | Ladungsmenge | Menge Phenol | Stromausbeute |
|-------|-----------------------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| [A] | [mA/cm ²] | [h] | [Ah] | [mmol] | [%] |
| 20 | 68,03 | 4,8 | 96 | 71,3 | 55,3 |
| 20 | 68,03 | 6 | 120 | 89,4 | 55,9 |
| 18 | 61,22 | 2 | 36 | 31,6 | 65,8 |
| 16 | 54,42 | 2 | 32 | 30,4 | 71,3 |
| 15 | 51,02 | 3 | 45 | 42,5 | 70,9 |
| 14 | 47,62 | 2 | 28 | 28,3 | 75,6 |
| 13 | 44,22 | 3 | 39 | 39,0 | 74,9 |
| 12 | 40,82 | 3 | 36 | 32,5 | 67,8 |
| 10 | 34,01 | 3 | 30 | 27,3 | 68,2 |
| 8 | 27,21 | 3 | 24 | 22,6 | 70,9 |
| 6 | 20,41 | 3 | 18 | 11,4 | 75,6 |

Die beiden ersten jeweils bei 20 A durchgeführten Experimente zeigen die hohe Reproduzierbarkeit der Versuche. Die graphische Auftragung der ermittelten Stromausbeuten in Abhängigkeit vom Elektrolyseströmen führt zu Abbildung 4.2.1-2.

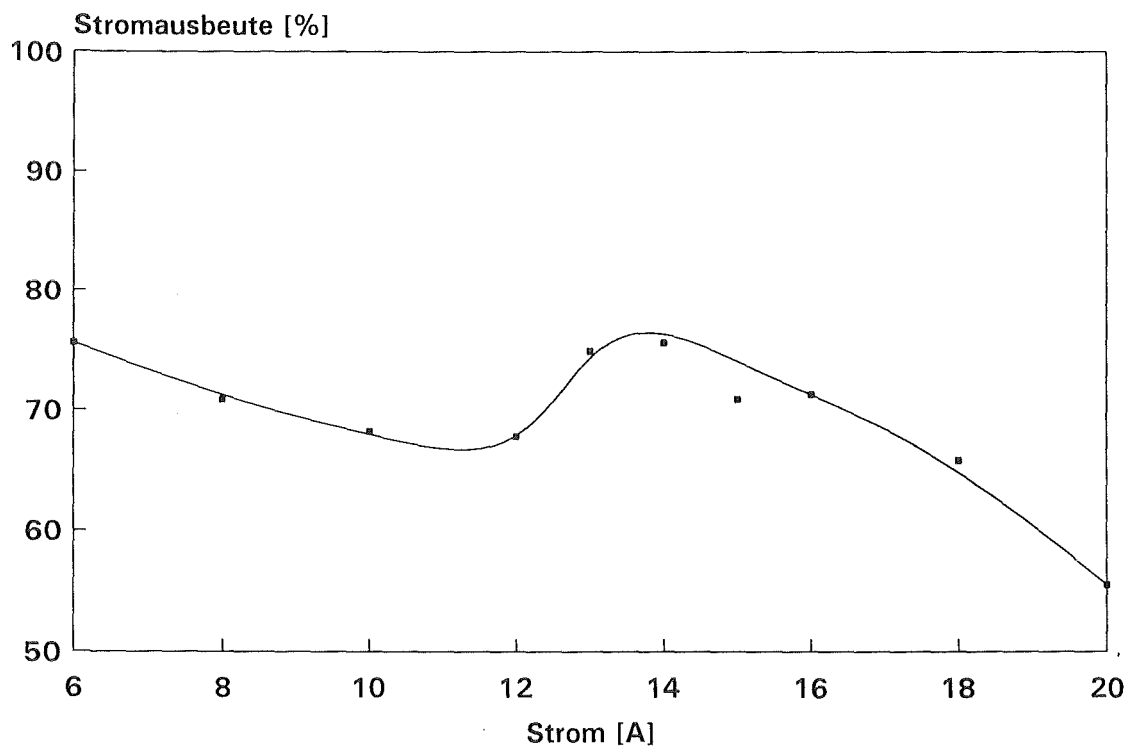
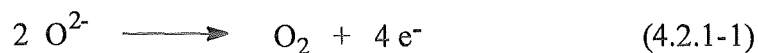


Abb. 4.2.1-2: Stromausbeute beim Phenolabbau

Dabei erkennt man prinzipiell den erwarteten Verlauf. Ein Strom von 20 A ist zum Abbau von 1,3 g/h Phenol nicht notwendig und ergibt daher eine eher mäßige Stromausbeute von 55 %. Mit sinkenden Stromdichten wird die Stromausbeute höher und erreicht bei ca. 14 A ein Maximum von 75 %. Hier ist der Bereich erreicht, wo die Potentialregelung einsetzt und sich elektrochemische Co(III) - Bildung und sein Verbrauch durch den Phenolabbau die Waage halten. Der optimale Betriebspunkt mit einer maximalen Stromausbeute liegt also bei ca. 14 A. Eine ähnlich hohe Stromausbeute erhält man lediglich bei 6 A, wo allerdings der Gesamtdurchsatz durch die Anlage deutlich geringer ist. Würde man den Meßpunkt bei 14 A mit demjenigen bei 6 A direkt verbinden, so erhielte man den erwarteten Verlauf für die Stromausbeute auf einem konstant hohem Niveau. Stattdessen verläuft die experimentell ermittelte Kurve bei den Werten von 8 bis 12 A deutlich unter den erwarteten und erreicht bei 12 A ein Minimum. Dieser Befund hat seine Ursache in der Regelcharakteristik der Anlage. Wie in Abbildung 3.4.2-2 gezeigt, ist die Messung des Redoxpotentials im Elektrolytkreislauf nach der Kolonne angebracht. Erhält man nun durch die Reaktion ein Redoxpotential unter 1,5 V, so wird automatisch die Dosierung unterbrochen. Erst wenn an der Stelle zur Messung des Redoxpotentials wieder 1,5 V anliegen, wird die Dosierung wieder gestartet. Dabei wird nun zuerst im Elektrolyten in der Zelle selbst Co(III) gebildet, was dann durch die Zelle und die Kolonne zur Potentialmessung gelangen muß. Während dieses Zeitraumes wird trotz eines in der Zelle selbst eventuell vorhandenen hohen Redoxpotentials ständig weiter die Elektrolyse betrieben, wobei kein Phenol zudosiert wird und man somit geringere Stromausbeuten erhält.

Diese Regelcharakteristik äußert sich bei der Stromausbeute in den Bereichen, in denen man die Potentialregelung auch einsetzt. Bei Strömen über 14 A, wo das Redoxpotential ständig über 1,5 V liegt, kommt dem Regelverhalten keine Bedeutung zu. Abhilfe könnte lediglich eine Potentialmessung zwischen Zelle und Kolonne bringen. Die Potentialmessung nach der Kolonne wurde jedoch bewußt gewählt, da bei dieser Form von Regelung nur so sichergestellt werden konnte, daß auch in der Kolonne ständig ein hohes Potential herrscht. Zusätzlich reagiert das Co(III) auf seinem Weg zur Potentialmessung mit dem im Elektrolyten enthaltenen Wasser und verringert somit die Stromausbeute zusätzlich (siehe Abbildung 3.1-1). Der neuerliche Anstieg der Stromausbeuten bei geringen Stromdichten hat ebenfalls in der Regelcharakteristik seine Ursache. Derjenige Zeitraum, in dem die durch Elektrolyse erzeugte hohe Co(III) - Konzentration wieder zur Potentialmessung gelangt, wird durch hydrodynamische Größen wie Schlauchquerschnitt und Pumpleistung bestimmt und ist damit für alle Stromdichten gleich. Während dieser Zeit, in der das Co(III) durch die Reaktion mit Wasser abgebaut wird, wird mit geringen Strömen natürlich weniger Verlust erhalten, während bei hohen Strömen mehr Strom unnötigerweise in den Prozeß investiert und die Stromausbeute damit erniedrigt wird. Da die Stromausbeute bei 6 A mit 75 % einen gleich hohen Wert wie beim Maximum bei 14 A erreicht, müßte die erreichbare Stromausbeute bei 6 A nach Abzug der durch das Regelverhalten hervorgerufenen Verluste größer als die bei 14 A werden. Eine bei diesen kleinen Stromdichten gegenüber dem optimalen Betriebspunkt der Anlage nochmals leicht gesteigerte Stromausbeute hat ihre Ursache in den Elektrodenoberflächenprozessen. Bei hohen Stromdichten wird lokal mehr Strom zur Verfügung gestellt, als eigentlich tatsächlich an dieser Stelle zur Co(III) - Bildung genutzt wird. Dadurch kommt es an der Elektrode

zu unerwünschten Nebenreaktionen, die zu einer Verringerung der Stromausbeute bezüglich des Phenolabbaus führen. Von besonderer Wichtigkeit ist, daß eine maximale Stromausbeute bezüglich des Phenolabbaus von etwa 75 % im gleichen Bereich wie die maximale Stromausbeute bei der Oxidation von Co(II) zu Co(III) liegt. Hier beträgt sie etwa 75 % [74] in einer ungeteilten Zelle. Wenn schon ca. 30 % des Stromes für Nebenreaktionen bei der Co(III) - Bildung benötigt werden, bedeutet das, daß bei der Reaktion von Co(III) mit Phenol keine Verluste auftreten, d.h. das Co(III) quantitativ mit dem Phenol oder einem seiner Abbauprodukte reagiert. Ist diese Annahme richtig, muß der bei dem jeweiligen Experiment nicht im Phenolabbau und damit nicht in der Oxidation von Co(II) zu Co(III) enthaltene Anteil am Elektrolysestrom in der Sauerstoffbildung zu finden sein. Über die Menge an gebildetem Sauerstoff müßte man also eine Bestätigung der für den Phenolabbau erhaltenen Stromausbeuten finden. Für die Bildung eines Sauerstoffmoleküls nach Gleichung 4.2.1-1 werden vier Elektronen benötigt.



Durch Multiplikation mit der Faraday - Konstanten von 26,8 Ah/Elektron erhält man einen Strombedarf von 107,2 Ah/mol Sauerstoff. Mit Hilfe des in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Sauerstoffsensors läßt sich der in die Sauerstoffbildung investierte Anteil am Elektrolysestrom bestimmen und anschließend mit der Stromausbeute bezüglich des Phenolabbaus vergleichen.

Tabelle 4.2.1-2 zeigt die Stromausbeute bezüglich Sauerstoffbildung und Phenolabbau für die verschiedenen Ströme beziehungsweise Stromdichten.

Tab. 4.2.1-2: Stromausbeuten bezüglich Sauerstoffbildung und Phenolabbau

| Strom [A] | Stromdichte [mA/cm ²] | Stromausbeute [%] | |
|--------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|
| | | Phenolabbau | Sauerstoffbildung |
| 20 | 68,03 | 55,3 | 38,3 |
| 18 | 61,22 | 65,8 | 27,4 |
| 16 | 54,42 | 71,3 | 28,1 |
| 15 | 51,02 | 70,9 | 29,1 |
| 14 | 47,62 | 75,6 | 32,2 |
| 13 | 44,22 | 74,9 | 30,6 |
| 12 | 40,82 | 67,8 | 31,7 |
| 10 | 34,01 | 68,2 | 35,0 |
| 8 | 27,21 | 70,9 | 26,6 |
| 6 | 20,41 | 75,6 | 28,5 |

Dabei erkennt man deutlich, daß die zu einer Stromausbeute von 100 % fehlenden Anteile in der Sauerstoffbildung verborgen sind. Durch die Messung der Sauerstoffbildung können somit im Rahmen der Meßgenauigkeit die Stromausbeuten und damit auch der optimale Betriebspunkt von 14 A für den Abbau von 1,3 g/h Phenol bestätigt werden.

Auffallend war bei allen Experimenten zur Stromoptimierung beim Phenolabbau, daß bei einer Temperatur von 50 °C und einer langsamen, potentialgesteuerten Phenolzugabe nahezu kein brauner Schaum erhalten wurde. Auf dieses Verhalten wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

4.2.2 Optimierung der Temperatur beim Phenolabbau

Im Rahmen der Optimierung des Phenolabbaus sollten neben der im vorigen Kapitel diskutierten Stromoptimierung Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionstemperatur durchgeführt werden. Wie bereits schon in Kapitel 3.3 bei der Auswahl der Reaktionsbedingungen erwähnt, müssen dabei zwei gegenläufige Effekte betrachtet werden. Zum einen sinkt mit steigender Temperatur die Co(III) - Stabilität durch Oxidation des Wassers rapide, sodaß bei höherer Temperatur lediglich eine geringere Co(III) - Konzentration erreicht werden kann. Dieser Sachverhalt wurde bereits in den Abbildungen 3.1-1 und 3.1-2 dargestellt. Daraus ergibt sich zwangsläufig die Forderung nach einer möglichst niedrigen Reaktionstemperatur. Demgegenüber steht die generelle Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen, nach der die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur ebenfalls zunehmen. Diese Abhängigkeit wird nach Arrhenius durch Gleichung 4.2.2-1 beschrieben [1].

$$k = k_0 \cdot \exp \{ - E_A / R T \} \quad (4.2.2-1)$$

Dabei ist k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, k_0 ein Vorfaktor mit der gleichen Dimension wie k selbst und E_A die Aktivierungsenergie einer Reaktion. Nach Gleichung 4.2.2-1 wird mit steigender Temperatur der Exponentialausdruck und damit die Reaktionsgeschwindigkeit größer. Die Auswahl der richtigen Temperatur ist also ein echtes Optimierungsproblem, da sowohl der Forderung nach einer niedrigen Temperatur, die für eine hohe Co(III) - Konzentration günstig ist, als auch der Forderung nach einer hohen Temperatur für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit beim Phenolabbau Beachtung geschenkt werden muß.

Bei der Temperaturoptimierung kam wieder die kontinuierliche Apparatur zum Einsatz, wobei diesmal jeweils ein Experiment bei jeder zu betrachtenden Temperatur vollständig durchgeführt wurde. Ansonsten wurde, wie schon bei der Stromoptimierung, eine 0,708 M wäßrige Phenollösung potentialgesteuert zugegeben, wobei das

Grenzpotal, unter dem keine Zugabe erfolgen sollte, wieder auf 1,5 V gesetzt wurde. Ein wenig schwieriger gestaltete sich die Auswahl derjenigen Größen, an denen die Unterschiede zwischen den einzelnen Temperaturen beurteilt werden sollten. Zum einen bot sich wieder die automatisch zudosierte Menge an Phenol an, da mit steigender Effektivität der Reaktion auch die abgebaute Menge an Phenol zunehmen sollte. Dieser Meßwert war jedoch nur bei höheren Temperaturen aussagekräftig, da erwartet wurde, daß die Reaktion bei niedrigen Temperaturen deutlich langsamer ablaufen würde. Damit wäre ständig eine hohe Co(III) - Konzentration und ein hohes Redoxpotential vorhanden, so daß ständig weiter Phenol zudosiert würde. Der hohe Phenoldurchsatz würde somit auf eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit hindeuten, wobei sich das Phenol lediglich im Elektrolyten ansammeln und nicht abreagieren würde. Als weiterer Parameter zur Beurteilung der Reaktion wurde deshalb die CO₂ - Bildung herangezogen, da sie ein Maß für denjenigen Teil des zudosierten Phenols darstellt, der wirklich abreagiert.

Die in Kapitel 4.2.1 erwähnte Stromoptimierung hatte bei einem Durchsatz von maximal 1,3 g/h Phenol (13,8 mmol/h) einen optimalen Betriebspunkt von 14 A ergeben. Um sicher zu sein, daß die Potentialregelung auch einsetzen würde und um einer möglicherweise bei anderen Temperaturen als 50 °C etwas höheren Stromausbeute vorzubeugen, wurden die Experimente zur Temperaturoptimierung bei einem Strom von 10 A (Stromdichte: 34 mA/cm²) durchgeführt. Die Temperatur wurde von 30 bis 80 °C variiert. In Tabelle 4.2.2-1 sind die Durchsätze an Phenol und die Bildungsraten an CO₂ pro Stunde bei den jeweiligen Temperaturen aufgeführt.

Tab. 4.2.2-1: Phenoldurchsatz und CO₂ - Bildung bei der Temperaturoptimierung für den Phenolabbau

| Temperatur [°C] | Phenol - Durchsatz [mmol/h] | CO ₂ - Bildung | |
|--------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| | | [mmol/h] | Wiederfindungsquote [%] |
| 30 | 9,77 | 49,1 | 83,7 |
| 40 | 10,66 | 58,4 | 91,3 |
| 50 | 10,99 | 64,2 | 97,4 |
| 60 | 11,13 | 66,4 | 99,5 |
| 70 | 9,45 | 57,5 | 101,4 |
| 80 | 7,35 | 43,3 | 98,2 |

Die graphische Auftragung des Phenoldurchsatzes und der CO₂ - Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur führt zu Abbildung 4.2.2-1.

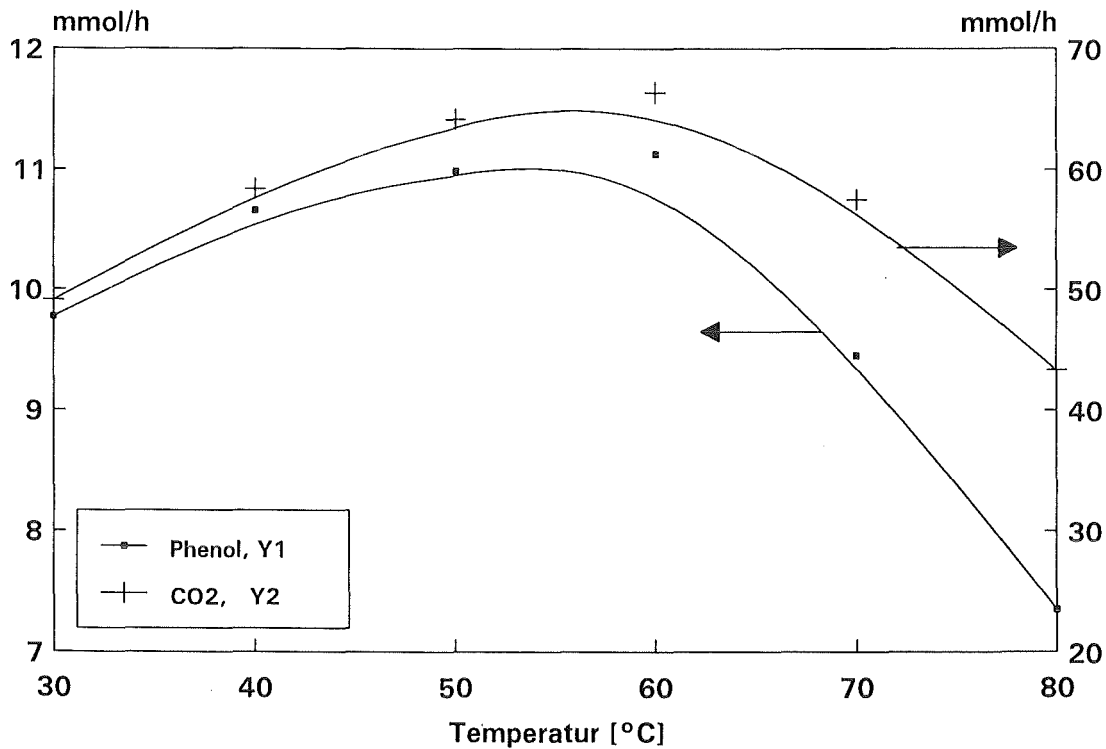


Abb. 4.2.2-1: Phenoldurchsatz und CO₂ - Bildung bei der Temperaturoptimierung für den Phenolabbau (linke Ordinate: Phenoldurchsatz, rechte Ordinate: CO₂- Bildung)

Man erkennt in jeder der beiden Kurven ein Maximum zwischen 50 und 60 °C. Wider Erwarten zeigt dabei nicht nur die CO₂ - Bildung, sondern auch der Phenoldurchsatz einen Extremwert. Somit scheint selbst bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit noch hoch genug zu sein, daß das Co(III) mit dem Phenol oder einem seiner Abbauprodukte reagiert und ein Absinken des Redoxpotentials verursacht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch so niedrig, daß zum Phenolabbau viel Co(III) benötigt wird und das Redoxpotential häufig unter 1,5 V liegt. Bei hohen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwar sehr hoch, doch das Co(III) sehr instabil, so daß auch hier häufig ein Redoxpotential von unter 1,5 V erhalten und damit insgesamt wenig Phenol zudosiert wird. Ein Abbild der zudosierten Phenolmenge findet sich in der CO₂ - Bildung, wo bei starker Phenolzugabe auch eine starke CO₂ - Bildung verursacht wird. Dabei fällt jedoch auf, daß bei niedrigen Temperaturen die CO₂ - Bildung proportional stärker zurückgeht als die Phenolzugabe. Dies hat ihre Ursache in der starken Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit und in einer damit verbundenen Akkumulation des Phenols oder seiner Abbauprodukte im Elektrolyten. Bestätigung findet man dafür in dem in Tabelle 4.2.2-1 aufgeführten Wiederfindungsquoten. Während bei Temperaturen von 60 bis 70 °C die registrierten CO₂ - Mengen etwa 100 % des eingesetzten Kohlenstoffs repräsentieren, werden bei 30 und 40 °C lediglich 84 bzw. 91 % als CO₂ wiedergefunden. Der restliche Kohlenstoff verbleibt im Elektrolyten und ist als TOC - Wert wiederzufinden.

Abbildung 4.2.2-1 zeigt somit deutlich, daß der kontinuierliche, vollständige Phenolabbau mit maximalem Durchsatz bei etwa 50 bis 60 °C durchgeführt werden muß. Hier ergibt sich ein akzeptabler Kompromiß aus Reaktionsgeschwindigkeit einerseits und Co(III) - Stabilität andererseits. Auffallend war bei den Untersuchungen zur Temperaturoptimierung eine deutliche Abhängigkeit der UFO - Bildung von der Temperatur. Wurde bei Temperaturen von 60 bis 80 °C kein brauner Niederschlag gebildet, so erhielt man bei 30 und 40 °C eine große Menge an UFO, die nach Versuchsende überwiegend im Elektrolyten zu finden war. Die UFO - Bildung und der UFO - Abbau scheinen also selbst temperaturabhängig zu sein. Bei hohen Temperaturen wird entweder die UFO - Bildung unterdrückt oder der Abbau erfolgt so schnell, daß kein brauner Niederschlag gefunden werden kann. Somit läßt sich durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen eine UFO - Bildung beim Phenolabbau zuverlässig verhindern. Dazu gehören die kontrollierte Zudosierung sowie eine Reaktionstemperatur von über 50 °C.

5. Kinetische Modellierung

Im abschließenden Teil dieser Arbeit soll versucht werden, die experimentellen Ergebnisse zum Abbau der ausgewählten organischen Modellsubstanzen durch ein kinetisches Modell zu beschreiben. Dabei wird versucht, die angenommenen Reaktionspfade (siehe Kapitel 4.1) in ein mathematisches Modell umzusetzen. Das seriell - parallel verknüpfte System von Differentialgleichungen wird durch numerische Näherung gelöst. Ziel ist es, die berechneten zeitlichen Konzentrationsverläufe der einzelnen Zwischenprodukte mit den experimentell ermittelten Verläufen möglichst gut zur Übereinstimmung zu bringen. Als Parameter zur Anpassung dienen dabei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Im Rahmen dieser kinetischen Betrachtungen und bei jeder in dieser Arbeit benötigten Integration kam das Programm "*VISCO II - Der Modulator*" [78] zum Einsatz. Dabei handelt es sich um eine Programmierumgebung für numerische Arbeiten, die besonders gut zur Auswertung experimenteller Ergebnisse geeignet ist.

Bei der Durchführung der Integrationen zeigte sich, daß mit den angenommenen Reaktionspfaden die tatsächlichen Konzentrationsverläufe teilweise nur unzureichend wiedergegeben werden können. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Annahmen zur Bildung und zum Abbau des braunen Niederschlags (UFO). Für die Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Daten ist somit nicht die Güte der numerischen Integration, sondern vielmehr die Güte der den Berechnungen zugrunde liegenden Annahmen zu den Reaktionspfaden entscheidend.

5.1 Abbau von Phenol

In Kapitel 4.1.1 wurde bereits der in den Experimenten gefundene Reaktionspfad zum Abbau von Phenol aufgeführt. Dabei werden in der Reihenfolge ihres Auftretens Hydrochinon, p - Benzochinon, Malein - und Oxalsäure sowie CO₂ gebildet. Zusätzlich entsteht in nicht unerheblichem Ausmaß der braune Schaum (UFO). In Abbildung 5.1-2 (siehe Seite 111) sind noch einmal die zeitlichen Konzentrationsverläufe der auftretenden Substanzen beim Abbau von Phenol in % des eingesetzten Kohlenstoffs aufgeführt. Das jeweilige zeitliche Kohlenstoffdefizit in den Abbildungen 4.1.1-8 und 4.1.1-11 ist hier durch die "Konzentration" des UFO's, das sich nach Gleichung 5.1-1 ergibt, ausgedrückt.

$$[\text{UFO}] = 100 \% - [\text{identifizierte Substanzen}] \quad (5.1-1)$$

Zu den identifizierten Substanzen zählen die eben erwähnten Abbauprodukte des Phenols sowie das Phenol selbst.

Der mit Gleichung 5.1-1 ermittelte zeitliche Verlauf der UFO - Konzentration zeigt, daß das UFO mit einem Maximum von nahezu 70 % des eingesetzten Kohlenstoffs das Hauptzwischenprodukt beim Phenolabbau darstellt. Da es sich beim UFO, wie erwähnt, höchstwahrscheinlich um ein polyaromatisches System handelt, wird angenommen, daß es sich vorzugsweise aus Phenol selbst, aber auch aus Chinon bilden kann. Weiterhin wird angenommen, daß sein Abbau überwiegend direkt zu CO_2 , aber auch zum Teil über die Rückreaktion zum Chinon erfolgt. Abbildung 5.1-1 zeigt den mit UFO als Zwischenprodukt angenommenen Reaktionsverlauf für den Abbau von Phenol zu CO_2 . Neben den indizierten Geschwindigkeitskonstanten sind die stöchiometrischen Koeffizienten, d.h. die zu diesem Reaktionsschritt notwendige Anzahl von Elektronen beziehungsweise Co(III) - Ionen, angegeben.

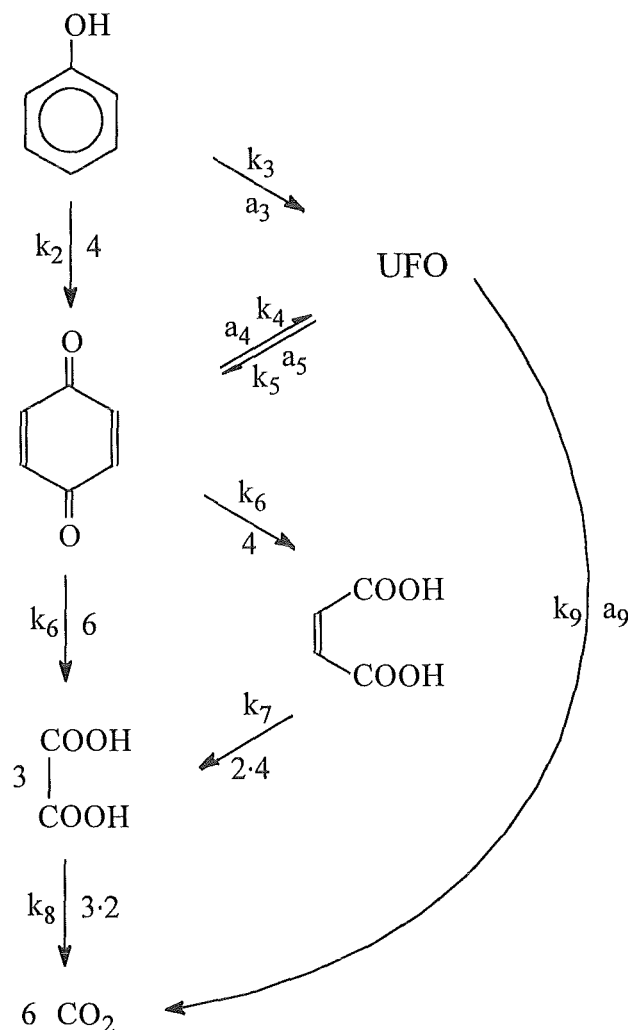
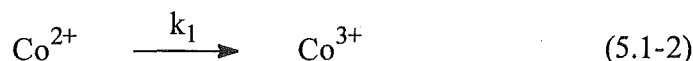


Abb. 5.1-1: Reaktionspfad für den Abbau von Phenol zur Durchführung kinetischer Betrachtungen

Das Hydrochinon ist im Reaktionsschema nicht aufgeführt worden, da es nur in sehr geringen Konzentrationen auftritt. Ein weiteres, wegen seiner Reaktivität quantitativ nicht faßbares Zwischenprodukt ist die Oxalsäure. Sie wird im Reaktionssystem jedoch deshalb berücksichtigt, weil sie auf zwei parallelen Reaktionspfaden gebildet wird.

Die elektrochemische Bildung von Co(III) wird vereinfacht mit Gleichung 5.1-2



in das Modell eingeführt. Dabei werden noch folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

1. H_2O und H^+ sind in großem Überschuß vorhanden. Ihre Konzentrationen werden daher als konstant betrachtet.
2. Die Reaktionsraten jedes Einzelschrittes sind der Konzentration des Co(III) proportional und damit 1. Ordnung bezüglich Co(III).
3. Zum Abbau des UFO's werden die Koeffizienten a_5 und a_9 eingeführt, die die zum Abbau eines UFO - Moleküls notwendigen Co(III) - Äquivalente repräsentieren. Diese Faktoren werden auf $a_5 = 10$ und $a_9 = 100$ gesetzt.
4. Zur Bildung des UFO's werden die Koeffizienten a_3 und a_4 eingeführt, die einerseits die Anzahl der Phenol - und Chinon - Monomere, aus denen ein UFO aufgebaut wird, und andererseits die zur Bildung eines UFO's notwendigen Co(III) - Äquivalente, repräsentieren. Beide Koeffizienten werden auf 20 gesetzt.
5. Bei Einsatz von 200 ml Elektrolyt (0,1 M CoSO_4) und einer angenommenen Ausbeute bezüglich der Co(III) - Bildung von 50 % werden maximal 10 mmol Co(III) in der Prozeßlösung elektrochemisch gebildet.

Besonders die Annahmen 2, 3 und 4 sind mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet, weil die eingeführten Koeffizienten nur eine grobe Abschätzung darstellen. Ebenfalls lediglich grob abgeschätzt werden kann die Anzahl der Monomereinheiten, aus denen ein UFO aufgebaut ist.

Im vorgeschlagenen Reaktionspfad bleibt sowohl die CO - Bildung, als auch die Fumarsäure unbeachtet. Beide Substanzen treten im Rahmen des Phenolabbaus in so geringen Konzentrationen auf, daß auf ihre Beschreibung (im Interesse einer Vereinfachung des kinetischen Modells) verzichtet wurde.

Mit den aufgeführten Annahmen läßt sich ein System von Differentialgleichungen zur kinetischen Betrachtung des Phenolabbaus aufstellen. Dabei wurden folgende Symbole für die Konzentrationen der jeweiligen Spezies verwendet.

| | |
|------------------|-----------------|
| Co ³⁺ | Co |
| Phenol | P |
| UFO | U |
| p - Benzochinon | Ch |
| Maleinsäure | M |
| Oxalsäure | X |
| CO ₂ | CO ₂ |

$$\begin{aligned}
 dCo / dt &= k_1 (Co_0 - Co) - 4 k_2 P Co - a_3 k_3 P Co \\
 &\quad - a_4 k_4 Ch Co - a_5 k_5 U Co - 10 k_6 Ch Co \\
 &\quad - 4 k_7 M Co - 2 k_8 X Co - a_9 k_9 U Co
 \end{aligned} \tag{5.1-3}$$

$$dP / dt = - k_2 P Co - k_3 P Co \tag{5.1-4}$$

$$dU / dt = k_3 P Co + k_4 Ch Co - k_5 U Co - k_9 U Co \tag{5.1-5}$$

$$dCh / dt = k_2 P Co + k_5 U Co - k_6 Ch Co - k_4 Ch Co \tag{5.1-6}$$

$$dM / dt = k_6 Ch Co - k_7 M Co \tag{5.1-7}$$

$$dX / dt = k_6 Ch Co + 2 k_7 M Co - k_8 X Co \tag{5.1-8}$$

$$dCO_2 / dt = 2 k_8 X Co + k_9 U Co \tag{5.1-9}$$

Als Startwerte der mit "VISCO II - Der Modulator" durchgeführten Integrationen dienen die eingesetzten Mengen an Phenol (200 mg = 2,125 mmol) und Co(II) ($Co_0 = 20$ mmol). Die Konzentrationen aller anderen betrachteten Substanzen sind zum Zeitpunkt $t = 0$ ebenfalls Null. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nun durch Variation so angepaßt, daß sich eine möglichst genaue Übereinstimmung zwischen den in Abbildung 5.1-2 gezeigten experimentell ermittelten mit den von "VISCO II" errechneten Konzentrationsverläufen ergibt. Naturgemäß läßt sich mit einem derartigen Verfahren keine hohe Genauigkeit erzielen. Zur Erhöhung der Genauigkeit könnte man beispielsweise eine Differenzfunktion zwischen experimentell ermittelten und berechneten Werten bilden und versuchen, diese zu minimieren. Da das gesamte Modell jedoch ohnehin durch die bereits erwähnten Annahmen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, wurde auf ein derartiges aufwendiges Verfahren verzichtet. Formal wird den Geschwindigkeitskonstanten k_2 bis k_9 die Dimension $l/(mol \cdot s)$ und k_1 die Dimension $1/s$ zugeordnet. Tabelle 5.1-1 zeigt die mit dem in Abbildung 5.1-1 aufgeführten Reaktionsmodell über "VISCO II" errechneten Geschwindigkeits-

konstanten für den Fall einer guten Übereinstimmung zwischen Rechnung und experimentellen Verlauf.

Tabelle 5.1-1: Geschwindigkeitskonstanten für den Phenolabbau

| Konstante k_i | Reaktion | Wert |
|-----------------|---------------------------------------------|------|
| k_1 | $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ | 0,16 |
| k_2 | $\text{P} \rightarrow \text{Ch}$ | 90 |
| k_3 | $\text{P} \rightarrow \text{UFO}$ | 230 |
| k_4 | $\text{Ch} \rightarrow \text{UFO}$ | 2 |
| k_5 | $\text{UFO} \rightarrow \text{Ch}$ | 1,6 |
| k_6 | $\text{Ch} \rightarrow \text{M}$ | 40 |
| k_7 | $\text{M} \rightarrow \text{X}$ | 23 |
| k_8 | $\text{X} \rightarrow \text{CO}_2$ | 1000 |
| k_9 | $\text{UFO} \rightarrow \text{CO}_2$ | 1 |

Die Rate der Co(III) - Bildung ist der für die gesamte Reaktionsfolge bestimmende Schritt. Das äußert sich bei der Modellierung in der starken Abhängigkeit aller Konzentrationsverläufe von k_1 , wobei weniger die Höhe der einzelnen Konzentrationsmaxima als vielmehr ihre zeitliche Lage davon bestimmt wird. Weiterhin zeigen sich bei der Modellierung Effekte, die schon visuell beim Experiment erkennbar waren oder im Rahmen kinetischer Abschätzungen der Experimente vermutet wurden:

1. Die Oxalsäure ist sehr reaktiv. Der Abbau ($k_8 = 1000$) erfolgt deutlich schneller als die Bildung ($k_6 = 40$, $k_7 = 23$).
2. Im Verlauf der Reaktionskette von Phenol über p - Benzochinon zu Malein - und Oxalsäure ist die Ringöffnung der langsamste Schritt ($k_6 = 40$ gegenüber $k_2 = 90$).
3. Die UFO - Bildung aus Phenol ist sehr schnell ($k_3 = 230$), während der Abbau zu CO_2 ($k_9 = 1$) deutlich langsamer stattfindet. Darin kommt die relativ hohe Stabilität des UFO's zum Ausdruck.

In Abbildung 5.1-3 ist der mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten ermittelte zeitliche Verlauf der Konzentrationen an Phenol, UFO, p - Benzochinon, Maleinsäure und CO_2 dargestellt und den experimentell ermittelten Konzentrationsverläufen in Abbildung 5.1-2 gegenübergestellt.

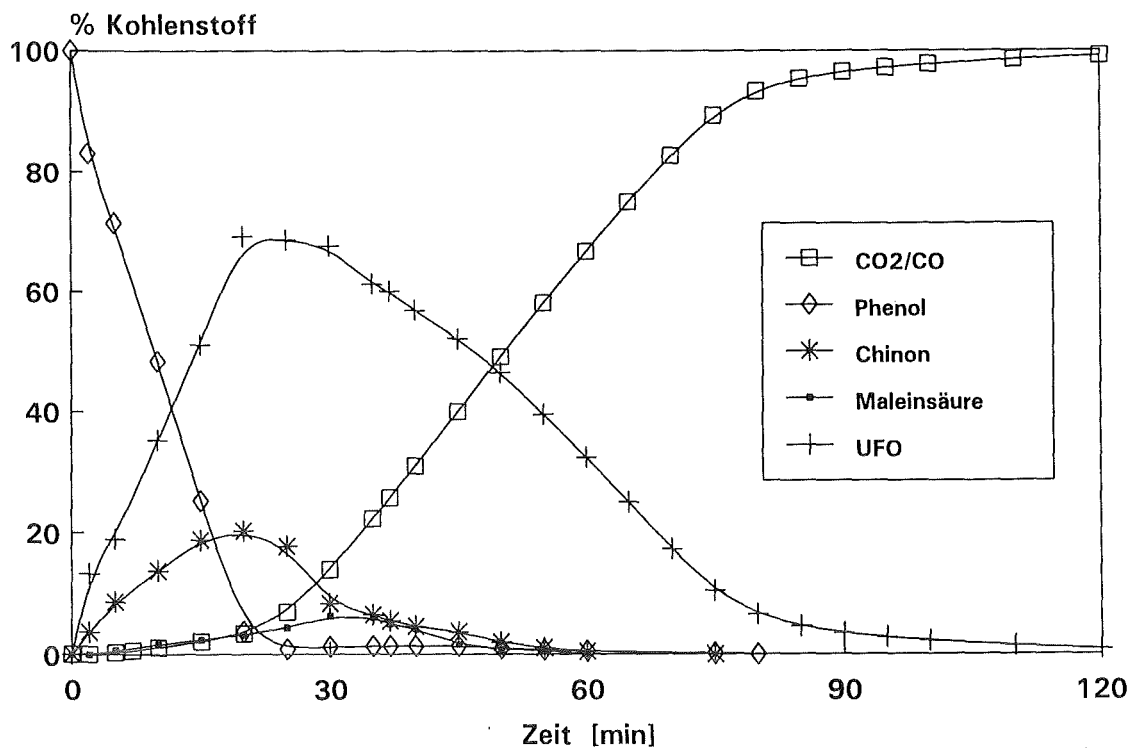


Abb 5.1-2: experimentell ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an Phenol, UFO, Chinon, Maleinsäure sowie CO₂ bei der Phenoloxidation

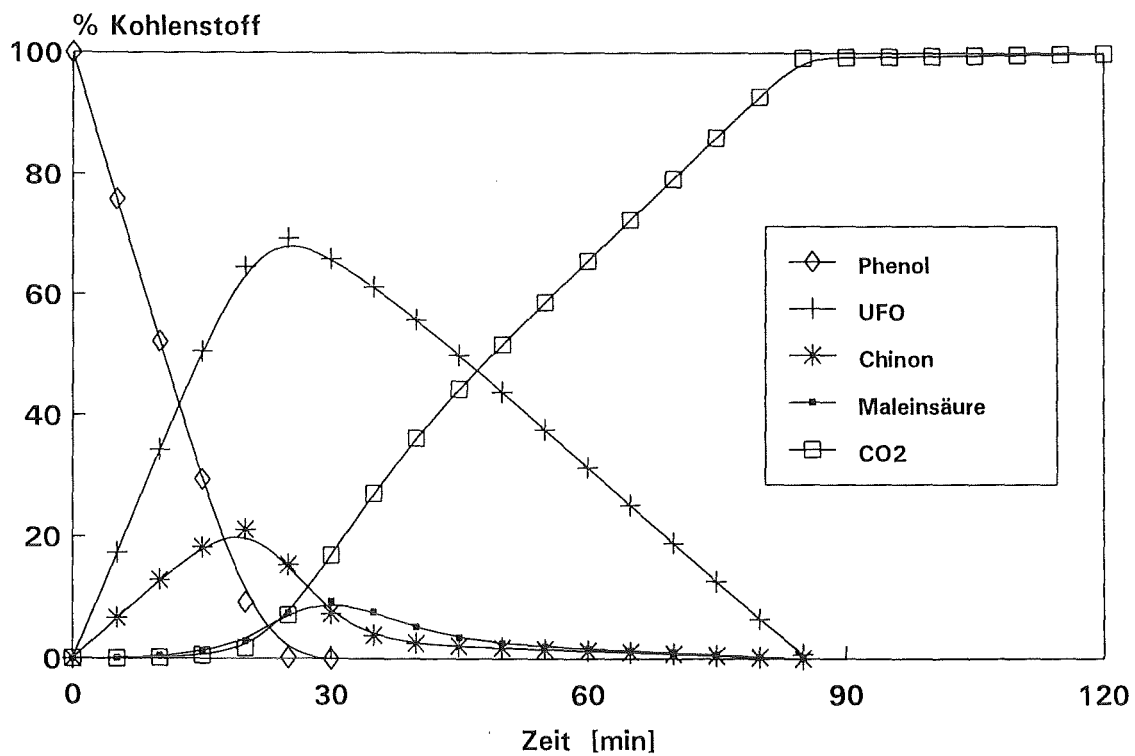


Abb. 5.1-3: rechnerisch ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an Phenol, UFO, Chinon, Maleinsäure sowie CO₂ bei der Phenoloxidation

Vergleicht man die errechneten zeitlichen Konzentrationsverläufe mit den experimentell ermittelten aus Abbildung 5.1-2, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Lage und Höhe der Maxima, sowie Bildung und in den meisten Fällen auch das Abklingverhalten lassen sich mit dem entwickelten Modell gut beschreiben. Lediglich transportkontrollierte Effekte, verursacht durch die schlechte Löslichkeit des UFO's, die sich in einem verlangsamten Abbauverhalten mit stärkerem "tailing" beim Experiment äußern, beschreibt das Modell naturgemäß nicht.

Eine erhebliche Diskrepanz ergibt sich auch für den zeitlichen Verlauf der Co(III) - Konzentration. Zwar kann auch bei der Simulation Modell ein starker Anstieg gefunden werden, er tritt jedoch nicht wie während des Experiments nach etwa 30 Minuten Reaktionszeit (siehe Abbildung 4.1.1-2), sondern nach etwa 80 Minuten auf.

5.2 Abbau von 2 - Chlorphenol

Wie bereits in Kapitel 4.1.2 gezeigt, hat 2 - Chlorphenol im Abbauverhalten eine starke Ähnlichkeit mit Phenol. Neben dem nahezu identischen Hauptreaktionspfad ist auch hier der braune Niederschlag (UFO) zu finden. In Abbildung 5.2-2 (siehe Seite 117) sind noch einmal die zeitlichen Konzentrationsverläufe von 2 - Chlorphenol, Chlor - p - benzochinon, Maleinsäure und der integrierte Verlauf der CO - und CO₂ - Konzentration beim Abbau von 2 - Chlorphenol in % des eingesetzten Kohlenstoffs aufgeführt. Ergänzt wird das Kohlenstoffdefizit dieser bereits in den Abbildungen 4.1.2-3 und 4.1.2-6 gezeigten Darstellung wiederum durch den zeitlichen Verlauf der "Konzentration" des UFO's, die nach Gleichung 5.1-1 aus der Differenz der identifizierten Substanzen zu 100 % angenommen wird.

Das Defizit in der Chlorbilanz wurde auf dem gleichen Weg ausgeglichen. Dazu werden die beim Abbau von 2 - Chlorphenol auftretenden und in Kapitel 4.1.2 identifizierten chlorhaltigen Spezies aufsummiert und wieder die Differenz zu 100 % gebildet. Abbildung 5.2-4 (siehe Seite 118) zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen an Chlorid, Chlorat und Perchlorat, sowie von 2 - Chlorphenol, Chlorchinon und UFO.

Man erkennt in den Abbildungen 5.2-2 und 5.2-4, daß das UFO sowohl bezüglich des Kohlenstoff, als auch bezüglich des Chlors das dominierende Zwischenprodukt beim Abbau von 2 - Chlorphenol darstellt. Mit einem Maximum von 70 % des eingesetzten Kohlenstoffs bei 30 Minuten Reaktionszeit zeigt es große Ähnlichkeit zum Phenolabbau. Auch bei der Berechnung der UFO - Konzentration über die Chlorspezies zeigt sich ein erstes Maximum von 70 % des eingesetzten Chlors bei 30 Minuten Reaktionszeit. Das zweite Maximum von 80 % des eingesetzten Chlors tritt etwa nach

50 Minuten Reaktionszeit auf. Berücksichtigt man die schon in Kapitel 4.1.2 diskutierte um etwa 10 % des Gesamtchlors zu geringe Wiederfindungsquote, erhält man über die Chlorbilanz einen sehr ähnlichen Verlauf für die UFO - Konzentration wie über die Kohlenstoffbilanz. In jedem Fall ist jedoch das UFO so stark vertreten, daß es, wie schon beim Phenolabbau, auch beim Abbau von 2 - Chlorphenol im Rahmen kinetischer Betrachtungen Berücksichtigung finden muß. Seine Einbindung in den Reaktionspfad erfolgt beim 2 - Chlorphenol analog zum Phenol und ist in Abbildung 5.2-1 gezeigt. Auch hier wird das intermediär entstehende Chlorhydrochinon nicht betrachtet, da seine Abbaugeschwindigkeit offenbar sehr groß ist.

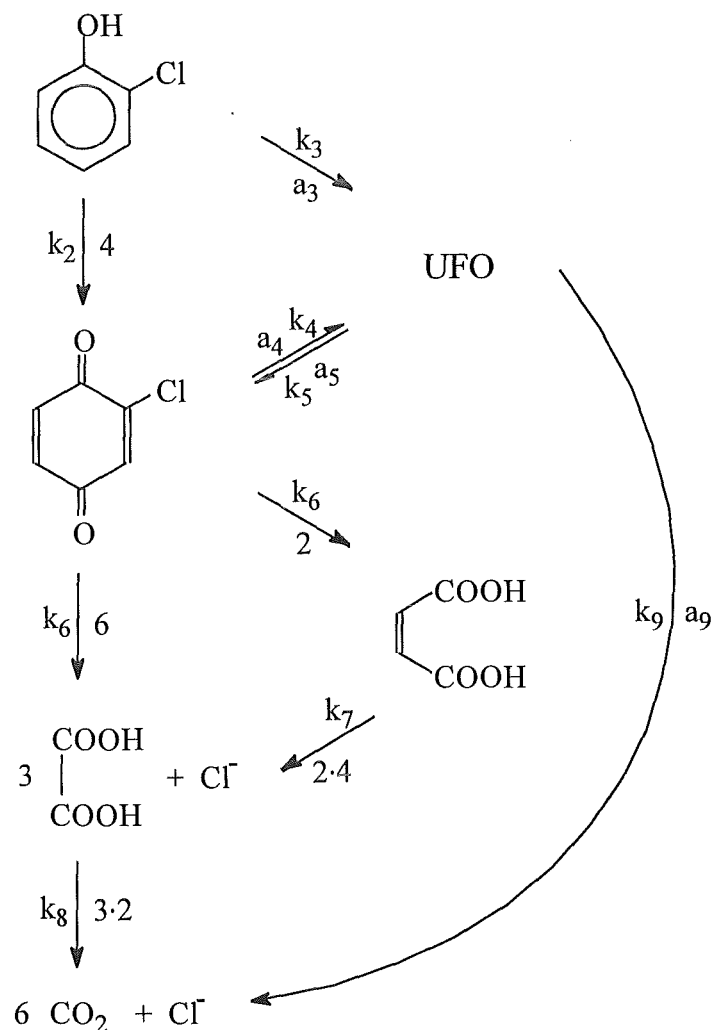
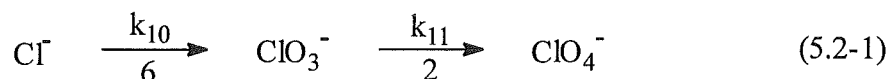


Abb. 5.2-1: Reaktionspfad für den Abbau von 2 - Chlorphenol zur Durchführung kinetischer Betrachtungen

Zusätzlich muß beim Abbau von 2 - Chlorphenol die Oxidation des Chlorids nach Gleichung 5.2-1 berücksichtigt werden.



Mit diesen Reaktionsgleichungen kann mit den in Kapitel 5.1 erwähnten Annahmen der entsprechende Satz von Differentialgleichungen des seriell/parallel - verknüpften Abbaus von 2 - Chlorphenol aufgestellt werden. Dabei werden folgende Symbole für die Konzentration der jeweiligen Substanz verwendet.

| | |
|-----------------|-----------------|
| Co(III) | Co |
| 2 - Chlorphenol | Cp |
| UFO | U |
| Chlorchinon | Ch |
| Maleinsäure | M |
| Oxalsäure | X |
| CO ₂ | CO ₂ |
| Chlorid | Cl |
| Chlorat | Ca |
| Perchlorat | Pc |

Unter Verwendung dieser Symbole wird das Reaktionssystem mit den Differentialgleichungen 5.2-2 bis 5.2-11 beschrieben.

$$\begin{aligned} d\text{Co} / dt &= k_1 (\text{Co}_0 - \text{Co}) - 4 k_2 \text{Cp Co} - a_3 k_3 \text{Cp Co} \\ &\quad - a_4 k_4 \text{Ch Co} - a_5 k_5 \text{U Co} - 8 k_6 \text{Ch Co} \\ &\quad - 4 k_7 \text{M Co} - 2 k_8 \text{X Co} - a_9 k_9 \text{U Co} \\ &\quad - 6 k_{10} \text{Cl Co} - 2 k_{11} \text{CA Co} \end{aligned} \quad (5.2-2)$$

$$d\text{Cp} / dt = - k_2 \text{Cp Co} - k_3 \text{Cp Co} \quad (5.2-3)$$

$$d\text{U} / dt = k_3 \text{Cp Co} + k_4 \text{Ch Co} - k_5 \text{U Co} - k_9 \text{U Co} \quad (5.2-4)$$

$$d\text{Ch} / dt = k_2 \text{Cp Co} + k_5 \text{U Co} - k_6 \text{Ch Co} - k_4 \text{Ch Co} \quad (5.2-5)$$

$$dM / dt = k_6 Ch Co - k_7 M Co \quad (5.2-6)$$

$$dX / dt = k_6 Ch Co + 2 k_7 M Co - k_8 X Co \quad (5.2-7)$$

$$dCO_2 / dt = 2 k_8 X Co + k_9 U Co \quad (5.2-8)$$

$$dCl / dt = k_6 Ch Co + k_9 U Co - k_{10} Cl Co \quad (5.2-9)$$

$$dCa / dt = k_{10} Cl Co - k_{11} Ca Co \quad (5.2-10)$$

$$dPc / dt = k_{11} Ca Co \quad (5.2-11)$$

Die Gleichungen 5.2-3 bis 5.2-8 sind mit den jeweils entsprechenden Gleichungen beim Phenolabbau (Gleichungen 5.1-4 bis 5.1-9) identisch. Die Gleichungen 5.2-2 und 5.2.9 bis 5.2.11 beschreiben die Raten zur Dechlorierung und zur Oxidation des Chlorids.

Als Startwerte der ebenfalls mit "VISCO II - Der Modlator" durchgeführten Integrationen dienen wiederum die eingesetzten Mengen an 2 - Chlorphenol (300 mg = 2,334 mmol) und Co(II) ($Co_0 = 20$ mmol). Desweiteren wurden die schon beim Phenolabbau angepaßten Geschwindigkeitskonstanten als Startwerte eingesetzt. Für k_{10} und k_{11} wurden willkürliche Anfangswerte angenommen. Wie schon beim Phenol beschrieben, wurden nun durch Anpassung an die experimentell ermittelten Reaktionsverläufe die Geschwindigkeitskonstanten so variiert, bis Übereinstimmung erzielt wurde. Tabelle 5.2-1 zeigt die mittels Modellierung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (Dimension: $l/(mol \cdot s)$ (k_2 bis k_{11}) bzw. $1/s$ (k_1)) für den Fall einer guten Übereinstimmung zwischen Rechnung und experimentellem Resultat.

Tabelle 5.2-1: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von 2 - Chlorphenol

| Konstante | Reaktion | Wert |
|-----------|-------------------------------|------|
| k_1 | $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ | 0,16 |
| k_2 | $Cp \rightarrow Ch$ | 85 |
| k_3 | $Cp \rightarrow UFO$ | 150 |
| k_4 | $Ch \rightarrow UFO$ | 20 |
| k_5 | $UFO \rightarrow Ch$ | 2 |
| k_6 | $Ch \rightarrow M$ | 30 |
| k_7 | $M \rightarrow X$ | 120 |
| k_8 | $X \rightarrow CO_2$ | 5000 |
| k_9 | $UFO \rightarrow CO_2$ | 0,6 |
| k_{10} | $Cl \rightarrow Ca$ | 5 |
| k_{11} | $Ca \rightarrow Pc$ | 0,8 |

Wie Tabelle 5.2.1 zeigt, entsprechen die Geschwindigkeitskonstanten beim Abbau von 2 - Chlorphenol in ihrer Größenordnung denjenigen beim Abbau von Phenol, wobei auch hier die Abbauraten der sich am stärksten akkumulierenden Zwischenprodukte die niedrigsten Werte annehmen, wie es sich für Chlorchinon (Bildung: 85 (k_2), Abbau: 30 (k_6)) und auch beim UFO zeigt. Unter den Modellannahmen erfolgt die Bildung des UFO's aus 2 - Chlorphenol ($k_3 = 150$) und Chlorchinon ($k_4 = 20$) sehr schnell, während sein Abbau zu Chlorchinon ($k_2 = 2$) und CO_2 ($k_9 = 0,6$) deutlich langsamer verläuft. Aus dem Verhältnis der beiden UFO - Bildungsrate lässt sich vermuten, daß das UFO zum größeren Teil aus phenolischen Bestandteilen aufgebaut ist und nur zu geringeren Teilen aus Chlorchinon erzeugt wird. Die Abbaurate des UFO's zu CO_2 ist beim 2 - Chlorphenol mit 0,6 etwas niedriger als beim Phenol ($k_9 = 1$), worin die durch das Chlor gesteigerte Stabilität des UFO's zum Ausdruck kommt.

In Abbildung 5.2-3 ist der mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten ermittelte zeitliche Verlauf der Konzentrationen an 2 - Chlorphenol, UFO, Chlorchinon, Maleinsäure und CO_2 dargestellt. Abbildung 5.2-3 zeigt wiederum gute Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.2-2 gezeigten experimentellen Daten. Lediglich das Abklingverhalten der UFO - Konzentration und damit der spätere Teil der CO_2 - Bildung zeigt wieder, wie schon beim Phenolabbau, einen leichten Unterschied zu den experimentell bestimmten Konzentrationsverläufen.

Abbildung 5.2-5 zeigt den mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten ermittelten zeitlichen Verlauf der Konzentrationen an 2 - Chlorphenol, UFO, Chlorchinon, Chlorid, Chlorat und Perchlorat. Auch hier wird die zeitliche Abfolge der auftretenden Chlorspezies und die Höhe ihrer Maxima durch das Modell in guter Übereinstimmung zu den in Abbildung 5.2-4 gezeigten experimentellen Daten beschrieben. Die zeitliche Lage von Chlorat und Perchlorat wird jedoch nur unbefriedigend wiedergegeben. Wahrscheinlich ist die Ursache hier in den vereinfachenden Annahmen des Modells zu suchen

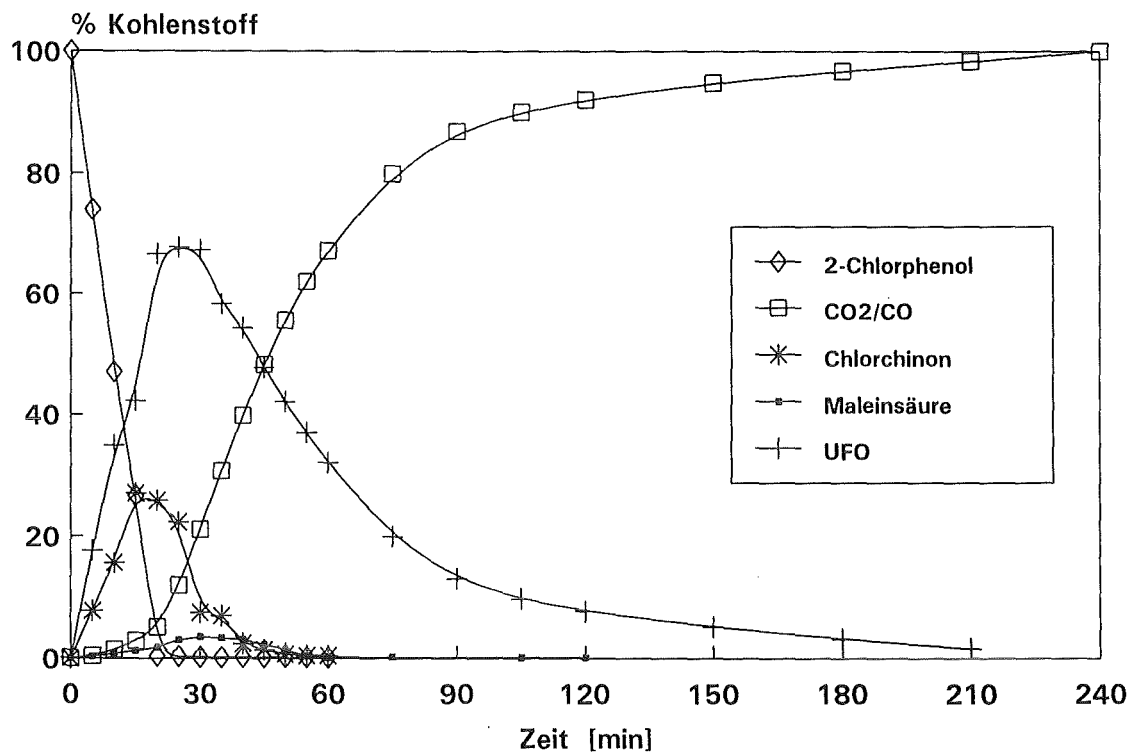


Abb 5.2-2: experimentell ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an 2 - Chlorphenol, UFO, Chlorchinon, Maleinsäure sowie CO₂

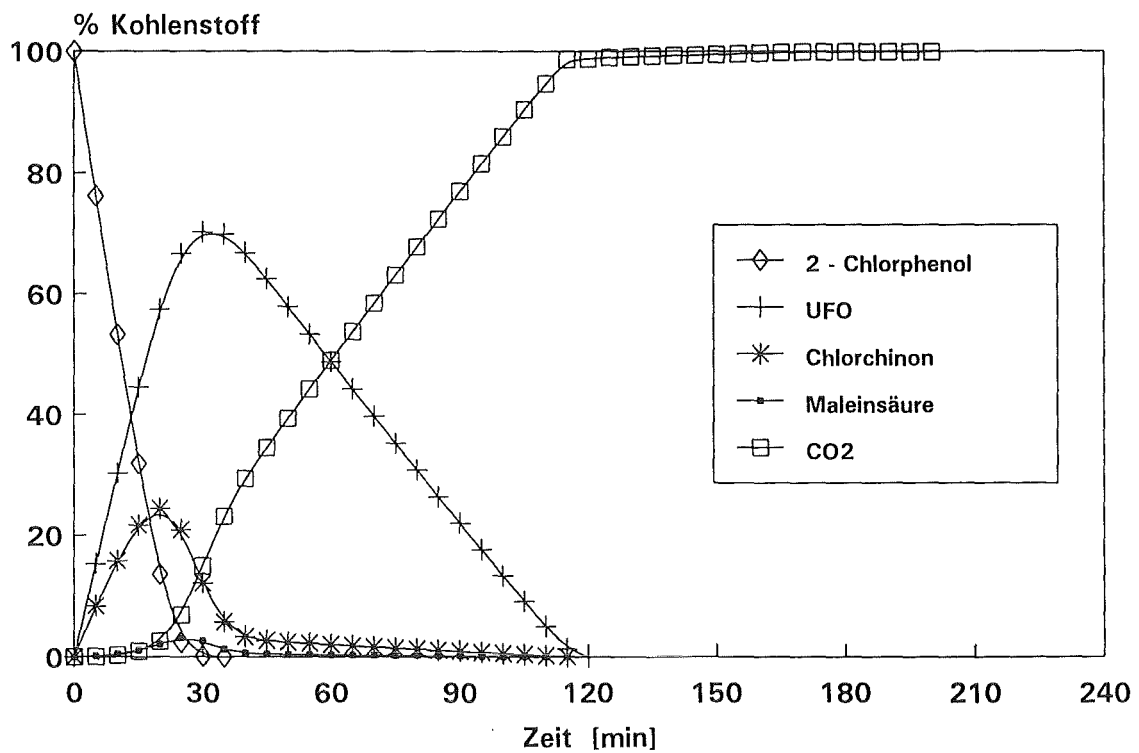


Abb. 5.2-3: rechnerisch ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an 2 - Chlorphenol, UFO, Chlorchinon, Maleinsäure sowie CO₂

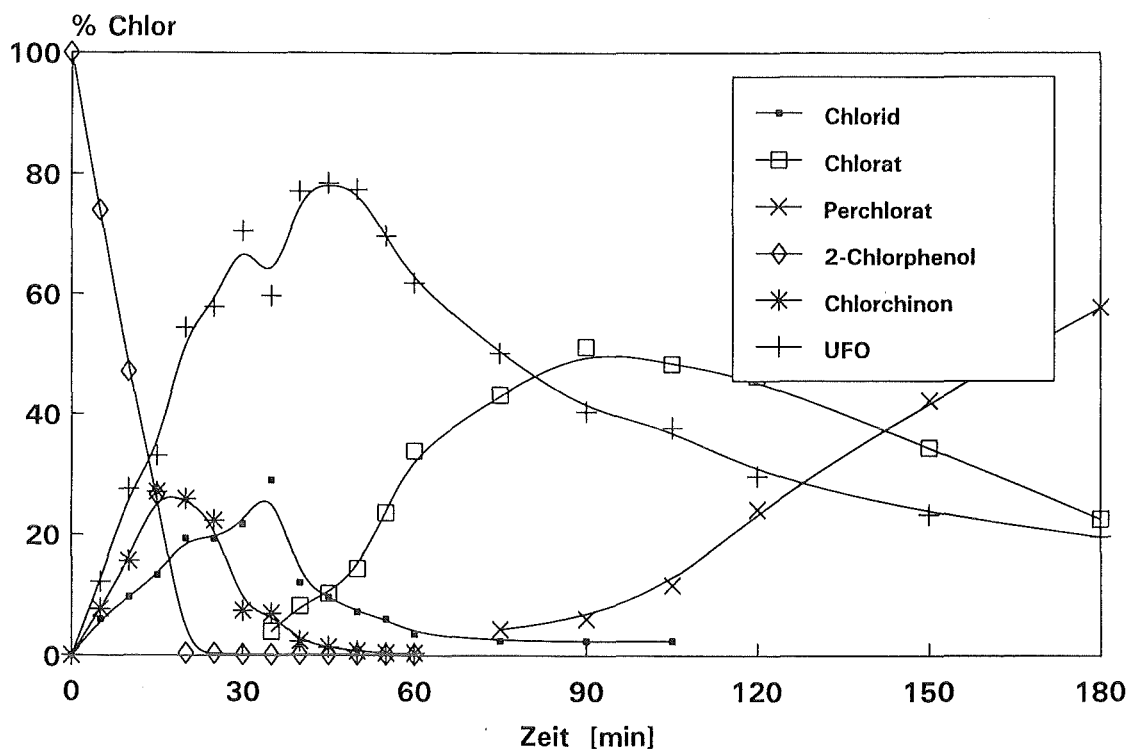


Abb 5.2-4: experimentell ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an 2 - Chlorphenol, UFO, Chlorchinon, Chlorid, Chlorat und Perchlorat

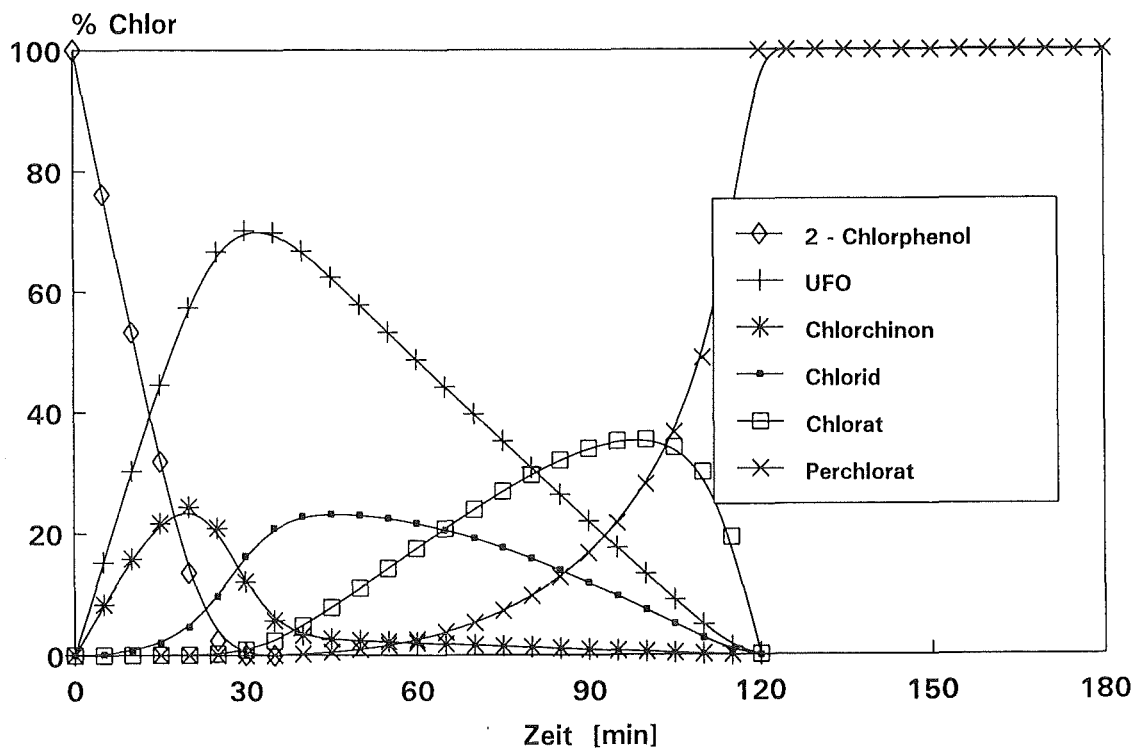


Abb. 5.2-5: rechnerisch ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an 2 - Chlorphenol, UFO, Chlorchinon, Chlorid, Chlorat und Perchlorat

5.3 Abbau von 4 - Chlorphenol

Für die zum Abbau von 4 - Chlorphenol durchgeführten kinetischen Betrachtungen wird als Basis der in Kapitel 4.1.3 diskutierte Reaktionspfad verwendet (Abbildung 4.1.3-4). Wie schon beim Phenol und 2 - Chlorphenol muß auch hier der entstehende braune Niederschlag im Reaktionspfad berücksichtigt werden. In Abbildung 5.3-2 (siehe Seite 123) sind noch einmal die zeitlichen Konzentrationsverläufe von 4 - Chlorphenol, p - Benzochinon, Maleinsäure und die Summe aus CO und CO₂ in % des eingesetzten Kohlenstoffs dargestellt. Ergänzt wird diese Abbildung durch den mit Gleichung 5.1-1 berechneten zeitlichen Verlauf der UFO - Konzentration.

Wie auch schon beim Abbau von 2 - Chlorphenol wird der zeitliche Verlauf der UFO - Konzentration auch über die Chlorbilanz kalkuliert. Abbildung 5.3-4 (siehe Seite 124) zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen an Chlorid, Chlorat, Perchlorat, sowie 4 - Chlorphenol und des UFO's beim Abbau von 4 - Chlorphenol.

Sowohl in Abbildung 5.3-2 mit einem Maximum der UFO - Konzentration von 90 % des eingesetzten Kohlenstoffs bei etwa 20 Minuten Reaktionszeit, als auch in Abbildung 5.3-4 mit einem im UFO enthaltenen maximalen Chloranteil von etwa 80 % des eingesetzten Chlors bei der gleichen Reaktionszeit, zeigt sich die zentrale Stellung des UFO's beim Abbau von 4 - Chlorphenol. Das bestätigt das in Kapitel 4.1.3 bereits erwähnte visuell stärkere Auftreten des braunen Niederschlags im Vergleich zum Abbau von Phenol und 2 - Chlorphenol. 70 % des eingesetzten Kohlenstoffs als UFO beim Abbau von Phenol und 2 - Chlorphenol stehen 90 % beim Abbau von 4 - Chlorphenol gegenüber.

Das Reaktionsmodell zum Abbau von 4 - Chlorphenol ist mit einer Ausnahme mit dem Abbau von 2 - Chlorphenol identisch. Die Dechlorierung wird parallel zur Benzochinonbildung angenommen (Abbildung 5.3-1).

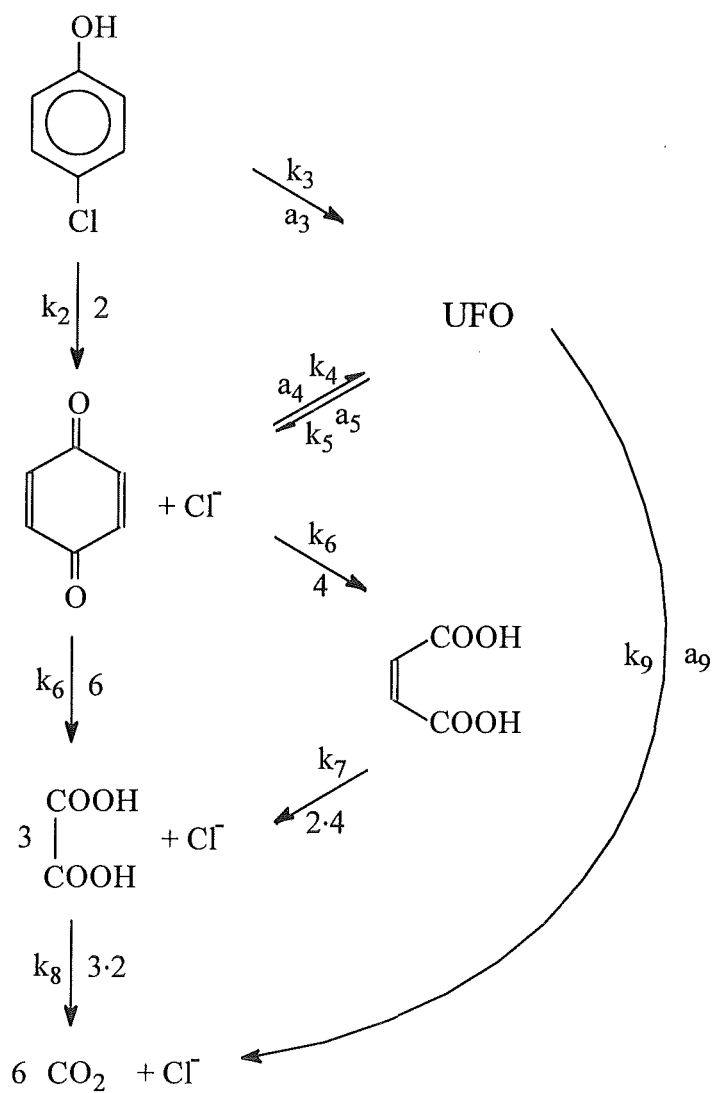


Abb. 5.3-1: Reaktionspfad für den Abbau von 4 - Chlorphenol zur Durchführung kinetischer Betrachtungen

Unter Verwendung der aufgelisteten Symbole für die Konzentrationen der jeweiligen Substanzen werden die Differentialgleichungen 5.3-1 bis 5.3-10 benutzt.

| | |
|-----------------|-----------------|
| Co(III) | Co |
| 4 - Chlorphenol | Cp |
| UFO | U |
| p - Benzochinon | Ch |
| Maleinsäure | M |
| Oxalsäure | X |
| CO ₂ | CO ₂ |
| Chlorid | Cl |
| Chlorat | Ca |
| Perchlorat | Pc |

$$\begin{aligned}
 dCo / dt &= k_1 (Co_0 - Co) - 2 k_2 Cp Co - a_3 k_3 Cp Co \\
 &\quad - a_4 k_4 Ch Co - a_5 k_5 U Co - 10 k_6 Ch Co \\
 &\quad - 4 k_7 M Co - 2 k_8 X Co - a_9 k_9 U Co \\
 &\quad - 6 k_{10} Cl Co - 2 k_{11} CA Co \qquad (5.3-1)
 \end{aligned}$$

$$dCp / dt = - k_2 Cp Co - k_3 Cp Co \qquad (5.3-2)$$

$$dU / dt = k_3 Cp Co + k_4 Ch Co - k_5 U Co - k_9 U Co \qquad (5.3-3)$$

$$dCh / dt = k_2 Cp Co + k_5 U Co - k_6 Ch Co - k_4 Ch Co \qquad (5.3-4)$$

$$dM / dt = k_6 Ch Co - k_7 M Co \qquad (5.3-5)$$

$$dX / dt = k_6 Ch Co + 2 k_7 M Co - k_8 X Co \qquad (5.3-6)$$

$$dCO_2 / dt = 2 k_8 X Co + k_9 U Co \qquad (5.3-7)$$

$$dCl / dt = k_2 Cp Co + k_9 U Co - k_{10} Cl Co \qquad (5.3-8)$$

$$dCa / dt = k_{10} Cl Co - k_{11} Ca Co \qquad (5.3-9)$$

$$dPc / dt = k_{11} Ca Co \qquad (5.3-10)$$

Alle Gleichungen sind mit den jeweils entsprechenden Gleichungen beim Abbau von 2 - Chlorphenol identisch. Lediglich in Gleichung 5.3-10 findet im ersten Term der vom 2 - Chlorphenol verschiedene Zeitpunkt der Chlorabspaltung seine Berücksichtigung.

Als Startwerte für die Integrationen dienen wiederum die eingesetzten Mengen von 4 - Chlorphenol (300 mg = 2,334 mmol) und Co(II) ($C_{Co} = 20$ mmol). Tabelle 5.2-1 zeigt die mittels Modellierung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (Dimension: $l/(mol \cdot s)$) (k_2 bis k_{11}) bzw. $1/s$ (k_1) für den Fall einer guten Übereinstimmung zwischen Rechnung und experimentellem Resultat.

Tabelle 5.2-1: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von 4 - Chlorphenol

| Konstante k_i | Reaktion | Wert |
|-----------------|-------------------------------|--------|
| k_1 | $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ | 0,35 |
| k_2 | $C_p \rightarrow C_h$ | 200 |
| k_3 | $C_p \rightarrow UFO$ | 500 |
| k_4 | $C_h \rightarrow UFO$ | 130 |
| k_5 | $UFO \rightarrow C_h$ | 0 |
| k_6 | $C_h \rightarrow M$ | 70 |
| k_7 | $M \rightarrow X$ | 100 |
| k_8 | $X \rightarrow CO_2$ | 5000 |
| k_9 | $UFO \rightarrow CO_2$ | 0,003 |
| k_{10} | $Cl \rightarrow Ca$ | 0,01 |
| k_{11} | $Ca \rightarrow Pc$ | 0,0022 |

Die meisten errechneten Geschwindigkeitskonstanten haben zumindest gleiche Größenordnung wie beim Abbau der anderen Modellsubstanzen, wobei auch hier die Bildungsrate der akkumulierenden Zwischenprodukte, wie Chinon und das UFO, größer sind als die jeweils zugehörigen Abbauraten. Ein wesentlicher Unterschied zum Abbau von Phenol und 2 - Chlorphenol zeigt sich bei den sich auf das UFO beziehenden Geschwindigkeitskonstanten. Hier ist zwar auch die Bildung ($k_3 = 500$) wesentlich schneller als der Abbau ($k_9 = 0,003$), der Abbau ist jedoch um den Faktor 300 beziehungsweise 200 langsamer als bei Phenol und 2 - Chlorphenol. Der angenommene Pfad der Rückreaktion des bereits gebildeten UFO's zu Chinon wird in der Modellrechnung nicht bestätigt. Dieses Ergebnis unterstützt die bei den Experimenten zum Abbau von 4 - Chlorphenol beobachtete, deutlich gesteigerte Stabilität des UFO's. In Abbildung 5.3-3 ist der mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten ermittelte zeitliche Verlauf der Konzentrationen an 4 - Chlorphenol, UFO, Chinon, Maleinsäure und CO_2 dargestellt.

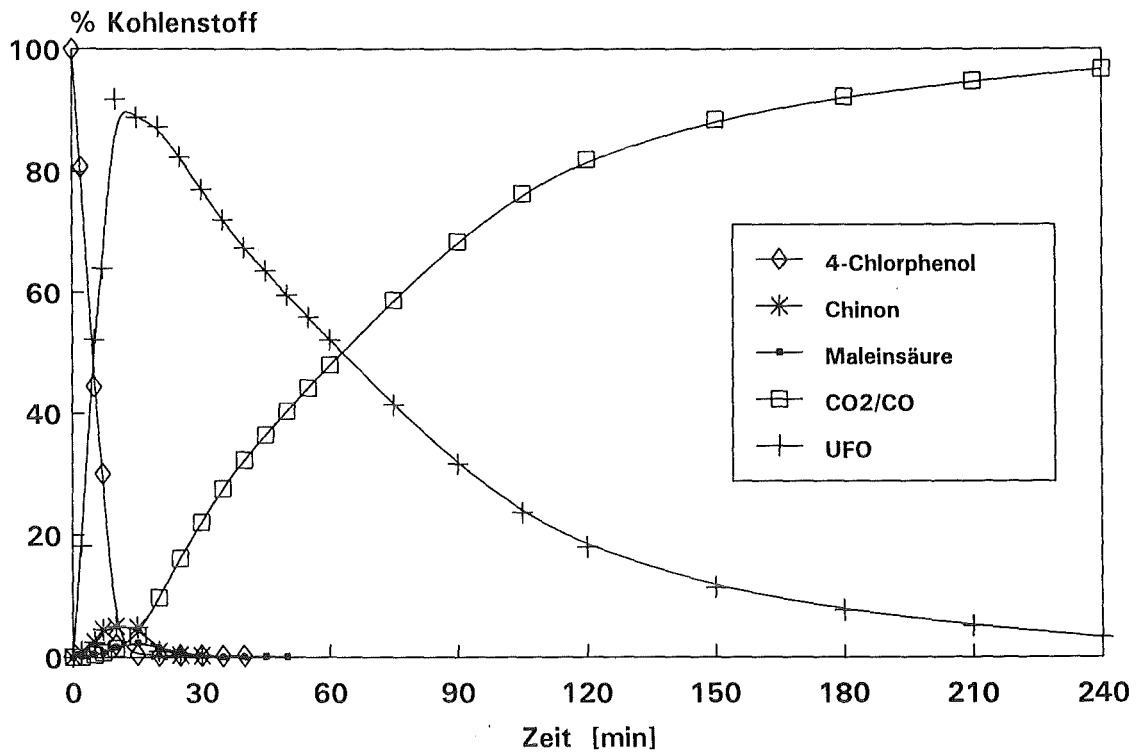


Abb 5.3-2: experimentell ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an 4 - Chlorphenol, UFO, Chinon, Maleinsäure sowie CO₂

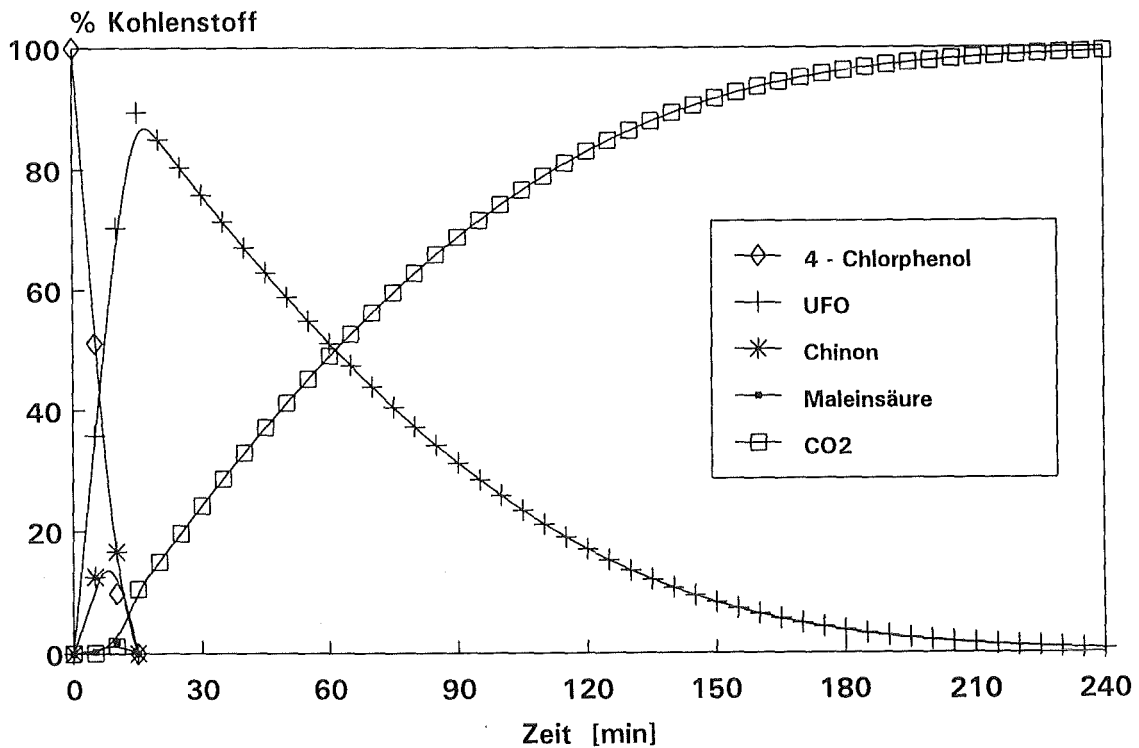


Abb. 5.3-3: rechnerisch ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an 4 - Chlorphenol, UFO, Chinon, Maleinsäure sowie CO₂

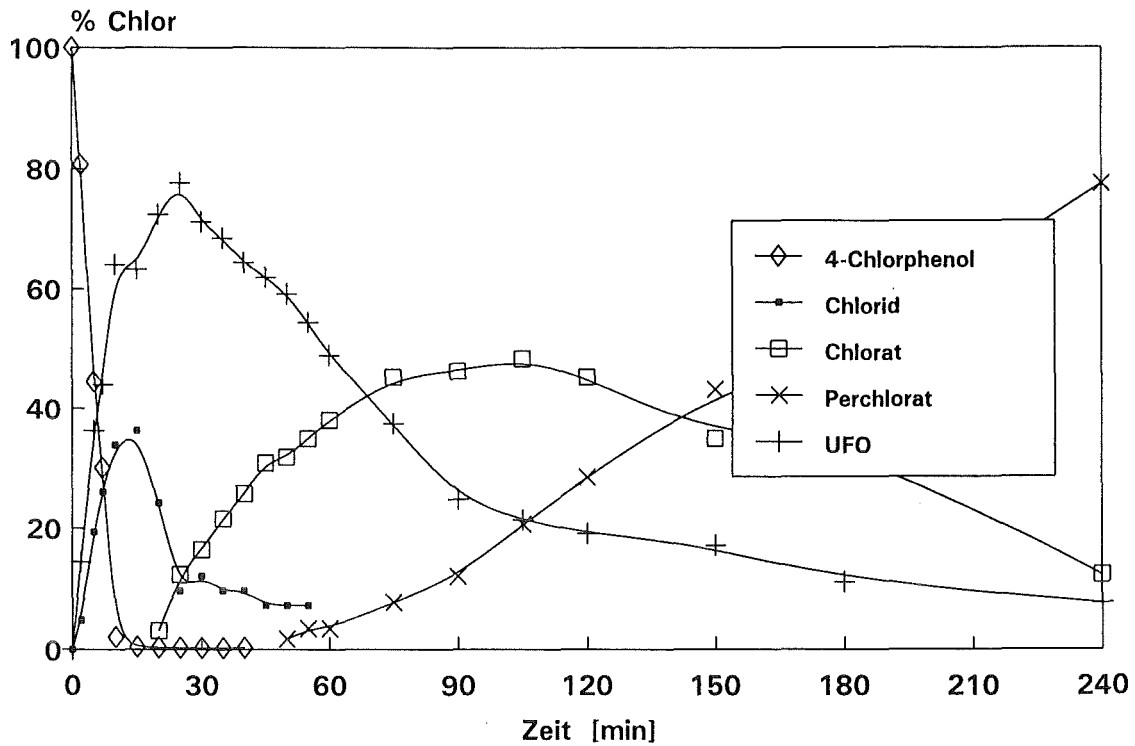


Abb 5.3-4: experimentell ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an 4 - Chlorphenol, UFO, Chlorid, Chlorat und Perchlorat

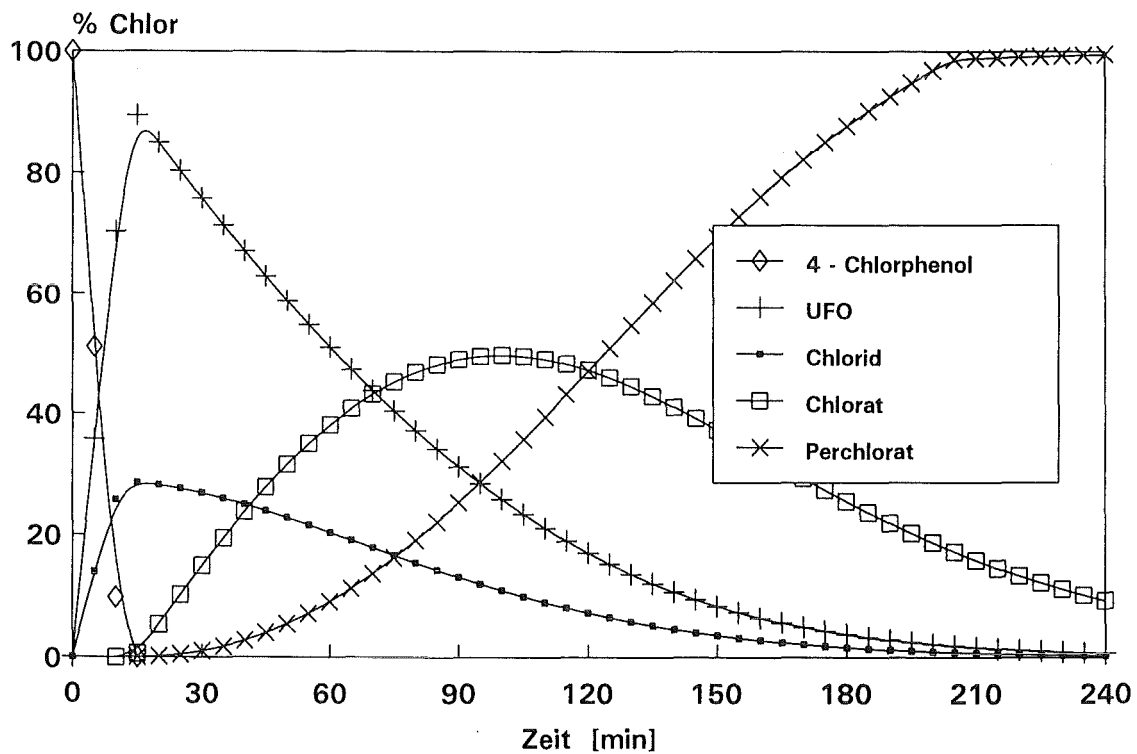


Abb. 5.3-5: rechnerisch ermittelter zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an 4 - Chlorphenol, UFO, Chlorid, Chlorat und Perchlorat

Abbildung 5.3-3 zeigt wieder eine befriedigende Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.3-2 gezeigten experimentellen Daten, wobei diesmal jedoch das in geringen Konzentrationen auftretende Chinon und die Maleinsäure etwas überrepräsentiert sind. Mit wesentlich besserer Übereinstimmung als beim Phenol und 2-Chlorphenol kann das Abbauverhalten des UFO's und damit auch die CO_2 -Bildung beschrieben werden. Dies steht sicherlich auch im Zusammenhang mit einer besseren Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Co(III) - Konzentration beim Abbau von 4 - Chlorphenol. Einem experimentell beobachteten Anstieg der Co(III) - Konzentration nach etwa 10 bis 15 Minuten Reaktionszeit (siehe Abbildung 4.1.3-1) steht eine Erhöhung der Co(III) - Konzentration bei den mittels Modell errechneten Daten bei etwa 5 bis 10 Minuten Reaktionszeit gegenüber. Dadurch lassen sich auch die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen der einzelnen Chlorspezies, besonders Chlorat und Perchlorat, besser beschreiben als beim Abbau von 2 - Chlorphenol.

Abbildung 5.3-5 zeigt den mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten ermittelten zeitlichen Verlauf der Konzentrationen an 4 - Chlorphenol, UFO, Chlorid, Chlorat und Perchlorat. Auch wenn die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von Chlorid zu Chlorat für 2 - und 4 - Chlorphenol (2 - Chlorphenol: 5; 4 - Chlorphenol: 0,1) und Chlorat zu Perchlorat (2 - Chlorphenol: 0,8; 4 - Chlorphenol: 0,0022) stark unterschiedliche Werte aufweisen, liegen die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der Chlorid - und der Chloratoxidation bei den einzelnen Modellsubstanzen in der gleichen Größenordnung (2 - Chlorphenol: 6,25; 4 - Chlorphenol: 4,5).

Die in diesem Kapitel dargestellte mathematische Modellierung zeigt, daß trotz sehr vereinfachender Annahmen die experimentellen Ergebnisse ausreichend gut beschrieben werden können und damit eine nützliche Unterstützung für die Reaktorauslegung darstellen.

6. Bewertung und Ausblick

In dieser abschließenden Diskussion der Ergebnisse soll noch einmal auf einen Vergleich zwischen den verschiedenen Modellsubstanzen eingegangen werden. Dabei geht es nicht um einen Vergleich zwischen den verschiedenen Reaktionsmechanismen, da diese in den Kapiteln 4.1 und 5 eingehend behandelt wurden. Vielmehr sollen hier noch einmal Reaktivitäten und damit die Abbaubarkeit verschiedener Substanzen mittels indirekter Elektrooxidation mit dem Co(III)/Co(II) - Redoxpaar als Mediator insbesondere in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad im Hinblick auf eine verfahrenstechnische Anwendung diskutiert werden.

Wie in den Kapiteln 4.1 und 5 zu sehen war, wird Phenol wesentlich schneller abgebaut als 2 - und 4 - Chlorphenol. Das gebundene Chlor scheint also einen Einfluß auf die Reaktivität der einzelnen Substanzen zu haben. Eine Bestätigung dieses Befundes findet man in den in Tabelle 6-1 aufgezeigten Durchsätzen an Phenol, 2 - und 4 - Chlorphenol in mmol/h bei Experimenten in der kontinuierlichen Apparatur.

Tabelle 6-1: Durchsätze der verschiedenen Modellsubstanzen

| Substanz | Versuchsdauer | Menge | Durchsatz |
|-----------------|---------------|-------|-----------|
| | [min] | [g] | [mmol/h] |
| Phenol | 330 | 6,7 | 13,0 |
| | 405 | 8,4 | 13,2 |
| 2 - Chlorphenol | 375 | 4,2 | 5,2 |
| | 440 | 4,6 | 4,9 |
| 4 - Chlorphenol | 430 | 4,3 | 4,7 |
| | 390 | 4,4 | 5,3 |

Dabei wurde, wie bei den Experimenten zur Bilanzierung beschrieben, bei einem Strom von 20 A und einer Temperatur von 50 °C in der kontinuierlichen Apparatur die jeweilige Substanz über mehrere Stunden potentialgesteuert zudosiert. Selbst unter Berücksichtigung der Chloroxidation beim 2 - und 4 - Chlorphenol zeigt sich, daß die doppelte Menge an Phenol gegenüber 2 - und 4 - Chlorphenol durchgesetzt werden kann und damit die Reaktivität des Phenols deutlich höher als die der verschiedenen Chlorphenole ist. Bestätigung findet man in den Stromausbeuten, die in Tabelle 6-2 dargestellt sind.

Tabelle 6-2: Stromausbeuten beim Abbau verschiedener Modellsubstanzen

| Substanz | Stromausbeute [%] | | |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------|
| | Substanzabbau | Sauerstoffbildung | Summe |
| Phenol | 55,3 | 38,3 | 93,6 |
| | 55,9 | - | - |
| 2 - Chlorphenol | 32,9 | 66,5 | 99,4 |
| | 26,2 | 73,8 | 100,0 |
| 4 - Chlorphenol | 30,4 | 71,4 | 101,8 |
| | 30,2 | 76,1 | 106,8 |

Tabelle 6-2 zeigt für die gleichen Experimente, die in Tabelle 6-1 aufgeführt wurden, die Stromausbeuten bezüglich des Abbaus der jeweiligen Substanz und der Sauerstoffbildung. Auch hier erkennt man eine deutlich schlechtere Reaktivität der beiden Chlorphenole gegenüber Phenol. Stromausbeuten von etwa 30 % bezüglich des Substanzabbaus beim 2 - und 4 - Chlorphenol stehen Stromausbeuten von etwa 55 % beim Phenol gegenüber. In beiden Fällen sind die Stromausbeuten keineswegs optimiert. Wie in Kapitel 4.2.1 zu sehen war, lassen sich durch Optimierung der Phenoloxidation Stromausbeuten von etwa 75 % realisieren. Die nicht optimierten Stromausbeuten bei Standard - Reaktionsbedingungen wurden nur deswegen gewählt, um einen besseren Vergleich mit 2 - und 4 - Chlorphenol, für die keine Optimierung und ausschließlich Experimente bei Standard - Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, ziehen zu können. Dabei bestätigen die Stromausbeuten bezüglich der Sauerstoffbildung die gefundene schlechtere Reaktivität der Chlorphenole. Eine diesbezüglich höhere Stromausbeute von etwa 70 % gegenüber ca. 40 % beim Phenol zeigt, daß ein großer Teil des Stromes für die Sauerstoffbildung verbraucht wird, da die Chlorphenole langsamer abgebaut werden. Wie schon in Kapitel 4.1 im Rahmen der mechanistischen Überlegungen zum Abbau der verschiedenen Modellsubstanzen diskutiert worden war, scheint also das Chlor als Substituent den Gesamtabbau der Substanz zu behindern, da die anodische Dechlorierung (siehe Kapitel 4.1.2) ein langsamer Reaktionsschritt ist. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmendem Chlorierungsgrad der verschiedenen Phenole. Beim vollständig chlorierten Phenol, dem Pentachlorphenol PCP, konnte dann auch kein Abbau beobachtet werden. Sowohl der Verlauf des Redoxpotentials, der demjenigen bei der Elektrolyse des reinen Elektrolyten entsprach, als auch keine meßbare CO₂ - Bildung zeigten die Stabilität des PCP's bezüglich der indirekten Elektrooxidation mit Cobalt. Das eingesetzte Pentachlorphenol lag nach Versuchsende noch immer im Elektrolyten vor und war nicht umgesetzt worden. Auch bei dem in Kapitel 4.1.4 diskutierten Abbau des PCB - haltigen Trafoöls hatten sich schon äußerst geringe Reaktivitäten für die polychlorierten Biphenyle gezeigt. So scheint das Verfahren der indirekten Elektrooxidation mit Cobalt als Mediator bei unchlorierten und schwach chlorierten Substanzen zwar sehr flexibel und universell anwendbar zu sein, im Bereich der höher chlorierten Substanzen zeigen sich

jedoch deutliche Schwächen. Abhilfe könnte hier der Einsatz eines anderen Mediators, beispielsweise Ag(II)/Ag(I), bringen, wobei jedoch das Problem der AgCl - Ausfällung gelöst werden muß. Untersuchungen hierzu und zur Abtrennung der sich im Elektrolyten anreichernden Chloroxidationsprodukte stehen für die Zukunft noch aus.

7. Literaturverzeichnis

- [1] W. Moore, D. Hummel: *Physikalische Chemie* 3. Aufl. (1983), Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- [2] A. Hollemann, E. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 91. - 100. Aufl. (1985), Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- [3] U. Tinner: *Electrodes in Potentiometry*, Metrohm Monographien, Herisau
- [4] A. Renard, *Comptes Rendus* **96** (1880) 965 - 966
- [5] W. Lang, Deutsches Patent 189 178 (1902)
- [6] *Idem*, US Patent 808095 (1905)
- [7] H. Feess, H. Wendt: *Technique of Electroorganic Synthesis*, Vol. 5, Part 3 (edited by N. L. Weinberg and B. V. Tilak) John Wiley, New York (1982)
- [8] M. Fleischmann, D. Pletcher, A. Rafinsky, *J. Appl. Electrochem.* **1** (1971) 1 - 7
- [9] A. M. J. Thomas, F. Van Den Brink, R. Van Hardeveld, European Patent 0 253 439 (1988)
- [10] F. Goodridge, E. O. Umeh, *Electrochimica Acta* **20** (1975) 991 - 993
- [11] S. Ito, M. Iwata, K. Sasaki, *Tetrahedron* **47** (1991) 841 - 850
- [12] R. E. Ballard, A. Mckillop, UK Patent 2 125 068 (1984)
- [13] C. Comninellis, E. Plattner, P. Javet, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979) 753 - 755
- [14] M. A. Azzem, E. Steckhan, *Heterocycles* **31** (1990) 1959 - 1965
- [15] C. Comninellis, E. Plattner, *J. Appl. Electrochem.* **13** (1983) 117 - 120
- [16] N. Ibl, K. Kramer, L. Ponto, P. Robertson, AIChE Symposium Series, *Electroorganic Synthesis Technology* **75** (1979) 45 - 50
- [17] K. Kramer, P. Robertson, N. Ibl, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 29 - 36
- [18] S. Torii, *Shokubai (Tokyo)* **22** (1980) 330 - 341
- [19] J. Jow, T. Chou, *J. Appl. Electrochem.* **18** (1988) 298 - 303
- [20] R. Abdelhedi, M. Bouguerra, *Electrochimica Acta* **35** (1990) 273 - 279
- [21] C. Comninellis, E. Plattner, *CHIMIA* **40** (1986) 413 - 416
- [22] C. Comninellis, E. Plattner, *Studies in Organic Chemistry*, Amsterdam **30** (1987) 463 - 466
- [23] C. Comninellis, C. Griessen, E. Plattner, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 72 - 76
- [24] H. Wendt, H. Schneider, *J. Appl. Electrochem.* **16** (1986) 134 - 146
- [25] C. Chou, C. Cho, F. Huang, *Chemistry (The Chinese Chem. Soc., Taiwan China)* **44** (1986) A 194 - A 201
- [26] D. Boardman, J. Lin-Cai, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **149** (1983) 49 - 56
- [27] C. Comninellis, E. Plattner, P. Javet, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979) 595 - 601

- [28] C. Comninellis, E. Plattner, *J. Appl. Electrochem.* **17** (1987) 1315 - 1318
- [29] C. Oloman, AIChE Symposium Series, *Tutorial Lectures in Electrochemical Engineering and Technology* **204** (1981) 264 - 272
- [30] P. Morin, S. Belcadi, M. Chemla, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5 - 6** (1982) I-385 - I-387
- [31] T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6075 - 6076
- [32] T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi, M. Usui, S. Yamane, K. Inoue, *Acta Chem. Scand.* **B 37** (1983) 491 - 498
- [33] T. Matsuki, N. Hu, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 2117 - 2121
- [34] K. Grosse Brinkhaus, E. Steckhan, W. Schmidt, *Acta Chem. Scand.* **B37** (1983) 499 - 507
- [35] H. Günther, C. Frank, H. Simon, *DECHEMA Biotechnol. Conf.* **4** (1990) 62 - 63
- [36] T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazusaka, M. Enyo, *Denki Kagaku* **59** (1991) 526 - 527
- [37] S. Matsuoka, K. Yamamoto, C. Pac, S. Yanagida, *Chemistry Letters*, Japan (1991) 2099 - 2100
- [38] V. Eibl, *Offenlegungsschrift* 24 42 078 (1976)
- [39] P. Molton, A. Fassbender, S. Nelson, J. Cleveland: *Proc. 13th Ann. Environ. Qual. R & D Symp.*, Battelle Pac. Northwest Haz. Waste RD & D Center, Richland, WA (1988)
- [40] D. Steele, European Patent 0 297 738 (1989)
- [41] D. Steele, *Platinum Metals Rev.* **34** (1990) 10 - 14
- [42] J. Farmer, F. Wang, R. Hawley-Fedder, P. Lewis, L. Summers, L. Foiles: *Initial Study of Halide - Tolerant Mediators for the Electrochemical Treatment of Mixed and Hazardous Waste*, Report UCRL-LR--107781, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA (1991)
- [43] J. Farmer, F. Wang, R. Hawley-Fedder, P. Lewis, L. Summers, L. Foiles, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 654 - 662
- [44] J. Farmer, F. Wang, P. Lewis, L. Summers, *Trans IChemE* **70** (1992) 158 - 164
- [45] J. Farmer, F. Wang, P. Lewis, L. Summers, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3025 - 3029
- [46] Z. Chiba, paper presented at the *ASME 2nd International Mixed Waste Symposium*, Baltimore, Maryland (1993)
- [47] Landolt - Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik* 6. Aufl. (1960), Bd. II/2a, Springer - Verlag, Berlin
- [48] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 2. Aufl. (1984), Georg Thieme Verlag Stuttgart

- [49] *Organikum* 16. Aufl. (1986), VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [50] Kursunterlagen: *Grundlagen der Gaschromatographie*, Hewlett Packard Prod.-Nr. H4010AG (1991)
- [51] J. D'Ans, E. Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band II: Organische Verbindungen* 4. Aufl. (1983), Springer - Verlag, Berlin
- [52] K. Unger, *Handbuch der HPLC, Teil 1* GIT Verlag, Darmstadt 1989
- [53] R. Stahl, *CHROMATOGRAPHIA* **37** (1993) 300 - 302
- [54] R. Stahl, to be published
- [55] Betriebsanleitung AOX - Apparatur, LHG Karlsruhe
- [56] *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Organic Section, Vol. XI (edited by: A. Bard and H. Lund), Marcel Dekker, New York (1978)
- [57] N. Al Hayek, M. Doré, *Revue française des SCIENCES DE L'EAU* **1** (1982) 185 - 196
- [58] N. Al Hayek, M. Doré, *Environmental Technol. Lett.* **6** (1985) 37 - 50
- [59] V. Smith de Sucre, A. Watkinson, *Can. J. Chem. Eng.* **59** (1981) 52 - 59
- [60] H. Sharifan, D. Kirk, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 921 - 924
- [61] C. Comninellis, *Proc. Electrochem. Soc.* **90** (1990) 71 - 87
- [62] C. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 703 - 708
- [63] C. Comninellis, *ICHEME Symposium Series* **127** (1992) 189 - 201
- [64] N. Ibl, D. Landolt, *Chemie - Ing. - Techn.* **39** (1967) 706 - 712
- [65] N. Ibl, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 713 - 720
- [66] D. Landolt, N. Ibl, *Electrochimica Acta* **15** (1970) 1165 - 1183
- [67] H. Lund, M. Baizer: *Organic Electrochemistry* 3rd edition (1991), Marcel Dekker, New York
- [68] F. Beck: *Elektroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen* (1974), Verlag Chemie, Weinheim
- [69] J. Becker, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3997 - 4000
- [70] J. Becker, D. Zemach, *J. Chem. Soc., Perkin Trans* **2** (1979) 914 - 917
- [71] L. Miller, B. Watkins, *Tetrahedron Lett.* **51/52** (1974) 4495 - 4498
- [72] J. Becker, in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, (edited by S. Patai, Z. Rappoport), J. Wiley, New York (1983)
- [73] F. Beck, H. Schulz, B. Wermeckes, *Chem. Eng. Technol.* **13** (1990) 371 - 375
- [74] U. Galla, Persönliche Mitteilung (1992)
- [75] K. Hedwig, C. Mas, H. Bautz, L. Stieglitz, Persönliche Mitteilung (1992)
- [76] H. Bohn, B. McNeal, G. O'Connor: *Soil Chemistry* 2nd edition (1985), J. Wiley, New York
- [77] *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Organic Section, Vol. XII (edited by: A. Bard and H. Lund), Marcel Dekker, New York (1978)

- [78] G. Petrich, Persönliche Mitteilung (1993)
- [79] R. Koch, B. Wagner: *Umweltchemikalien*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989)
- [80] Landolt - Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik* 6. Aufl. (1951), Bd. I/3, Springer - Verlag, Berlin
- [81] J. Riddick, W. Bunger, T. Sakano: *Techniques of Chemistry*, Vol. 2, Organic Solvents, Wiley Intersc., New York (1986)
- [82] D. Lenoir, H. Sandermann, *Biologie in unserer Zeit* **23** (1993) 363 - 369
- [83] P. Cikryt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **39** (1991) 648 - 656
- [84] A. Zober, P. Messerer, P. Huber, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **62** (1990) 139 - 157

8. Anhang

8.1 Häufig verwendete Symbole und Größen

| | |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|
| a_i | Ionenaktivität |
| c_i | Konzentration |
| d | Schichtdicke |
| E | Redoxpotential |
| E^0 | Normalpotential |
| E_A | Aktivierungsenergie |
| E_λ | Extinktion |
| ε_i | molarer Extinktionkoeffizient |
| F | Faraday - Konstante (26,8 Ah/Elektron oder 96485 C/mol) |
| f_i | Aktivitätskoeffizient |
| ΔG | freie Enthalpie |
| I | Intensität, Strom |
| k_i | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante |
| M | molares Gasvolumen (22,4 l/mol) |
| p | Dampfdruck |
| R | Gaskonstante (8,314 J/(mol K)) |
| T | Temperatur |
| z | Anzahl der übertragenen Elektronen |

8.2 Berechnung des Dampfdrucks von Benzol, Phenol und Chinon

Die Berechnung des Dampfdrucks von den Reinstoffen Benzol, Phenol und p - Benzochinon erfolgt nach [47] über die Dampfdruckgleichung

$$\log p = - (A/T) + B + C \cdot \log T \quad (8.2-1)$$

Dabei ist p der Dampfdruck des Reinstoffes in Torr und T die Temperatur in Kelvin. Die Konstanten für die Dampfdruckgleichung betragen:

Tabelle 8.2-1: Konstanten für die Dampfdruckgleichung

| | Benzol | Phenol | p - Benzochinon |
|---|---------|--------|-----------------|
| A | 2388,4 | 3017 | 3577 |
| B | 21,818 | 9,693 | 11,171 |
| C | -4,7793 | 0 | 0 |

Damit ergeben sich folgende Dampfdruckkurven für Benzol, Phenol und p - Benzochinon in tabellarischer Form:

Tabelle 8.2-2: Dampfdruckkurven für Benzol, Phenol und p - Benzochinon

| Temperatur [°C] | Dampfdruck [Torr] | | |
|--------------------|-------------------|--------|-----------------|
| | Benzol | Phenol | p - Benzochinon |
| -20 | 4,809 | | 0,0011 |
| -10 | 11,151 | | 0,0038 |
| 0 | 24,311 | | 0,0119 |
| 10 | 46,129 | | 0,0345 |
| 20 | 75,801 | | 0,0931 |
| 30 | 119,9 | | 0,2353 |
| 40 | 183,25 | 1,145 | 0,5602 |
| 50 | 271,53 | 2,274 | 1,264 |
| 60 | 391,21 | 4,335 | 2,717 |
| 70 | 549,46 | 7,96 | 5,585 |
| 80 | 754,06 | 14,12 | 11,02 |
| 90 | 1013,2 | 24,27 | 20,94 |
| 100 | 1335,2 | 40,53 | 38,46 |

8.3 Stoffdaten

In den folgenden Tabellen sind die wichtigsten Stoffdaten der wesentlichen in dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Substanzen wie Benzol, Phenol, Maleinsäure, Oxalsäure Hydrochinon, p - Benzochinon, 2 - Chlorphenol, 4 - Chlorphenol und Chlorchinon aufgeführt [51, 79].

| | Benzol | Phenol | Maleinsäure |
|--------------------------------|---------------|-------------------------|------------------|
| Summenformel | C_6H_6 | C_6H_5OH | $C_2H_2(COOH)_2$ |
| Molmasse [g/mol] | 78,11 | 94,11 | 116,07 |
| Schmelzpunkt [°C] | 5,49 | 40,8 | 130...1 |
| Siedepunkt [°C] | 80,2 | 182,2 | 160 Z |
| Dichte [g/ml] | 0,8788 / 20°C | 1,0708 / 25°C | 1,609 |
| Wasserlöslichkeit | 0,181 / 20°C | 8,4 / 20°C | 50 / 10°C |
| [g in 100 ml H ₂ O] | | $\infty > 65,3^\circ C$ | 78,8 / 25°C |

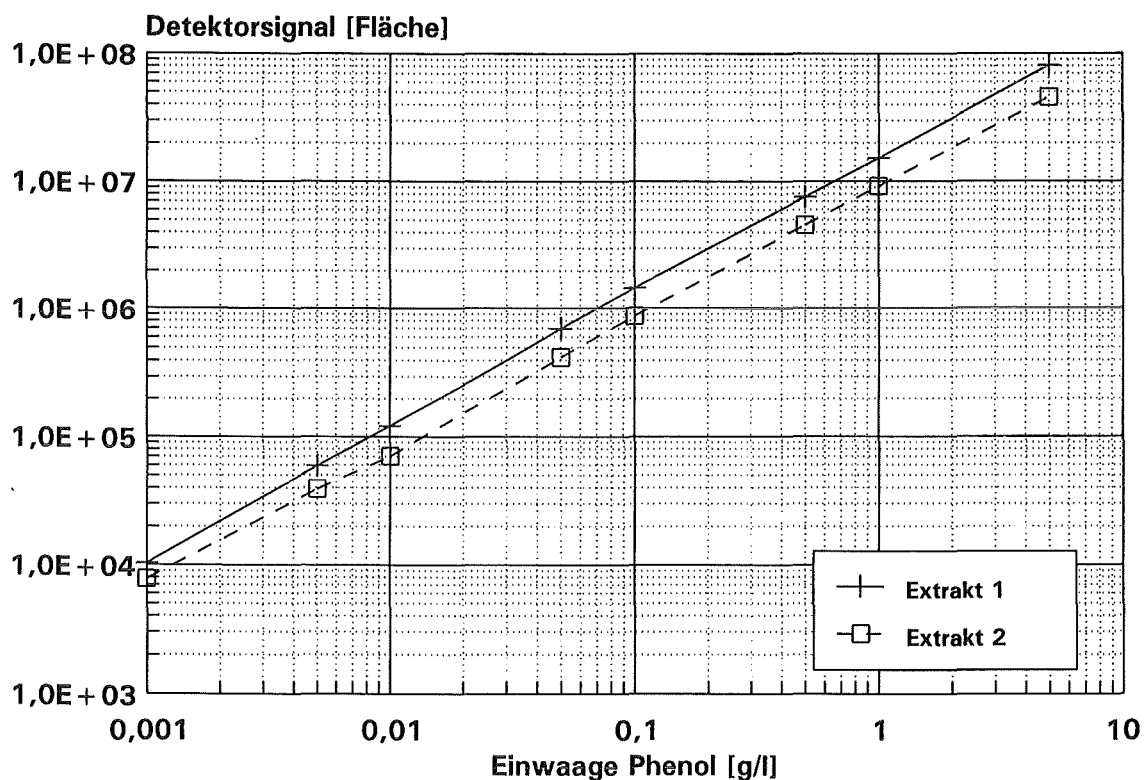
| | Oxalsäure | Hydrochinon | Chinon |
|--------------------------------|--------------|----------------|---------------|
| Summenformel | $(COOH)_2$ | $C_6H_4(OH)_2$ | $C_6H_4O_2$ |
| Molmasse [g/mol] | 90,04 | 110,11 | 108,1 |
| Schmelzpunkt [°C] | 189,5 | 170 | 115,5 |
| Siedepunkt [°C] | subl. | 285 / 730 Torr | subl. |
| Dichte [g/ml] | 1,901 / 25°C | 1,36 | 1,085 / 122°C |
| Wasserlöslichkeit | 9,04 / 20°C | 5,7 / 15°C | 1,4 / 24°C |
| [g in 100 ml H ₂ O] | 120 / 90°C | | |

| | 2 - Chlorphenol | 4 - Chlorphenol | Chlorchinon |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | C_6H_5Cl | C_6H_5Cl | $C_6H_3O_2Cl$ |
| Molmasse [g/mol] | 128,56 | 128,56 | 142,54 |
| Schmelzpunkt [°C] | E 8,7 | 43 | 55...6 |
| Siedepunkt [°C] | 171 / 741 Torr | 219,75 | - |
| Dichte [g/ml] | 1,218 / 58°C | 1,247 / 58°C | - |
| Wasserlöslichkeit | 2,8 / 20°C | 2,7 / 20°C | |
| [g in 100 ml H ₂ O] | | | |

8.4 Extraktions - Eichungen

Zur Erstellung der Extraktions - Eichungen wurde eine definierte Menge der jeweiligen Substanz bei Raumtemperatur in 200 ml Elektrolyt (3,0 M H₂SO₄ und 0,1 M CoSO₄) gelöst, anschließend zweimal mit jeweils 10 ml Benzol (Merck, zur Rückstandsanalyse) extrahiert und die Extrakte in den GC/FID bei den in Kapitel 3.5.2 aufgeführten Analysebedingungen injiziert. Mit einer doppelt logarithmische Auftragung des Detektorsignals gegen die Einwaage der jeweiligen Substanz im Elektrolyten und aus diesen Diagrammen berechneten Geradengleichungen ließ sich anschließend der Gehalt der zu untersuchenden Produktlösungen auf die jeweiligen Substanzen durch einfache Extraktion und anschließende gaschromatographische Untersuchung der Extrakte leicht ermitteln.

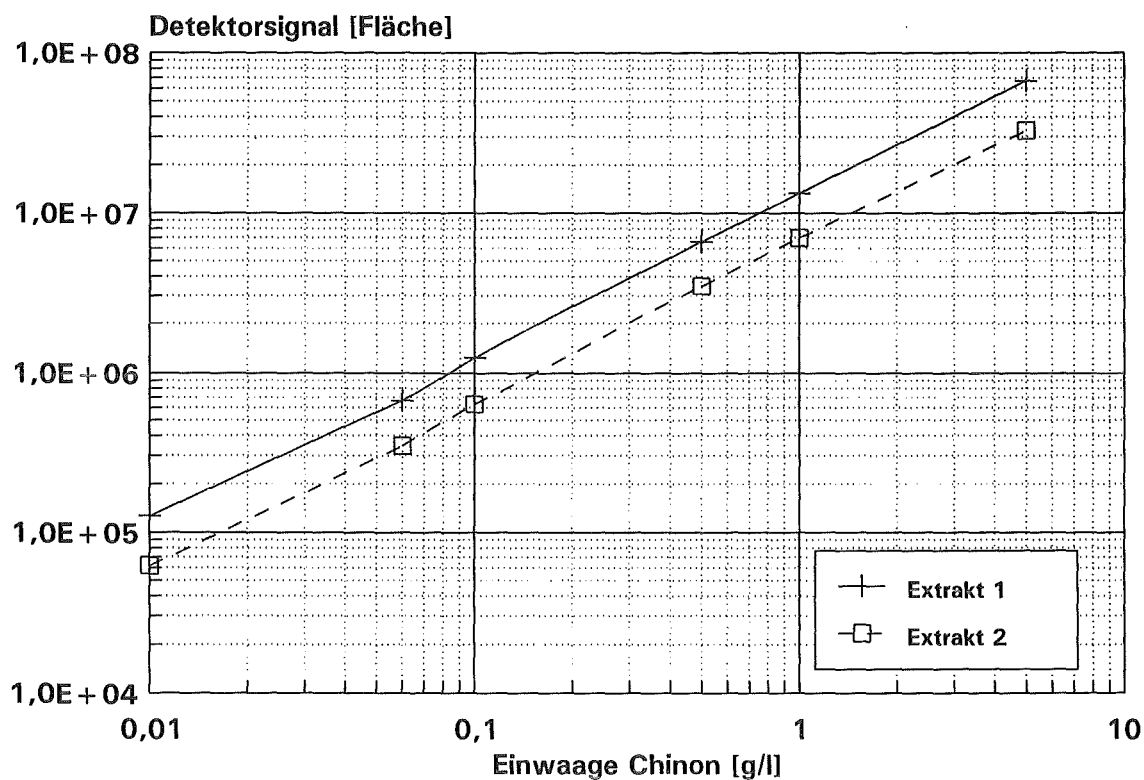
8.4.1 Phenol



Geradengleichung: $y = m \cdot x + b$ mit: $y = \text{Logarithmus Detektorsignal}$
 $x = \text{Logarithmus Einwaage}$

Extrakt 1: $y = 16.212.741 \cdot x - 3.545$

Extrakt 2: $y = 9.129.932 \cdot x - 20.900$

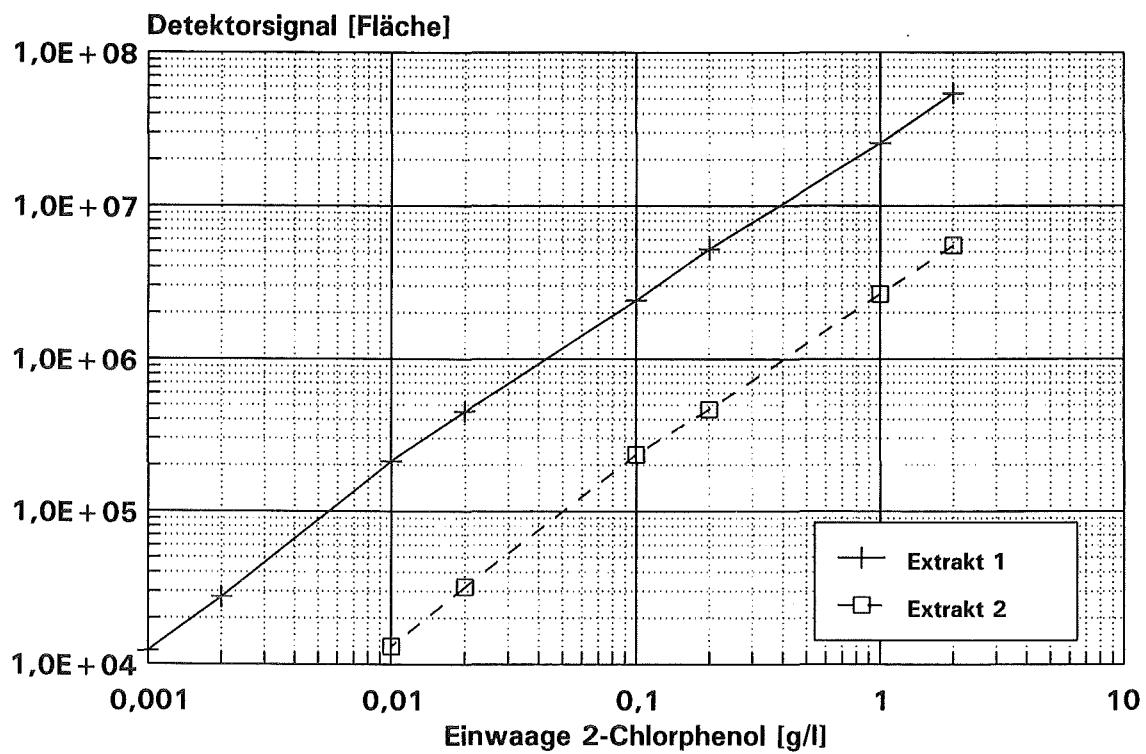
8.4.2 p - Benzochinon

Geradengleichung: $y = m \cdot x + b$ mit: $y = \text{Logarithmus Detektorsignal}$
 $x = \text{Logarithmus Einwaage}$

Extrakt 1: $y = 13.398.791 \cdot x - 34.828$

Extrakt 2: $y = 6.562.541 \cdot x - 16.076$

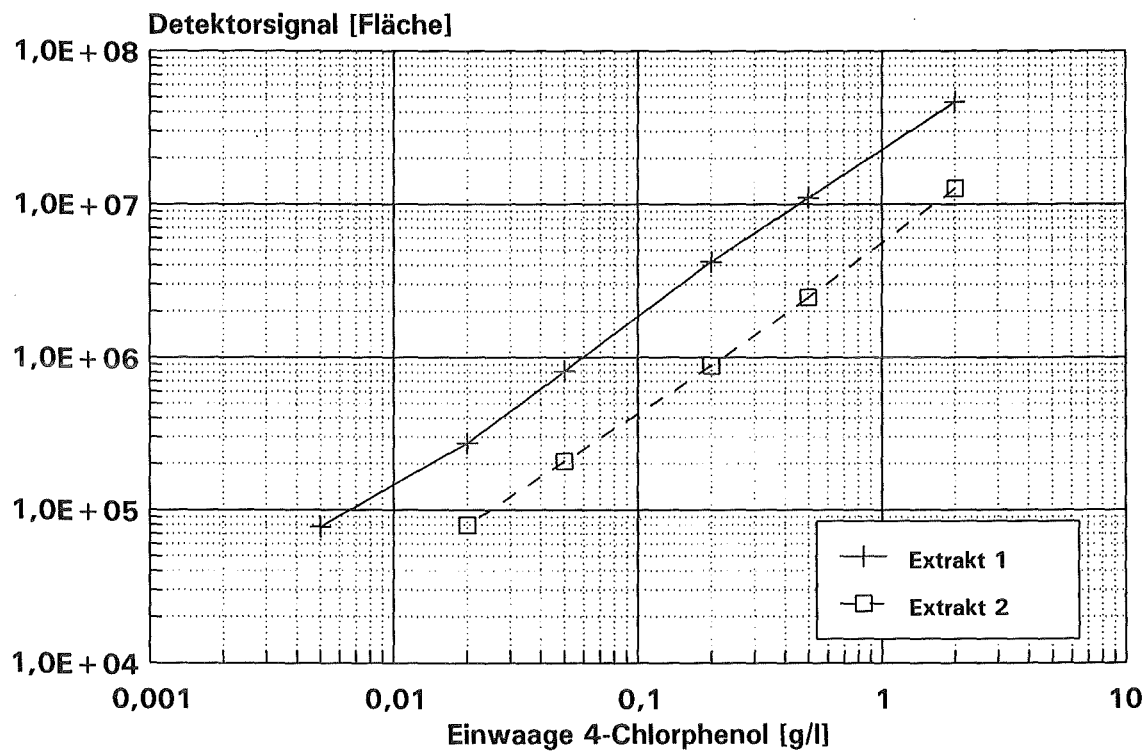
8.4.3 2 - Chlorphenol



Geradengleichung: $y = m \cdot x + b$ mit: $y = \text{Logarithmus Detektorsignal}$
 $x = \text{Logarithmus Einwaage}$

Extrakt 1: $y = 25.610.542 \cdot x - 44.402$

Extrakt 2: $y = 2.764.638 \cdot x - 42.588$

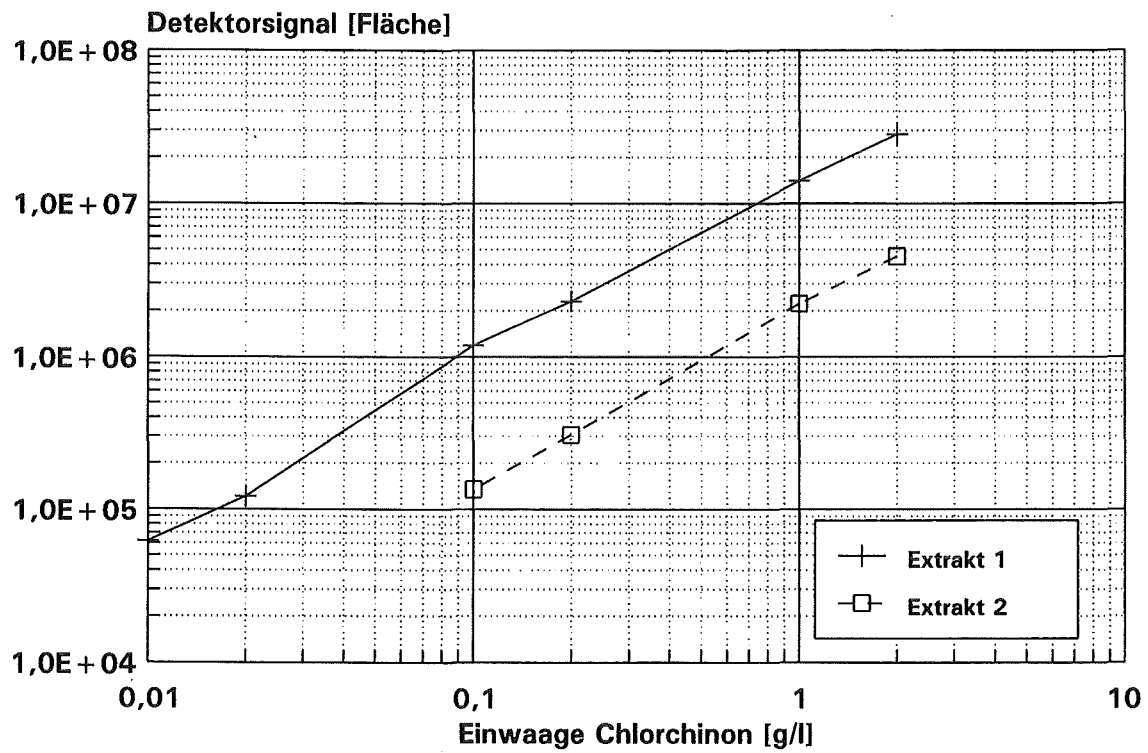
8.4.4 4 - Chlorphenol

Geradengleichung: $y = m \cdot x + b$ mit: $y = \text{Logarithmus Detektorsignal}$
 $x = \text{Logarithmus Einwaage}$

Extrakt 1: $y = 23.315.028 \cdot x - 39.146$

Extrakt 2: $y = 6.363.514 \cdot x - 47.858$

8.4.5 Chlorchinon



Geradengleichung: $y = m \cdot x + b$ mit: $y = \text{Logarithmus Detektorsignal}$
 $x = \text{Logarithmus Einwaage}$

Extrakt 1: $y = 14.180.647 \cdot x - 91.439$

Extrakt 2: $y = 2.306.761 \cdot x - 95.954$

8.5 UV - Spektren

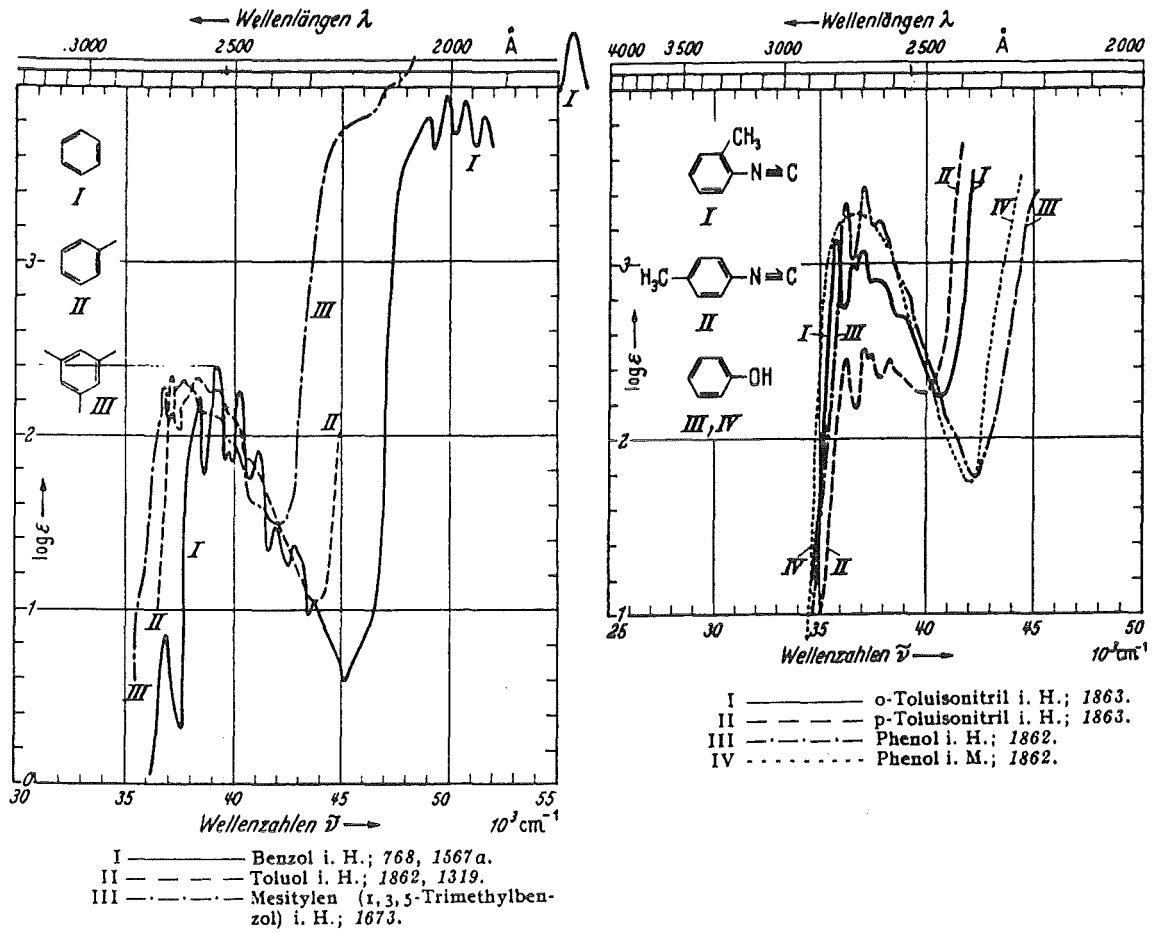


Diagramme aus: [80]