



# **Die Herstellung und Charakterisierung von Kupfer-, Chrom- und Titanoxidkatalysatoren auf Basis Porenbeton zur katalytischen Nachverbrennung von flüchtigen organischen Stoffen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur**

**(Dr.- Ing.)**

Von: Dipl.- Chem. Dimitrios Vasilakakis  
geboren am 20.08.1972 in Thessaloniki, Griechenland

Genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
Der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.- Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl  
Prof. Dr.- rer. nat. habil Frank T. Edelmann

Promotionskolloquium am 27.01.2011



„ ...ich fragte mich nach dem Sinn und Ziel dieser Welt, und tragen wir Eintagsgeschöpfe dazu bei, dieses Ziel zu erreichen? Das Ziel des Menschen, meint Sorbas, besteht darin, Materie in Freude zu verwandeln. Manche sagen, in Geist. Was, von anderer Warte aus betrachtet, auf dasselbe hinausläuft. Aber warum? Und wozu?

...

Niemand weiß es. Aber wir haben, scheint es, die Pflicht, immer neue Frage zu stellen und mit Aufgebot aller Kräfte immer neue Antworten zu finden. Jede unserer Antworten bedeutet in jeder Epoche die äußerste Grenze, die wir erreichen konnten, und einen Damm, der uns vor dem Sturz in den Abgrund beschützt.“

Vom Nikos Kazantzakis' „Sorbas“

## ***Abstract***

The elimination of the anthropogenic VOCs presents one of the biggest challenges for environmental technology, due to its grave implications on human health. Catalytic combustion, with clear advantages as low energy costs and a broad application spectrum, is considered as one of the most important methods in this field. Especially in heterogeneous catalysis the selection of the best catalyst substrate plays a major role.

Aerated Auto-conclaved Concrete (AAC) has already raised great interest in the field of environmental technology, thanks to its high porosity, thermal stability and especially thanks to its ability to exchange ions in its structure. The goal of the present thesis has been to apply AAC as a substrate in heterogeneous catalysis and to test its efficiency with a series of analyses.

Copper, chromium and titanium oxide catalysts on an AAC substrate were prepared. Two methods were applied for this purpose:

- The classic wet impregnation
- Dry impregnation under vacuum conditions. This method delivers catalysts with a similar metal content as in wet impregnation, whereas the impregnation time and quantity of active substances are clearly lower.

The catalyst characterization was carried out with a series of methods. These delivered important information about the catalysts' structure, as well as their composition. The results verify the presence of the corresponding desired active substances – tenorite (CuO), eskolaite (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and anatase (TiO<sub>2</sub>) - in all three prepared catalysts.

The catalysts were consequently applied in a lab scale plant for the catalytic combustion of ethanol. Titanium oxide showed activity already at temperatures around 30°C, its overall results lagged nevertheless clearly behind those of copper and chromium oxide. The latter two catalysts displayed satisfying activity, with an activation temperature of around 200°C.

## ***Zusammenfassung***

Die Minderung der anthropogenen VOCs in der Industrie stellt heutzutage wegen des starken Einflusses auf die menschliche Gesundheit eine von den größten Herausforderungen für die Umwelttechnik dar. Dank klaren Vorteilen wie niedrige Energiekosten und einen breiten Einsatzspektrum gilt die katalytische Nachverbrennung als eine der wichtigsten Methoden in diesem Bereich. Insbesondere bei der heterogenen Katalyse spielt die Auswahl des richtigen Trägermaterials eine wichtige Rolle.

Porenbeton hat schon in der Umwelttechnik großes Interesse erweckt, dank seiner hohen Porosität, thermischen Stabilität und vor allem seiner Fähigkeit, Ionen in seiner Struktur auszutauschen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Porenbeton als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse einzusetzen und seine Tauglichkeit mit einer Reihe von Analysen zu prüfen.

Kupfer-, Chrom- und Titanoxidkatalysatoren wurden auf Basis Porenbeton hergestellt. Zwei Methoden wurden dabei eingesetzt:

- Die klassische Nassimprägnierung mit Lösungsüberschuss
- Die Nassimprägnierung ohne Lösungsüberschuss unter Vakuumbedingungen. Die Methode liefert Katalysatoren mit einem ähnlich hohen Metallgehalt wie die Nassimprägnierung mit Lösungsüberschuss, bei deutlich kürzeren Tauchzeiten und Aktivstoffmengen.

Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte mit einer Reihe von Methoden. Diese haben wichtige Erläuterungen über die Struktur der Katalysatoren geliefert, sowie dessen genaue Zusammensetzung. Die Ergebnisse bestätigen die Präsenz der jeweiligen erwünschten Aktivstoffen - Tenorit ( $\text{CuO}$ ), Eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) - in allen drei hergestellten Katalysatoren.

Die Katalysatoren wurden anschließend zur katalytischen Nachverbrennung von Ethanol an einer kleintechnischen Anlage eingesetzt. Titanoxid hat schon bei Temperaturen um die  $30^\circ\text{C}$  Aktivität gezeigt, seine allgemeinen Ergebnisse lagen allerdings deutlich hinter denen von Kupfer- und Chromoxid. Die beiden letzteren Katalysatoren haben zufrieden stellende Aktivität gezeigt, bei einer Aktivierungstemperatur um die  $200^\circ\text{C}$ .

## *Danksagung*

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Mörl, sowohl im Institut für Umwelt- und Apparatechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, als auch im Institut für chemische Ingenieurwesen der technischen Universität Brno, Tschechien.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.h.c. Lothar Mörl, Leiter des Lehrstuhls für chemischen Apparatebau, gilt mein besonderer Dank für die Vergabe des interessanten Themas und für die gewährte fachliche und menschliche Unterstützung in allen Phasen der Arbeit.

Herr Doz. J. Havlica und Herr Dr. P. Ptáček (VUT Brno) haben den experimentellen Teil meiner Arbeit mit betreut und durch kritische Diskussion zum Gelingen der Arbeit entscheidend beigetragen und dafür danke ich ihnen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. F. T. Edelman möchte ich für die Übernahme des Gutachtens der Dissertation und die gründliche Durchsicht der Arbeit danken.

Für die Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Karlsruhe möchte ich Frau Dr. U. Berg danken. In Kooperation mit ihr entstanden die ESEM- und EDX-Aufnahmen. An dieser Stelle bedanke ich Frau Dr. J. Rangelova für die Hilfe bei der Durchführung der Abriebsversuche und bei der Auswertung der Ergebnisse. Bei der Charakterisierung der Katalysatoren haben mehrere Kollegen mitgewirkt und dafür danke ich ihnen - Frau S. Schlüssenburg bei der REM-Mikroskopie und DTA-Analyse, Herrn Dr. U. Busse bei der AAS-Analyse und Herrn Dr. J. Bläsing bei der XRD-Analyse.

Ich danke allen Mitarbeitern im Institut für Umwelt- und Apparatechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg und im Institut für chemische Ingenieurwesen der VUT Brno für die angenehme Arbeitsatmosphäre und alle hilfreichen Diskussionen.

Mein Dank gilt auch beim Land Sachsen-Anhalt für die Finanzierung des wissenschaftlichen Aufenthalts in Magdeburg und bei der Europäischen Union und Herrn Dr. V. Petráněk für die Finanzierung des Aufenthalts in Brno, Tschechien, im Rahmen des Marie-Curie Stipendienprogramms.

Meine Eltern haben sich großen Dank verdient. Ohne deren Unterstützung wäre mir das Studium und sein erfolgreicher Abschluss nicht möglich gewesen.

Ich danke ganz besonders meiner inzwischen Ehefrau Marcela Vaňatková, für ihren Optimismus, Verständnis und die richtige Mischung aus Geduld und Druck, so wie nur sie es kann.

# *Inhaltsverzeichnis*

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>1</b>
1.1	Flüchtige organische Verbindungen: Ausmaß des Problems	1
1.2	Anthropogene Quellen	2
1.3	Direkte Wirkungen auf die Menschen	3
1.3.1	VOCs im Innenraum	3
1.3.2	VOCs und das Geruchsproblem	
1.4	Weitere Wirkungen	5
1.4.1	VOCs und photochemische Ozonbildung (Smog)	5
1.4.2	Der Treibhauseffekt	7
1.5	Flüchtige organische Verbindungen: Methoden zur Behandlung	7
1.5.1	Rückgewinnende Verfahren	8
1.5.2	Biologische Verfahren	9
1.5.3	Verbrennungsprozesse	10
<b>2</b>	<b>Porenbeton als Trägermaterial</b>	<b>12</b>
2.1	Einleitung	12
2.2	Geschichte	12
2.3	Herstellung von Porenbeton	14
2.4	Struktur von Porenbeton	15
2.5	Tobermorit und Porenbeton: Einsatz in umweltverwandten Prozessen	17
2.5.1	Eliminierung von Schwermetallen	17
2.5.2	Phosphorrückgewinnung	19
2.5.3	Verfestigung von radioaktiven Abfällen	19
2.5.4	Andere Einsatzgebiete	20
<b>3</b>	<b>Zielstellung der Arbeit</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>Katalysatorherstellung</b>	<b>23</b>
4.1	Einleitung	23
4.1.1	Klassifizierung von festen Katalysatoren	23
4.1.2	Kinetik	24
4.2	Katalysatorherstellungsmethoden	25
4.2.1	Herstellung von Feststoffkatalysatoren	25
4.2.2	Herstellung von Trägerkatalysatoren	27
4.3	Anforderungen an die Katalysatorherstellung	27
4.3.1	Anforderungen an den Träger	27
4.3.2	Anforderungen an die Aktivstoffe	28
4.4	Katalysatorauswahl	29
4.4.1	Auswahl des Trägers	29
4.4.2	Auswahl der Aktivstoffe	29
4.4.3	Auswahl der Ausgangsverbindung	30
4.5	Synthesvorschrift	31
4.5.1	Nassimprägnierung	31
4.5.2	Trockenimprägnierung unter Vakuumbedingungen	33
<b>5</b>	<b>Porenbeton-Charakterisierung</b>	<b>35</b>
5.1	Differentialthermoanalyse-Thermogravimetrie (DTA-TG)	35
5.1.1	Einführung	35
5.1.2	Ergebnisse	35

<b>5.2</b>	<b>Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FT-IR)</b>	<b>35</b>
5.2.1	Einführung	35
5.2.2	Ergebnisse	36
<b>5.3</b>	<b>Röntgendiffraktometrie (XRD)</b>	<b>37</b>
5.3.1	Einführung	37
5.3.2	Ergebnisse	37
<b>5.4</b>	<b>Abriebsverhalten</b>	<b>40</b>
5.4.1	Einführung	40
5.4.2	Katalyse und Wirbelschichttechnik	40
5.4.3	Abriebsuntersuchungen: Stand des Wissens	41
5.4.4	Versuchsanlage	42
5.4.5	Ergebnisse	45
<b>6</b>	<b>Katalysatorcharakterisierung</b>	<b>58</b>
<b>6.1</b>	<b>Atomabsorptionsspektrometrie (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)</b>	<b>58</b>
<b>6.2</b>	<b>Differential-Thermoanalyse (Differential Thermal Analysis, DTA)</b>	<b>59</b>
6.2.1	Kupferkatalysator	61
6.2.2	Chromkatalysator	61
6.2.3	Titankatalysator	62
<b>6.3</b>	<b>Rasterelektromikroskopische Aufnahmen (REM, auch: Scanning Electron Microscopy, SEM)</b>	<b>62</b>
6.3.1	Andere Abbildungsverfahren	66
<b>6.4</b>	<b>Infrarotspektrometrie (FTIR, Fourier Transform Infra Red Spectrometry)</b>	<b>70</b>
6.4.1	Kupferkatalysator	70
6.4.2	Chromkatalysator	71
6.4.3	Titankatalysator	74
<b>6.5</b>	<b>Röntgendiffraktometrie (XRD, X-Ray Diffractometry)</b>	<b>76</b>
6.5.1	Kupferkatalysator	76
6.5.2	Chromkatalysator	79
6.5.3	Titankatalysator	82
<b>7</b>	<b>Katalytische Nachverbrennung - Experimenteller Teil</b>	<b>85</b>
<b>7.1</b>	<b>Einführung</b>	<b>85</b>
<b>7.2</b>	<b>Versuchsanlage</b>	<b>85</b>
<b>7.3</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>87</b>
7.3.1	Bestimmung der Ethanolverdampfungsrate	87
7.3.2	Versuchsdurchführung-Katalysatoreffizienz	87
<b>8</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>92</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>96</b>
<b>9.1</b>	<b>Behandlungsmethoden von VOCs</b>	<b>96</b>
<b>9.2</b>	<b>Katalysatorherstellungsmethoden – Stand des Wissens</b>	<b>101</b>
<b>9.3</b>	<b>DTA-Analysen</b>	<b>103</b>
<b>9.4</b>	<b>Röntgendiffraktometrie (XRD) - Daten</b>	<b>105</b>
<b>9.5</b>	<b>XRD-Kalzinationstemperatur</b>	<b>109</b>
<b>9.6</b>	<b>Katalytische Nachverbrennung: Ergebnisse</b>	<b>113</b>
<b>10</b>	<b>Literatur</b>	<b>161</b>

# 1 Motivation

## 1.1 Flüchtige organische Verbindungen: Ausmaß des Problems

Nach der 31. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV 2001) vom 21. August 2001, §Abs.11 gelten als flüchtige organische Verbindungen „organische Verbindungen, die bei 293,15 Kelvin einen Dampfdruck von 0,01 Kilopascal oder mehr haben oder unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen eine entsprechende Flüchtigkeit aufweisen“. Der Kreosotanteil, der bei 293,15 Kelvin diesen Dampfdruck übersteigt, gilt als flüchtige organische Verbindung. Der Begriff (bzw. sein englisches Äquivalent, **Volatile Organic Compounds**, oder **VOCs**, wie sie weiter bekannt sind<sup>1</sup>) wurde zum ersten Mal in den Fünfzigern des letzten Jahrhunderts in Verbindung mit dem Los Angeles Smog erwähnt (HAAGEN-SMIT, 1953). Die VOCs wurden damals zum ersten Mal als eine Gruppe wegen ihrer Rolle in der Ozonformation genannt.

Die starke Industrialisierung des letzten Jahrhunderts hat zu einer deutlichen Steigerung der globalen VOC-Konzentrationen geführt. Die Methankonzentration in der Atmosphäre hat sich seit der industriellen Revolution mehr als verdoppelt (CRUTZEN, 1994). Der starke negative Einfluss der VOCs auf die menschliche Gesundheit wurde in zahlreichen Studien nachgewiesen. Die globale Erwärmung, auch als Treibhauseffekt bekannt, ist mit dieser Erhöhung der VOC-Konzentrationen in den letzten Jahren stark verbunden. Auf der **Abbildung 1.1** sind die NMVOC-Emissionswerte für die 25 EU-Länder für die Jahre 1990 und 1994 zusammengestellt. Trotz der verbesserten Ergebnisse in den letzten Jahren erzeugt Europa und Nordamerika mehr als 50% der weltweit emittierten anthropogenen VOCs. Das Ausmaß des Problems hat die Anstrengungen für die Entwicklung neuer Umgangsmethoden mit VOCs intensiviert. Dieses wird jedoch durch die große Menge verschiedener VOCs und deren höchst unterschiedliche Wirkung auf den menschlichen Organismus erschwert.

---

<sup>1</sup> Die englischen Abkürzungen: VOCs (Volatile Organic Compounds), und NMVOCs (Non-Methane Volatile Organic Compounds) haben sich auch in die deutsche Fachliteratur durchgesetzt und werden in dieser Arbeit verwendet

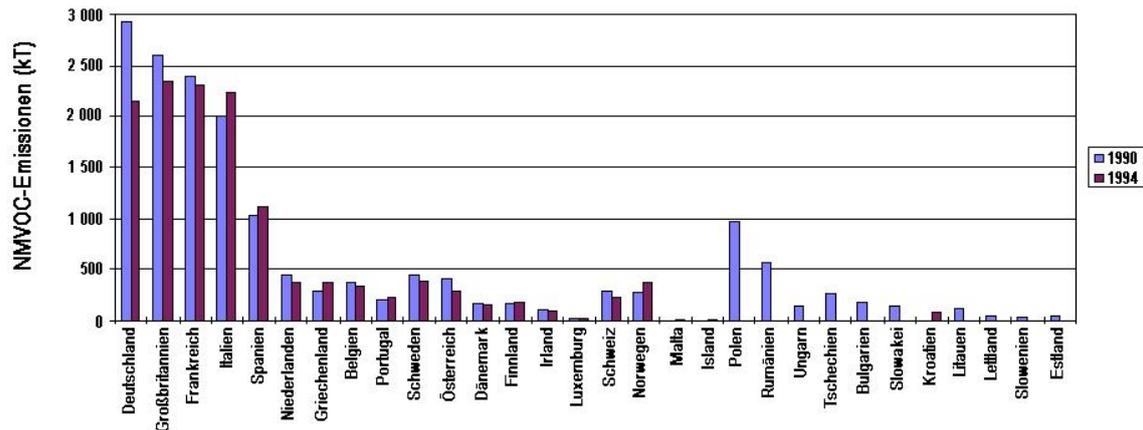


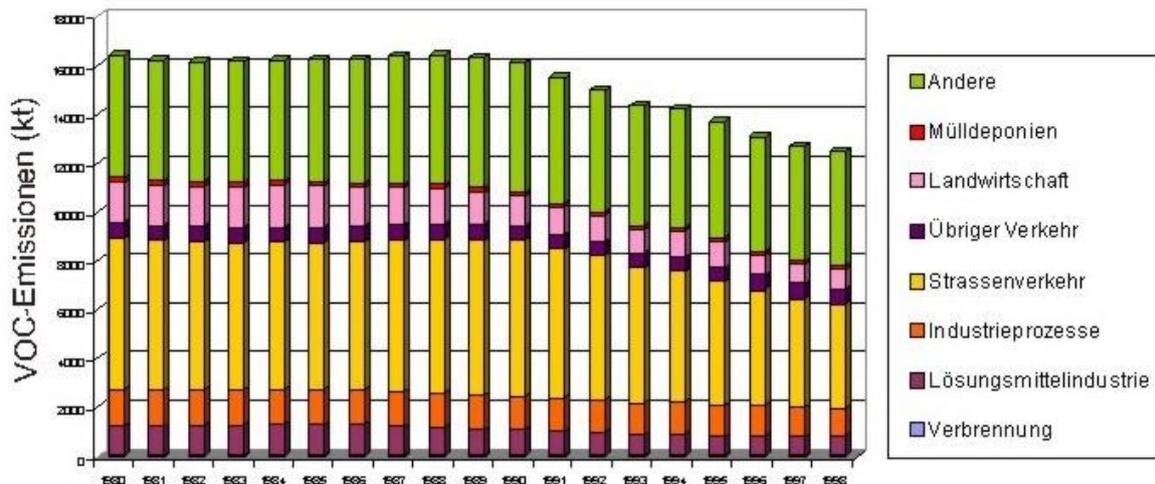
Abbildung 1.1: NMVOC-Emissionswerte für 30 Europäische Länder für die Jahre 1990 und 1994. Quelle: (Corinair 1994 (1998))

## 1.2 Anthropogene Quellen

Eine Vielzahl von Quellen ist für die Entstehung von anthropogenen VOCs verantwortlich. In Reihenfolge ihrer Bedeutung:

- Die Lösungsmittelverdunstung
- Die Verbrennung von Biomasse und Kohle in Kleinf Feuerungsanlagen
- Emissionen aus dem Straßenverkehr

Organische Lösungsmittel werden in vielen Produkten wie Lacken, Klebstoffen, Reinigungsmitteln und Kosmetikartikeln eingesetzt. Bei der Entfettung von Metallen, bei der Kleiderreinigung und bei Druckereien ist auch die Emission von organischen Lösungsmitteln unvermeidlich. Die unvollständige Verbrennung von festen Brennstoffen ist die Hauptquelle von VOC-Emissionen in Kleinf Feuerungsanlagen (ÖAW, 1997). Die VOC-Emissionen von Kraftwerken und industriellen Feuerungsanlagen sind vergleichsweise gering. Beim Straßenverkehr entstehen VOCs durch unvollständige Verbrennung im Motor und durch Benzinverdunstung. Industrielle Prozesse, die zu VOC-Emissionen führen, sind unter anderem die Verarbeitung von Erdöl, die Kunststoffherstellung, die Nahrungsmittelherstellung, die Koksherstellung und die Erzsinterung bei der Stahlerzeugung, die Herstellung von Textilien und Leder, die Erstellung von Holzspanplatten und die Papierherstellung. Eine sekundäre Rolle spielt eine Reihe kleinerer Quellen, wie der nicht -



**Abbildung 1.2:** Anthropogene VOC-Quellen in der EU-15 in den Jahren 1980-1998. Quelle: (UNECE/EMEP, 2000)

straßengebundene Verkehr und kleine Arbeitsgeräte. Die wichtigsten anthropogenen VOC-Quellen in der EU-15 werden auf der **Abbildung 1.2** dargestellt.

### 1.3 Direkte Wirkungen auf die Menschen

Die Wirkung der VOCs auf die Menschen ist sehr heterogen:

- bewiesene krebserregende Wirkungen, wie für Benzol
- umstrittene krebserregende Wirkungen, wie für Formaldehyd, Acetaldehyd, Ethen und 1.3-Butadien
- zentral-narkotische Wirkungen bei Toluol und Xylol
- akute Wirkungen (wie Schleimhautentzündung) bei Formaldehyd

Auf der **Tabelle 1.1** werden die maximalen Arbeitsplatzkonzentrationswerte (bekannt als MAK-Werte) der wichtigsten VOCs zusammengestellt.

#### 1.3.1 VOCs im Innenraum

Hoskins et al. (HOSKINS, 1993) haben gezeigt, dass man durchschnittlich 93% seiner Zeit in Innenräumen verbringt. Deswegen ist die Innenraumluftqualität von besonderem Interesse. VOC-Quellen im Innenraum sind stark von der Raumnutzung abhängig, aber man kann grundsätzlich über die Emission von Baustoffen, wie Lackierung und Klebstoffe sprechen, sowie von Emissionen, die mit bestimmten Aktivitäten in Verbindungen stehen, wie Reinigung, Desinfektion und Rauchen (INDOOR-AIR'90, 1990; INDOOR-AIR'93, 1993; ÖBIG, 1995). Es wird behauptet, dass die VOCs für eine Reihe von Beschwerden beim

	MAK-Werte		Spitzenbegrenzung
	mg/m <sup>3</sup>	ppmv	
<b>n-Hexan</b>	180	50	II,1
<b>1,3 Butadien</b>	34	15	TRK
<b>Formaldehyd</b>	0,6	0,5	I
<b>Acetaldehyd</b>	90	50	I
<b>Benzol</b>	16	5	TRK
<b>Toluol</b>	190	50	II,2
<b>Xylole</b>	440	100	II,1
<b>Heptan</b>	500	2000	II,1
<b>Propan</b>	1000	1800	IV

**Tabelle 1.1:** MAK-Werte für die wichtigsten VOCs. Quelle: (INDOOR-AIR'90)ppmv: parts per million, Volumenmischungsverhältnisse). Zur Bedeutung der Spitzenbegrenzungen s. Anhang §9.1, Tabelle 9.1.

Arbeiten in Bürogebäuden zurückzuführen sind. Die Symptome umfassen typischerweise Schleimhaut- und Augenentzündungen, Husten, Brustenge, Müdigkeit, Kopfschmerz und Unbehagen. Das Phänomen wird als Sick Building Syndrome (SBS) bezeichnet. (MØLHAVE, 1997) hat die Wirkungen eines im Innenraum üblicherweise gefundenen Gasgemisches aus 22 VOCs auf den Menschen untersucht (Tabelle 1.2).

Mølhav-TVOC - µg/m <sup>3</sup>	Symptome
bis 200 µg/m <sup>3</sup>	keine Symptome zu erwarten
200 bis 3.000 µg/m <sup>3</sup>	Reizungen und Unwohlsein möglich(aber nur, wenn andere Belastungen hinzukommen)
3.000 bis 25.000 µg/m <sup>3</sup>	Reizungen und Unwohlsein wahrscheinlich, Kopfschmerzen möglich(aber nur, wenn andere Belastungen hinzukommen)
über 25.000 µg/m <sup>3</sup>	Kopfschmerzen und neurotoxische Wirkungen möglich

**Tabelle 1.2:** Experimentell ermittelte Dosis -Wirkungs-Beziehungen. Für die genaue Zusammensetzung des Mølhav-Gasgemisches s. Anhang 9.1, Tabelle 9.2.

### 1.3.2 VOCs und das Geruchsproblem

Eine Vielzahl von Quellen ist für die Entstehung von geruchsintensiven VOCs verantwortlich. Als Hauptquelle gilt die Lebens- und Genussmittelherstellungsindustrie (Kaffee- und Kakaoröstereien, Fleischverarbeitungsanlagen) und die Landwirtschaft (Tierhaltung, Aufbringung von Dünger). Ihre Wirkung ist stark von der Empfindlichkeit des Menschen und seiner subjektiven Einstellung abhängig. Auch in sehr geringen Konzentrationen, weit unter dem toxischen Bereich, können VOCs wegen ihrer Geruchsintensität Auswirkungen auf Gesundheit und Wohlbefinden haben. Zur Messung werden anstatt chemisch-analytischen Verfahren olfaktometrische Methoden eingesetzt, was die großen Schwankungsbreiten für die Geruchsschwellen erklärt (*Tabelle 1.3*).

	Geruchsschwelle		Geruchsimmissionsrichtlinie	
	mg/m <sup>3</sup>	ppmv	mg/m <sup>3</sup>	ppmv
<b>1,3 Butadien</b>	0,4-1,1	0,18-0,49	1,1	0,49
<b>n-Hexan</b>	230-875	64-244		
<b><math>\alpha</math>-Pinen</b>	0,016-0,064	0,003-0,01		
<b>Formaldehyd</b>	0,06-0,4	0,05-0,3	0,1	0,09
<b>Acetaldehyd</b>	0,007-0,7	0,004-0,4	0,04	0,02
<b>Benzol</b>	0,5-180	0,2-55	16,2	5
<b>Toluol</b>	0,5-100	1,13-26	7,6	2
<b>Xylol</b>	0,3-70	0,07-16		

*Tabelle 1.3: Geruchsschwellen nach Verschueren (1983), Winneke (1988) und Geruchsimmissionsrichtlinie.(GIRL, 2004)*

## 1.4 Weitere Wirkungen

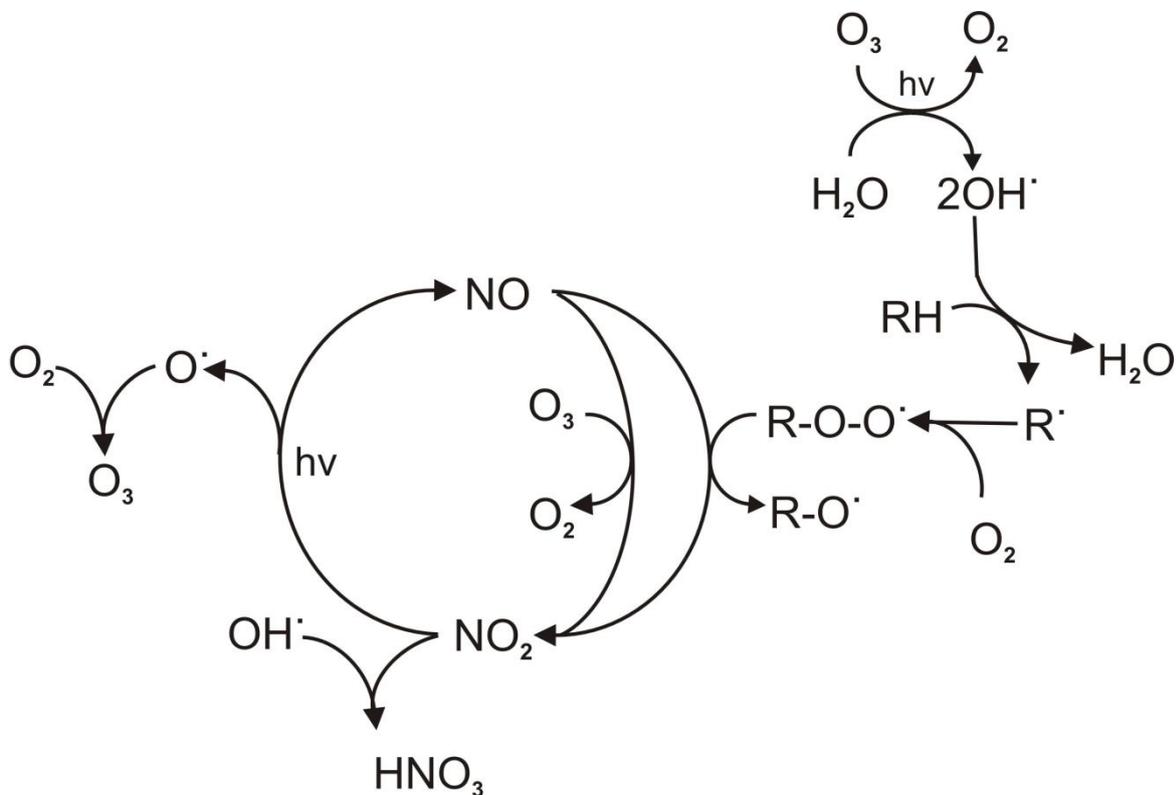
### 1.4.1 VOCs und photochemische Ozonbildung (Smog)

Die Bildung von photochemischem Smog ist ein komplexes umweltbelastendes Phänomen mit direkten Wirkungen auf die menschliche Gesundheit. Die photochemische Ozonbildung, weit bekannt als Smog (eine Kombination der englischen Wörter **smoke** und **fog**) findet unter sehr bestimmten Bedingungen statt:

- hohe Konzentrationen von NO<sub>x</sub> und VOCs
- Klimainversion

- Sonnige Wetterkonditionen

Die überwiegend beim Straßenverkehr gebildeten Stickstoffoxide und flüchtigen organischen Verbindungen sind zur Freisetzung von Ozon und Peroxyacetylnitrat (PAN) durch eine komplexe Radikalreaktionskette beteiligt (**Abbildung 1.3**). Besonders betroffen vom Smog-Problem sind urbane Gebiete mit Klimabedingungen, die die Ozonbildung fördern, wie z.B. Bombay, Los Angeles oder Athen. Eine ähnliche Gefahr präsentieren derartige Klimainversionbedingungen auch in Industriegebieten in Westeuropa (der so genannte Winter- oder Londonsmog). Ein umfangreich dokumentierter Fall ist die Smogepisode von 1985 im Ruhrgebiet (PINNEKAMP, 2003).



**Abbildung 1.3:** Vereinfachtes Schema der photochemischen Ozonbildung. (BEDNÁŘ, 2001)

*RH:* VOCs

**Gesundheitswirkungen:** Die mit dem Smog verbundenen gesundheitlichen Wirkungen kommen nur zu einem geringen Teil durch Ozon zustande. Die am schwersten wiegenden Wirkungen sind anderen Photooxidanten zuzuschreiben, die als Nebenprodukte der photochemischen Ozonbildung entstehen, z.B. die wasserlöslichen Peroxyacetylnitrat (PAN), Peroxybenzylnitrat (PBN), Acrolein und Formaldehyd. (UMWELTBUNDESAMT, 2005). In

hohen Konzentrationen greift Ozon die Oberflächen der Atemtrakte an. Als die wichtigsten Wirkungen an die menschliche Gesundheit durch den Smog gelten:

- Reizung auf die Augen, Tränenreiz
- Reizung auf die Schleimhäute der oberen Atemwege. Husten, Atembeschwerden
- Bei hohen Ozonkonzentrationen starke Einschränkungen der Lungenfunktion

### 1.4.2 Der Treibhauseffekt

Der Begriff „Treibhauseffekt“ bezeichnet eigentlich einen im Prinzip lebensnotwendigen Effekt in der Erdatmosphäre. Die Sonnenstrahlung erreicht fast ungehindert die Erde und wird dann von der Erde in die Atmosphäre zurückgestrahlt. Da wird sie von einigen bestimmten Gasen, die so genannten Treibhausgasen absorbiert. Dabei wird die durchschnittliche Erdoberflächentemperatur 33°C höher, was die Lebensbedingungen auf unserem Planeten deutlich verbessert. In der nachindustriellen Zeit ist allerdings die Menge vieler dieser Treibhausgasen deutlich gestiegen, und alle Indizien sprechen dafür, dass die anthropogenen Treibhausgasen und die globale Erwärmung zusammenhängen. Die VOCs wirken beim Treibhauseffekt direkt, aber auch indirekt:

- **Direkte Wirkung durch Methan:** Methan hat eine Verweildauer von ungefähr 8,6 Jahren (WUEBBLES, 1993) und ein 58-fach höheres Treibhauspotential als CO<sub>2</sub>.
- **Indirekte Wirkung:** Indirekt verstärken die VOCs wegen ihres Beitrags zur Ozonbildung in der Troposphäre den Treibhauseffekt. Der Mechanismus wurde schon in 1.4.1 beschrieben.

## 1.5 Flüchtige organische Verbindungen: Methoden zur Behandlung

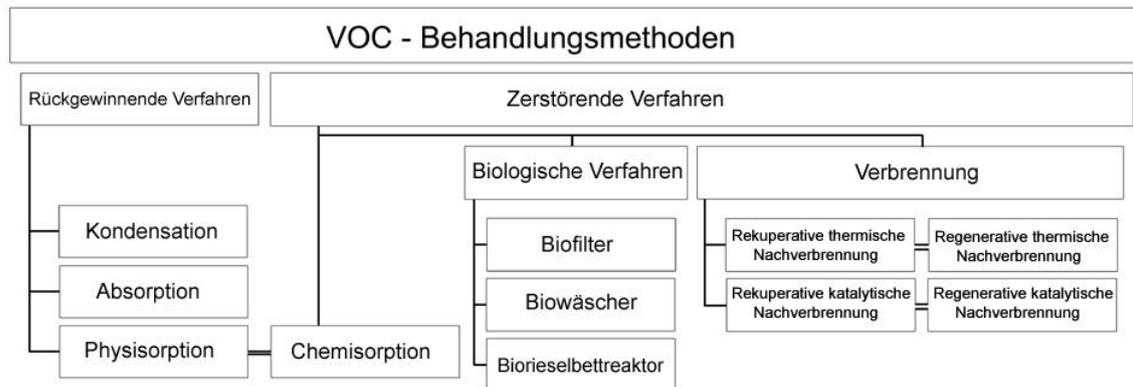
Die beste Methode zur Verringerung der VOCs ist eine grundlegende Verfahrensumstellung auf lösemittelärmere Einsatzstoffe. Wenn das aber nicht möglich ist, dann sind die so genannten nachgeschalteten oder sekundären (auf Englisch sog.: end-of-pipe) Lösungen gefragt. Die wichtigsten Methoden zur Behandlung von VOCs werden auf der Abbildung 1.4 zusammengestellt. Im Wesentlichen lassen sich zwei Kategorien von sekundären Emissionsminderungsmaßnahmen unterscheiden:

- Verfahren, die eine Rückgewinnung von VOC aus dem Abgas und deren Wiederverwendung als Lösemittel ermöglichen.

- Verfahren, bei denen eine irreversible Umwandlung der im Abgas enthaltenen VOC in umweltverträglichere Stoffe stattfindet; dazu werden auch Maßnahmen zur Rückgewinnung von Energie gezählt. (KRILL, 1996)

Welche Methode im jeweiligen Fall benutzt wird, hängt von einer Reihe von Faktoren ab:

- Abluftmenge und Ablufttemperatur
- VOC-Konzentration und Konzentrationsverlauf
- Stoffeigenschaften (Wasserlöslichkeit, Stabilität, Siedepunkt, Bio-Abbaubarkeit)
- Wiederverwertungsmöglichkeit zurückgewonnener Lösungsmittel
- Möglichkeiten zur Abwärmenutzung im Betrieb
- Betriebszeiten und Platzverhältnisse
- Kosten des Verfahrens



**Abbildung 1.4:** Die wichtigsten Methoden zur Behandlung von flüchtigen organischen Verbindungen

### 1.5.1 Rückgewinnende Verfahren

Zu den rückgewinnenden Verfahren gehören:

- Die Kondensation
- Die Absorption
- Die physische Adsorption

Das Prinzipschema und die wichtigsten Vor- und Nachteile dieser Verfahren sind im Anhang, 9.1, Tabelle 9.4 dargestellt.

**Kondensation:** Die Kondensation erfolgt durch Abkühlung unter den Taupunkt bzw. durch Erhöhung des Gesamtdrucks. Dabei erfolgt eine Verflüssigung von schädlichen Dämpfen im Abgas. Der Reinigungseffekt ist von der Temperatur und vom Dampfdruck abhängig. Die klassische Kondensation mit Kühlwasser wird nur zur Vorabscheidung und zur

Rückgewinnung von bestimmten organischen Stoffen eingesetzt und nicht allein für eine Absenkung der Emissionen unterhalb der von der TA-Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) maximal zugelassenen Werte (BAUMBACH, 1993). Bei der kryogenen Kondensation allerdings dient flüssiger Stickstoff als Kühlmittel, wodurch viel tiefere Temperaturen erreicht werden. Damit steigt auch deutlich der Abscheidegrad, wodurch die Methode eine Vielzahl von neuen Einsatzgebieten hat (GUPTA, 2002; DWIVEDI, 2004).

**Absorption:** Bei der Absorption handelt es sich um die gänzliche und selektive Aufnahme (Sorption) von Gasen und deren Anreicherung in Waschflüssigkeiten (Absorbens). Für hydrophile VOCs ist das Absorbens überwiegend Wasser. Für hydrophobe VOCs schlägt die Literatur, dem Abgasgemisch entsprechend, eine Vielzahl von Emulsionen (DUMONT, 2003), Suspensionen (SAMAK, 2002) und organischen Lösemitteln (PIERUCCI, 2005; HEYMES, 2006a), vor. Die VOCs werden entweder durch physikalische oder chemische Kräfte in der Flüssigkeit gelöst. Ein großer Vorteil der physikalischen Absorption besteht in der Möglichkeit, die organischen Stoffe beispielsweise durch Pervaporation zurückzugewinnen (MÁRKI, 2001; HEYMES, 2006b).

**Adsorption (Physisorption-Chemisorption):** Das Prinzip bei der Adsorption ist die Anreicherung der Schadstoffgase an einen Feststoff mit einer sehr großen Grenzoberfläche (Adsorber) (BAUMBACH 1993). Bei der Führung des Abgases durch den Adsorber werden die organischen Moleküle an dieser Oberfläche physisch oder chemisch gebunden (Physisorption bzw. Chemisorption). Die am häufigsten verwendeten Adsorber sind Aktivkohle, mit einer Oberfläche von 500 bis 1500 m<sup>2</sup>/g (FAUST, 1998 ), und Zeolithe, mit einer Oberfläche von 1 bis 1000 m<sup>2</sup>/g (RICHARDS, 2006). Bei der physikalischen Adsorption werden die VOC chemisch nicht verändert und können daher wiedergewonnen werden (Desorption).

### 1.5.2 Biologische Verfahren

Zu den biologischen Verfahren gehören:

- Biofilter
- Biowäscher
- Biorieselbettreaktor.

Für alle drei Verfahren ist das Prinzip das gleiche: Die Abluftreinigung von Schad- und Geruchsstoffen erfolgt durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen (EDWARDS, 1996). Endprodukte des biologischen Abbaus sind im Idealfall Kohlendioxid, Wasser und Biomasse. Im Anhang, 9.1, Tabelle 9.5 werden die Prinzipschemata der biologischen Verfahren, sowie die wichtigsten jeweiligen Vor- und Nachteile zusammengefasst.

**Biofilter:** Im Fall der Biofiltertechnologie werden die Mikroorganismen auf einem so genannten Träger angesiedelt, der zuständig ist, die Mikroorganismen mit Nährstoffen zu versorgen. Organische Materialien werden dafür vorwiegend eingesetzt. Die Schadstoffe werden auf der Oberfläche der Trägersubstanz sorbiert und durch die Mikroorganismen abgebaut (VDI, 3477). Das Verfahren eignet sich vorwiegend für gut wasserlösliche Lösemittel (BANK, 1995). Die optimale Aktivität der Mikroorganismen ist nur unter bestimmten Bedingungen in der Filterschicht, bezüglich Feuchtigkeit, pH-Wert, Temperatur sowie Sauerstoff- und Nährstoffgehalt, gewährleistet. Daher ist üblicherweise eine Vorbehandlung der Abgase notwendig (WINDSPERGER, 1991; SCHNEIDER, 1996; RENTZ, 1999).

**Biorieselbett - (oder Tropfkörper-) Reaktor:** Bei den Biorieselbettreaktoren werden Füllkörper aus chemisch resistenten, biologisch nicht abbaubaren Materialien eingesetzt. Diese Materialien sind in der Regel aus Kunststoff und dienen den Mikroorganismen als Siedlungsfläche und fördern gleichzeitig den Stoffwechsel. Dadurch ist im Gegensatz zu den Biofilteranlagen ein Austausch des Filtermaterials nicht erforderlich. (BREIHOFER, 1991; VDI, 3477).

**Biowäscher:** Die VOC-Eliminierung erfolgt bei der Biowäsche mit demselben Prinzip wie bei der Absorption. Nur in diesem Fall spielen Mikroorganismen die Rolle des Absorbens. Die zur Regeneration der Waschflüssigkeit eingesetzten Mikroorganismen sind entweder fest auf den Wäschereinbauten als biologischer Rasen angesiedelt (Tropfkörperverfahren) oder sie liegen suspendiert in Form von belebtem Schlamm im Absorbens vor (Aktivschlammverfahren) (BREIHOFER, 1991).

### 1.5.3 Verbrennungsprozesse

Die Nachverbrennung hat sich dank ihrer Flexibilität und hohen Abscheidegraden (99,5-99,8%, RENTZ 1999) als die meist verbreitete Methode erwiesen. Es handelt sich um die

totale Oxidation der Schadstoffe und ihre Umwandlung weitgehend in Kohlendioxid und Wasser. Die Schadstoffe werden entweder unter sehr hohen Temperaturen (**thermische Nachverbrennung**) oder in der Präsenz von Katalysatoren, die die Oxidation bei deutlich niedrigeren Temperaturen ermöglichen (**katalytische Nachverbrennung**), oxidiert. In beiden Verfahren erfolgt eine Vorwärmung des Rohgases mittels Wärmetauscher. Je nach Art des Wärmetauschers werden sie in zwei Gruppen unterteilt:

- **Rekuperative Nachverbrennung:** Das Rohgas wird durch einen Rohrbündelwärmetauscher durchgeführt und durch das heiße Reingas vorgewärmt. Der energetische Wirkungsgrad beträgt um die 70% und ein Zusatzbrennstoff ist notwendig.
- **Regenerative Nachverbrennung:** Die Wärme des Reingases wird in einer Schüttung aus Keramik-Formteilen gespeichert. Diese Wärmespeicherkammer befindet sich unmittelbar in der Oxidationszone und die Wärme steht damit dem Oxidationsprozess zur Verfügung. Ein Wirkungsgrad von 95% kann damit erreicht werden. Dadurch ist der zusätzliche Energiebedarf besonders für niedrigere VOC-Konzentrationen sehr gering.

Das Prinzipschema und die Vor- und Nachteile der thermischen und katalytischen Nachverbrennung werden im Anhang, 9.1, Tabelle 9.6 zusammengestellt.

## **2 Porenbeton als Trägermaterial**

### **2.1 Einleitung**

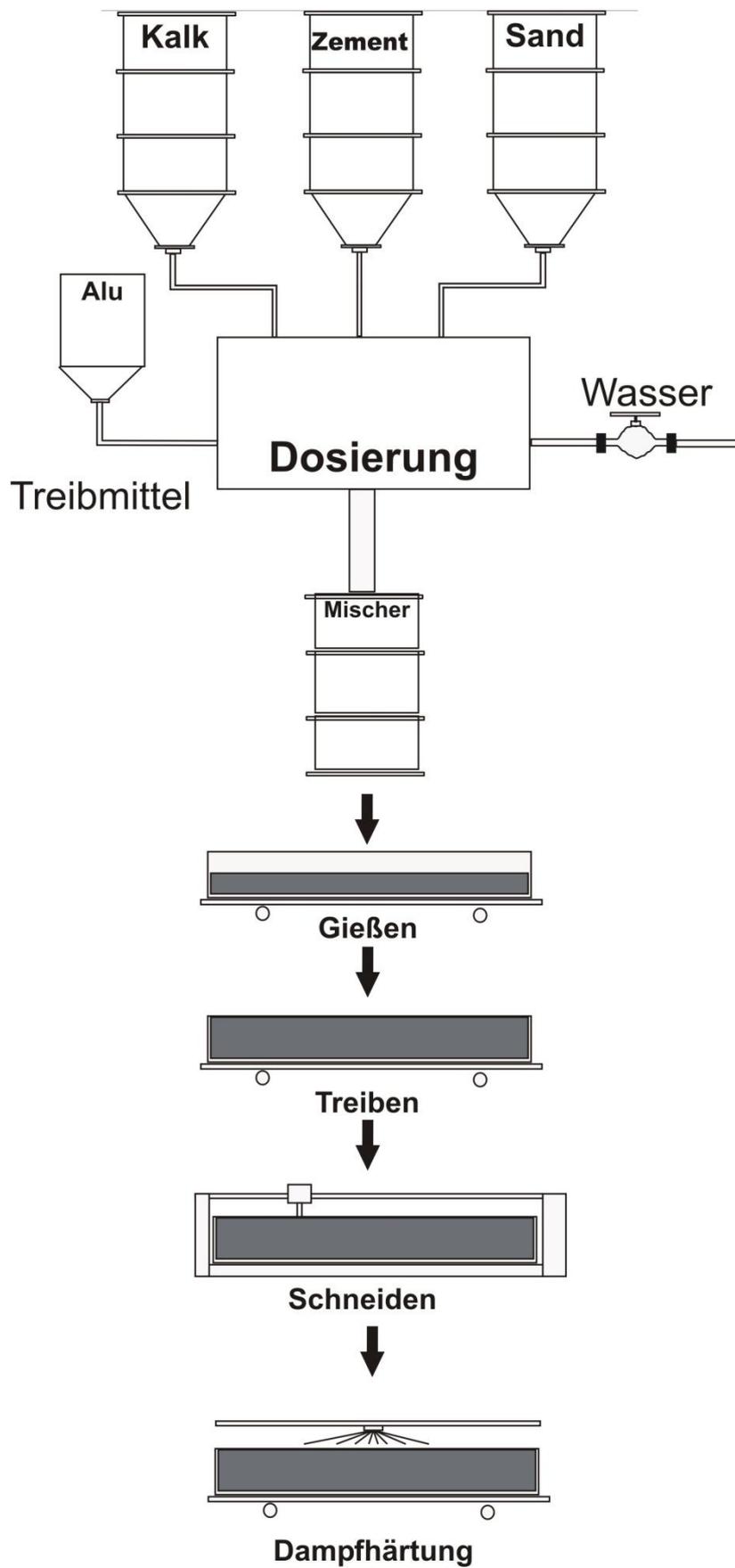
Porenbeton ist ein dampfgehärteter, massiver Baustoff mit einer Rohdichte von 350 bis 800 kg/m<sup>3</sup>. Grundstoffe zu seiner Herstellung sind Branntkalk, Zement und Quarzsand, wobei Aluminiumpulver oder -paste als porenbildendes Treibmittel hinzugefügt wird. Seinen Erfolg in der Bauindustrie verdankt der Porenbeton seiner hohen Wärmedämmung, Brandfestigkeit und Kostengünstigkeit. Tobermorit und Restquartz sind die wichtigsten Bestandteile seiner chemischen Zusammensetzung, mit dem Porenanteil bei rund 80% seines Volumens (WEBER, 2002).

In den Achtzigern des vorherigen Jahrhunderts wurde die besondere Fähigkeit von Tobermorit, Metallionen in seine Struktur aufzunehmen, gründlich erforscht. In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde er in einer Reihe von Anwendungen in der Umweltechnik eingesetzt. Porenbeton, in großen Mengen als Abfall der Bauindustrie erhältlich, wurde in den letzten Jahren ebenfalls von einigen Forschergruppen erfolgreich verwendet.

### **2.2 Geschichte**

Die ersten Schritte in der Entwicklung von Porenbeton sind in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zu finden. Zernikow (1877) entwickelte einen mit überhitztem Wasserdampf gehärteten Kalk-Sand-Mörtel. Durch den Einsatz von hohem Druck im Prozess ist es Michaelis (1881) gelungen, ein hartes wasserfestes Kalziumhydrosilikat zu entwickeln, und damit einen brauchbaren Baustoff herzustellen. Hoffmann (1997) hat mit dem Zusatz von Salzsäuren und Kalksteinmehl experimentiert, um poröses Gips und Zementmörtel zu erzeugen (WEBER, 1991). Das erste amerikanische Patent stammt aus der Forschungsgruppe von Thomas Edison, und seinen Mitarbeitern (AYLSWORTH, 1914) die Zink- und Aluminiumpulver als den porosierenden Blähstoff eingesetzt haben. Eriksson (1923; 1924; 1925) hat ein Verfahren mit Aluminiumpulver als porenbildendes Mittel entwickelt und patentieren lassen. Die industrielle Produktion begann 1929 in Schweden mit dem Markennamen YTONG. Der Name ist eine Buchstabenkombination aus dem Ortsname der ersten Produktionsstätte und aus der schwedischen Bezeichnung für dampfgehärteten Porenbeton:

**YXHULTS ÅNGEHÄRDADE GASBETONG**



*Abbildung 2.1: Herstellung von Porenbeton: Schematische Darstellung*

Eklund (1937) erhielt ebenfalls ein Patent für die Weiterentwicklung des Prozesses. In Deutschland wurde erst nach dem zweiten Weltkrieg eine systematische Erforschung des Baustoffes begonnen. 1945 ist es dem Bauunternehmer Josef Hebel gelungen, das Material mit gespannten Strahldrähten zuzuschneiden und den Weg für die Serienfertigung und die Massenproduktion von Porenbeton zu eröffnen (WEBER, 2002).

## 2.3 Herstellung von Porenbeton

Die Produktion von Porenbeton ist ein stark industrialisierter Prozess, der im Wesentlichen nach den folgenden Schritten erfolgt (Abbildung 2.1):

- Die Dosierung und das Mischen der Grundstoffe
- Das Giessen in Formen
- Das Treiben bei einer Temperatur bis auf 90°C
- Das Schneiden der Formen
- Das Autoklavieren, auch als hydrothermale Härtung bekannt
- Das Laden in Paletten und das Verpacken

Chemisch betrachtet, erfolgt der Herstellungsprozess folgendermaßen:

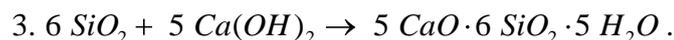
- Branntkalk (CaO) wird nach der folgenden Reaktion hydriert (GUNDLACH, 1973):



- In alkalischem Milieu reagiert Kalk mit Aluminium. Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff bildet feine Poren:

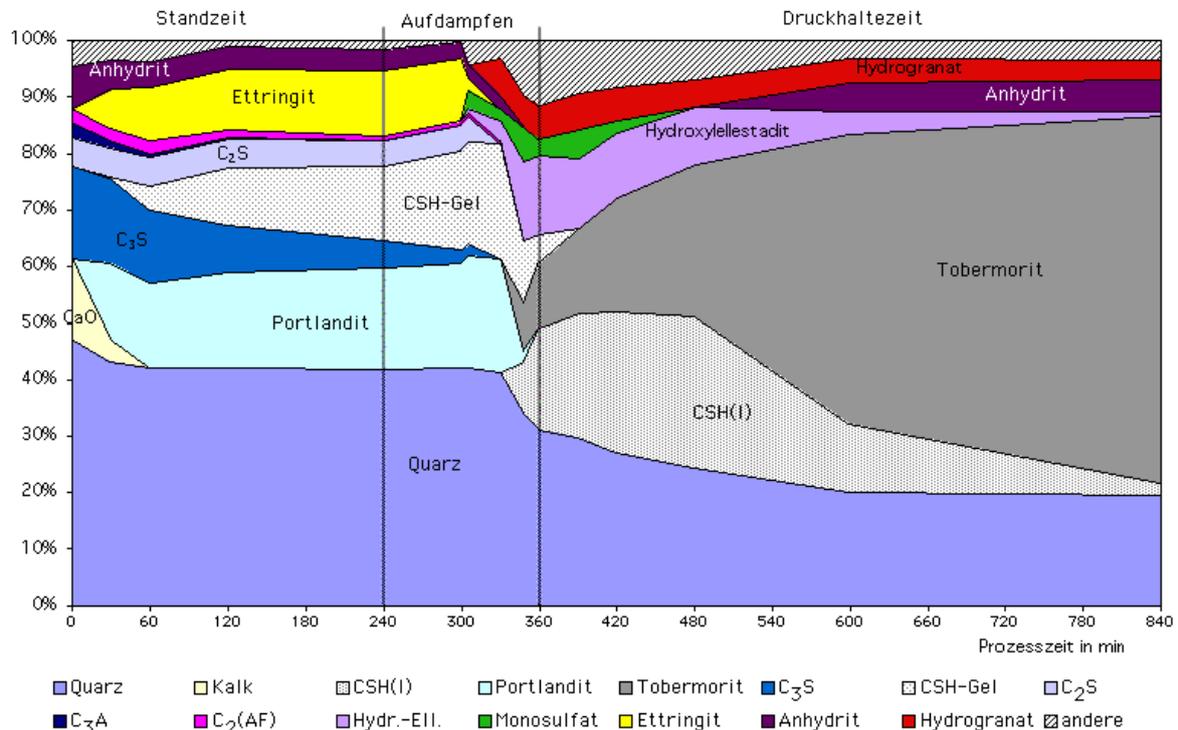


- Tobermorit entsteht bei der Reaktion des Calciumhydroxids mit dem Quarz:



Von der Struktur her ist Porenbeton ein völlig unterschiedliches Material im Vergleich zum konventionellen Beton, obwohl die Grundstoffe dieselben sind. Anders als beim konventionellen Beton hat der Sand im Fall von Porenbeton keine Teilnahme an der chemischen Reaktion und dadurch auch in der Kristallformation. Auf der Abbildung 2.2 ist

der chemische Verlauf bei der Porenbetonherstellung von den Grundstoffen zum Endprodukt graphisch dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Porenbeton: Chemische Umsetzungen während des Herstellungsverlaufs.

Quelle: (SCHOBBER, 2005)

## 2.4 Struktur von Porenbeton

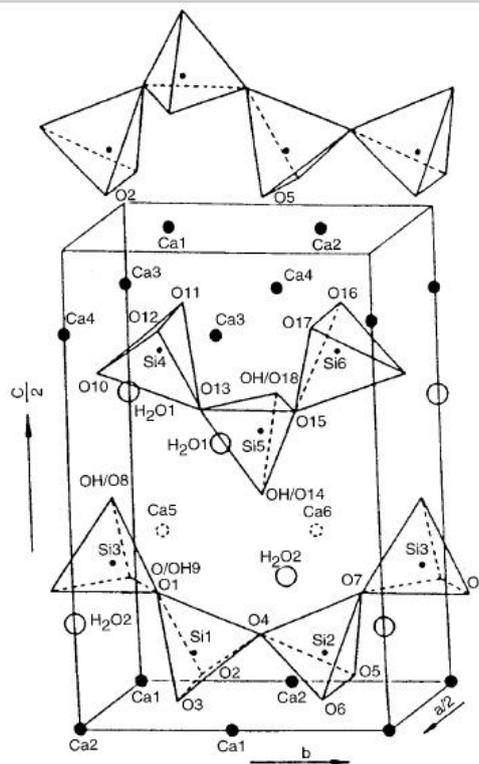
Tobermorit verleiht dem Porenbeton seine hohe Festigkeit trotz des hohen Porenvolumenanteils. Es handelt sich um ein Calciumsilikathydrat (CSH) der Gruppe der Inosilikate (GARBEV, 2004), das synthetisch hergestellt werden kann, aber auch in der Natur vorhanden ist. Heddle (1880) hat zum ersten Mal das Mineral in Tobermory, Schottland entdeckt und beschrieben. Die ersten Untersuchungen von Megaw (1956) gingen von einer orthorhombischen Symmetrie von Tobermorit heraus. Weitere wertvolle Beiträge lieferten Mitsuda (1978) und Hamid (1981).

Es gibt fünf Mitglieder in der Tobermoritgruppe: Clinotobermorit, 14Å-, 11Å-, 10Å- und 9Å-Tobermorit. Die Bezeichnungen 14, 11, 10 und 9Å beziehen sich auf die basalen Abstände der Calciumschicht. Durch sieben Sauerstoffatome koordinierte Ca-Atome bilden kantenverknüpfte Polyeder mit einer pyramidalen und einer domalen Ecke (MEGAW, 1956). Die Besetzung der pyramidalen Ecke ist unterschiedlich für jede Tobermoritgruppe:

- 11 Å-Tobermorit: OH<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>.

- Clinotobermorit:  $O^{2-}$  und  $H_2O$ .
- 9 Å – Tobermorit:  $O^{2-}$  und  $OH$ .

Die Ca-Schichten sind jeweils durch  $Si_3O_9$ -Dreiereinfachketten von Wollastonittyp begrenzt (LIEBAU, 1956). Genauere Aussagen zur Struktur des Tobermorits ermöglichten Moleküldynamiksimulationen (MD) (GRUTZECK, 1989; RICHARDSON, 1993; FAUCON, 1999). Es wird vermutet, dass die teilweise besetzten Ca-Positionen 5 und 6 für die besondere Fähigkeit von Tobermorit verantwortlich sind, Metallionen aufzunehmen (TSUJI, 1989), (Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3:** Kristallstruktur von 11 Å Tobermorit nach Faucon (1999)

Eine thermische Behandlung des 14 Å – Tobermorits führt zu 11 Å und dann weiter zu 9 Å Tobermorit, nach der folgenden Reihe (WIEKER, 1968):



Diese Entwässerungsreihe bis zum 9 Å –Tobermorit ist nur für den so genannten „normalen“ Typ von 11 Å-Tobermorit möglich, im Gegensatz zum „anormalen“, der beim Erhitzen den basalen Abstand von 11 Å beibehält. Die Realstrukturen von beiden 11 Å-Tobermorittypen wurde von Merlino nach der OD-Theorie (Order-Disorder Theorie) beschrieben (MERLINO, 1999; MERLINO, 2000; MERLINO, 2001).

## **2.5 Tobermorit und Porenbeton: Einsatz in umweltverwandten Prozessen**

Komarneni (1982) hat als erster die Fähigkeit von Tobermorit festgestellt, Ca-Ionen durch Cs-Ionen zu ersetzen. In den letzten 25 Jahren haben mehrere Forschergruppen sich mit der Problematik befasst und die wichtigsten Arbeiten wurden auf Tabelle 2.1 zusammengestellt. Von besonderem Interesse ist die Verstärkung dieser Fähigkeit bei  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Na}^{+}$ -modifiziertem Tobermorit. Diese Eigenschaft von Tobermorit hat seinen Einsatz in verschiedenen umweltverwandten Gebieten ausgelöst.

### **2.5.1 Eliminierung von Schwermetallen**

Aufgrund ihrer hohen Toxizität ist die Beseitigung von Schwermetallen in den Abwässern von Metallverarbeitungsindustrien, Gerbereien und Bergbaubetrieben von großer Bedeutung. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Materialien wurde als Adsorbens für diesen Prozess vorgeschlagen (BAILEY, 1999). Tobermorit hat sich als besonders geeignet durchgesetzt.

Siauciunas (2002; 2004a) hat  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Na}^{+}$ -modifizierten Tobermorit hergestellt und die Adsorptionskapazität für  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$ , gemessen. Es hat sich gezeigt, dass  $\text{Na}^{+}$ -modifizierter Tobermorit eine vergleichbare Adsorptionskapazität zu der von Zeolithen besitzt.

Katsumata (2003) hat die Fähigkeit von Montmorillonit, Tobermorit, Magnetit und Silica Gel untersucht,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  im Abwasser in der Galvanotechnikindustrie zu adsorbieren. 10 ml der Schwermetalllösungen wurden durch eine 100 x 16 mm Adsorptionssäule durchgeführt. Die Adsorption von Montmorillonit, Magnetit und Tobermorit war über 80% für  $\text{pH} > 3$ .

Coleman (2003; 2006) hat Asche von verbranntem Altzeitungspapier zur Herstellung von Tobermorit eingesetzt. Die Charakterisierung des hergestellten Materials hat ein hochkristallines Produkt gezeigt, welches im Vergleich zu anderen Tobermoritprodukten

	<b>Kationen</b>	<b>Lösung</b>	<b>Trägersubstanz</b>
(KOMARNENI, 1982)	Cs <sup>+</sup>		Aluminium-modifizierter Tobermorit
(KOMARNENI, 1985a)	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	0,02 N NaCl mit 0,0002N des Metals	Tobermorit (synth. And natural) und Zeoliten
(KOMARNENI, 1985b)	Cs <sup>+</sup>	0,02 N CaCl <sub>2</sub> mit 0,0002N CsCl	(Al+Na)-modifizierter Tobermorit
(SHRIVASTAVA, 1986)	Ni <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Wasser	Krystallischer Tobermorit
(KOMARNENI, 1986)	Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Wasser	Tobermorit, Xonotlit
(KOMARNENI, 1988)	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>		Tobermorit, Xonotlit, Wollastonit
(KOMARNENI, 1989)	Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>		(Al+Na)-modifizierter Tobermorit
(LABHASETWAR, 1989)	Pb <sup>2+</sup> ,		1.1 nm Tobermorit
(TSUJI, 1991)	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	Wasser	(Al+Na)-modifizierter Tobermorit
(SHRIVASTAVA, 1991)	Mg <sup>2+</sup>	Wasser	synth. 11 Å Tobermorit und Xonotlit
(ALTENHEIN-HAESE, 1994)	Th,Ur,Np,Pl,Am	Wasser, gesättigte NaCl-Lösung und Q-Lauge	Hydrotalzit, Tobermorit, Ettringit,CSH Gel
(SHRIVASTAVA, 1994)	Cs <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>		Unterschiedliche (Al+Na)-modifizierte Tobermorite
(AL-WAKEEL, 2001)	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	Wasser und 1M NaOH,KOH und LiOH Lösungen	(Al+Alkali)modifizierter Tobermorit
(SIAUCIUNAS, 2002)	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Wasser	(Al+Na)-modifizierter Tobermorit
(SIAUCIUNAS, 2004a)	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>		(Al+Na)-modifizierter 1.13nm Tobermorit
(COLEMAN, 2006)	Cd <sup>2+</sup>		Tobermorit aus Papierabfall hergestellt

**Tabelle 2.1:** Tobermorit als Ionenaustauscher: Liste von relevanten Studien

durch nur wenige Abweichungen im Kristallgitter gekennzeichnet war. Weitere Untersuchungen ergaben eine Adsorptionskapazität von 167 bis 179 mg Cd<sup>2+</sup>/g Tobermorit.

### **2.5.2 Phosphorrückgewinnung**

Tobermorit wurde in den letzten Jahren als Impfstoff für die Phosphorelimination aus Abwasser eingesetzt. Da der Phosphor im Gegensatz zum Stickstoff nur in fester Form dem Abwasserstrom entnommen wird, sehen alle Verfahrenstechniken zur Phosphorelimination eine chemisch-physikalisch oder biologisch induzierte Überführung des gelösten Phosphors in einen festen Aggregatzustand vor.

Moriyama (2001; 2003) hat Tobermorit als Impfstoffmaterial zur Phosphatabscheidung im Abwasser mit sehr guten Ergebnissen eingesetzt. An einer labortechnischen Anlage wurden Abwässer mit einer Orthophosphatkonzentration von 50 mg/L bis zu 85% entfernt. Wegen des hohen pH-Werts (über 9,5) des Abflusses wäre jedoch eine weitere Behandlung vor der Einleitung in Naturgewässer erforderlich.

Oguz (2003) hat Porenbeton als Impfstoff eingesetzt. Porenbeton-Partikel mit einer Größe von 0,065 bis 2 mm wurden zur Phosphatadsorption untersucht. Die Ergebnisse zeigten eine 99% Phosphateliminierung für Abwässer mit einer KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Konzentration von 100 mg/L bei 55°C und 60 min Rühren. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Moriyama (2003) war ein hoher pH-Wert (~11,5) erforderlich.

Berg (2005a; 2005b; 2006) hat sowohl mit Tobermorit, als auch mit Porenbeton als Impfstoffmaterial für die Kristallisation von Phosphor im Abwasser experimentiert. Zwei Proben mit einer bestimmten Phosphatmenge plus Abwasser von zwei unterschiedlichen Kläranlagen wurden an Festbett-, Durchmischungs- und Fließbettreaktoren im Labor- und Pilotmaßstab untersucht. Die Ergebnisse zeigten eine 80-100% Phosphorelimination im Labor- und 60-100% im Pilotmaßstab.

### **2.5.3 Verfestigung von radioaktiven Abfällen**

Die Verfestigung ist eine der Schlüsseltechnologien zur Entsorgung von radioaktiven Abfällen. Die Versickerungsgefahr wird minimiert, indem der Abfall in einer festen Trägermatrix gespeichert wird.

Shrivastava (2000; 2001) hat die Fähigkeit von 11Å Tobermorit ermittelt, Cs<sup>+</sup> und Sr<sup>2+</sup> Ionen aufzunehmen. Die Versickerungsrate einer 2:3 Mischung von Al<sup>3+</sup>-modifiziertem Tobermorit und Portlandzement war um den Faktor 100 kleiner als beim reinen Portlandzement für beide Schwermetalle.

Hartmann (2004) hat mit der Synthese von Tobermorit mit Quarzsand und Quarzpulver unter dem Einfluss von 15 Gew.% Cd<sup>2+</sup> experimentiert. Die hergestellten Proben wurden mit Röntgen-Diffraktometrie, Infrarot-Spektroskopie und Elektromikroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse zeigten, dass nur Quarzpulver zur Bildung von 11 Å -Tobermorit in der Form von feinsten Nadeln führte.

#### **2.5.4 Andere Einsatzgebiete**

Tamm (2002) hat Ozon zur Minderung von Schadstoffen aus Abgasen mit Absolyt<sup>®</sup> als Träger eingesetzt. Absolyt<sup>®</sup> ist ein mineralisches Kalziumsilikathydrat und ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma YTONG, deren Zusammensetzung aus dem Anhang 9.1, Tabelle 9.3 hervorgeht. Unterschiedliche Mengen von Toluol wurden bei Temperaturen von 25 bis 250 °C in einem Reaktor mit 50 mm Durchmesser behandelt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass bei niedrigen Toluolmengen ( $C_{org} < 100$  ppmv) ein 60-70% Abbau schon im Temperaturbereich von 100-150°C erreicht wird. Weiterhin wurde der Katalysator zur Minderung von Dioxinen und Furanen (PCDD und PCDF) bei Einäscherungsanlagen untersucht.

Kaneco (2003) hat die Adsorption von Humin- und Fulvinsäuren auf Tobermorit, Zeolit, und Molsieben 5A untersucht. 10mL von Humin- und Fulvinsäurelösungen wurden durch eine mit 6g 100x16 mm Adsorptionssäule geführt. In diesem Vergleich hat sich Tobermorit als bestes Adsorbens erwiesen, mit einer Adsorption von mehr als 60% für Fulvin- und 95% für Huminsäuren.

Alandjiyska (2003a) hat Porenbeton zum ersten Mal in der Katalyse eingesetzt. Die Fähigkeit des Porenbetons, als Trägermaterial für Metalloxide zu dienen, wurde durch eine Reihe von Analysen bewiesen. Nickel- und Kupferoxidkatalysatoren auf Basis von Porenbeton wurden durch Nass- und Sprühimprägnierung hergestellt und charakterisiert. Die neu entwickelten Katalysatoren wurden anschließend getestet, indem sie bei der Oxidation von CO in CO<sub>2</sub>

eingesetzt wurden. Die Ergebnisse waren zufrieden stellend und der Herstellungsprozess wurde patentiert (ALANDJIYSKA, 2003d; ALANDJIYSKA, 2003b, 2003c).

Siauciunas (2004b) hat die Adsorptionsfähigkeit von Tobermorit weiter erforscht. Insbesondere wurde nicht modifizierter synthetischer 1,13 nm Tobermorit mit XRD, REM und TEM charakterisiert und seine Fähigkeit zur CO<sub>2</sub>- Adsorption geprüft. 0.21 g CO<sub>2</sub>/g wurden bei einer Temperatur von 50°C bei 100% Luftfeuchte adsorbiert. Ein kinetisches Modell wurde für den Prozess vorgeschlagen.

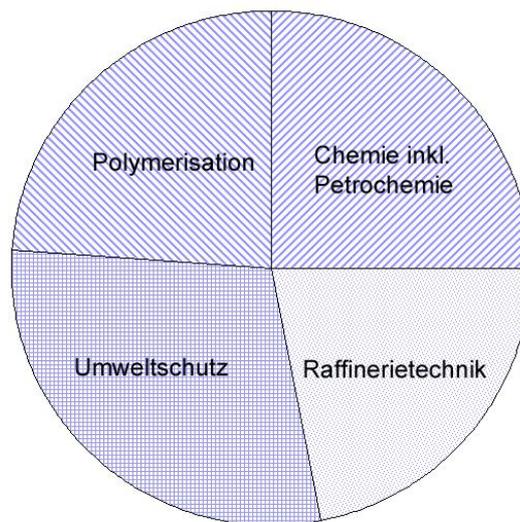
### **3 Zielstellung der Arbeit**

- Die Präparation von Katalysatoren zur Behandlung von Abgasen
- Überprüfung der Möglichkeit, Porenbeton als Träger von Metallkatalysatoren zu dienen
- Die Entwicklung eines chemisch und mechanisch stabilen Katalysators auf der Basis Porenbeton, der bei möglichst niedrigen Temperaturen aktiv ist.
- Die Charakterisierung des entwickelten Katalysators mit einer umfassenden Reihe von Analysen.
- Der Katalysator soll zur katalytischen Nachverbrennung von flüchtigen organischen Verbindungen getestet werden.

## 4 Katalysatorherstellung

### 4.1 Einleitung

Die große Bedeutung der Katalyse in der chemischen Industrie ist unumstritten. Im Jahr 2002 belief sich der weltweite Markt von Feststoffkatalysatoren auf 9,5 Mrd. € (WINNACKER, 2004). Davon wurden ungefähr 29% im Bereich Umweltschutz investiert (Abbildung 4.1). Es stehen eine Vielfalt von Katalysatoren und von Methoden zu ihrer Synthese zur Verfügung.



*Abbildung 4.1: Marktanteile von Feststoffkatalysatoren nach Anwendung (2002).*

#### 4.1.1 Klassifizierung von festen Katalysatoren

**Klassifizierung nach der Textur:** Je nach der Textur des Katalysators unterscheidet man zwischen **Kompakt-** und **porösen** Katalysatoren. Kompaktkatalysatoren haben eine verhältnismäßig kleine spezifische Oberfläche. Die aktiven Zentren befinden sich an der äußeren Oberfläche des Partikels. Kompaktkatalysatoren werden in Fällen angewandt, in denen die äußere Diffusion der Reaktanden und/oder der Produkte durch den Grenzfilm des Katalysatorpartikels der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist (BAERNS, 2006)

Bei porösen Katalysatoren findet die katalytische Reaktion nicht nur an der äußeren Oberfläche, sondern auch an den Poren des Katalysatorpartikels statt. Ihre spezifischen Oberflächen bewegen sich überwiegend in einer Größenordnung von 100 bis 1000 m<sup>2</sup>/g (SCHÜTH, 2002). Nach IUPAC unterscheidet man je nach Porendurchmesser  $d_p$  zwischen:

- Mikroporen ( $d_p < 2 \text{ nm}$ )

- Mesoporen(  $50\text{nm} \leq d_p < 200\text{ nm}$  )

- Makroporen ( $d_p > 50\text{ nm}$ )

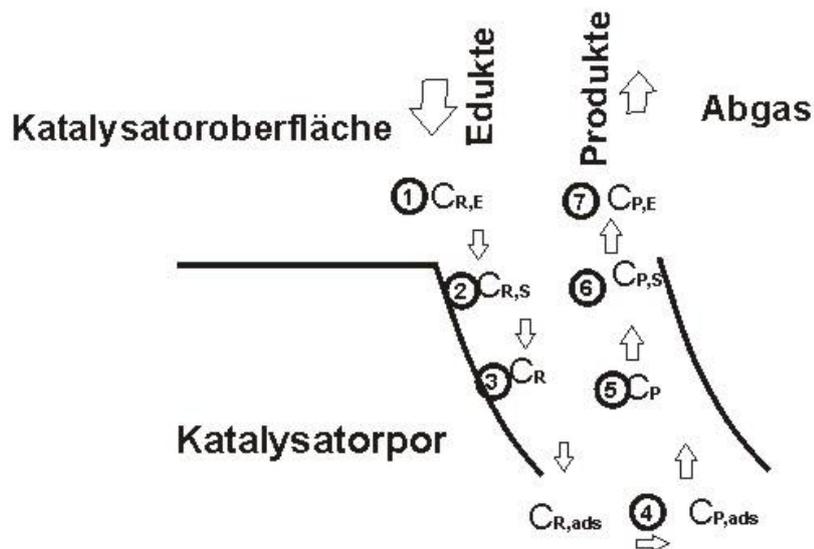
**Klassifizierung nach der Verteilung der Aktivkomponente:** Nach der Verteilung der Aktivkomponente teilt man die Katalysatoren in **Voll-** oder **Trägerkatalysatoren ein**. Die Vollkatalysatoren bestehen hundertprozentig aus dem aktiven Stoff. Charakteristische Beispiele sind  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$ .

Bei den Trägerkatalysatoren befindet sich die katalytisch aktive Komponente fein verteilt auf den Poren des Trägers. Dabei kann der Träger völlig inaktiv sein, oder eine wichtige Funktion im katalytischen Zyklus übernehmen.

#### 4.1.2 Kinetik

Die Reaktion an der Oberfläche eines porösen Katalysators gliedert sich nach den folgenden Teilschritten (FRITZ, 1992):

1. Die Edukte werden von der Gasphase durch die Grenzschicht zur äußeren Katalysatoroberfläche übertragen. Sowohl Diffusion, als auch Gasströmung beeinflussen diesen Stoffübergangsprozess, es handelt sich also um einen konvektiven Prozess.
2. Die Edukte werden durch Diffusion in die Poren des Katalysators übertragen. Der größere Katalysatoranteil befindet sich innerhalb der Katalysatorporen, die Reaktionspartner müssen also durch den Hohlraum diffundieren.
3. Ein oder mehrere Reaktionspartner werden an der inneren Katalysatoroberfläche adsorbiert. Das ist ein nötiger erster Schritt der Reaktion.
4. Mindestens ein adsorbierter Reaktionspartner reagiert mit dem Katalysator.
5. Die Reaktionsprodukte werden an der inneren Katalysatoroberfläche desorbiert.
6. Die Reaktionsprodukte diffundieren von der inneren Oberfläche an die äußere Katalysatoroberfläche.
7. Die Reaktionsprodukte werden von der äußeren Oberfläche des Katalysators in die fluide Phase übertragen.



*Abbildung 4.2: Teilschritte einer heterogen katalysierten Gasreaktion*

## 4.2 Katalysatorherstellungsmethoden

Das Spektrum von Methoden zur Herstellung fester Katalysatoren reicht über den ganzen Bereich der Festkörperchemie hinaus. Die bedeutendsten Methoden werden auf der **Abbildung 4.3** veranschaulicht.

### 4.2.1 Herstellung von Feststoffkatalysatoren

- **Fällung**

Die Fällung gilt als die Methode mit der größten Bedeutung zur Herstellung von Feststoffkatalysatoren, da die unumstritten wichtigsten industriellen Katalysatorträger,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  überwiegend durch dieses Verfahren hergestellt werden. Die Ausgangsverbindung ist üblicherweise die Lösung eines Metallhydroxids oder -Carbonats. Dieser Ausgangsverbindung wird ein Fällungsmittel, in der Regel eine Lauge oder Säure, zugegeben. Dabei verändert sich der pH-Wert, bis das Salz ausfällt. Eine zweite Möglichkeit ist die Entfernung des Lösungsmittels durch Verdampfen. Anschließend wird das feste Produkt der Fällung abfiltriert und unter kontrollierten Bedingungen kalziniert und in den angestrebten Katalysator oder Katalysatorträger umgewandelt.

- **Mitfällung (Eng.: Co-precipitation)**

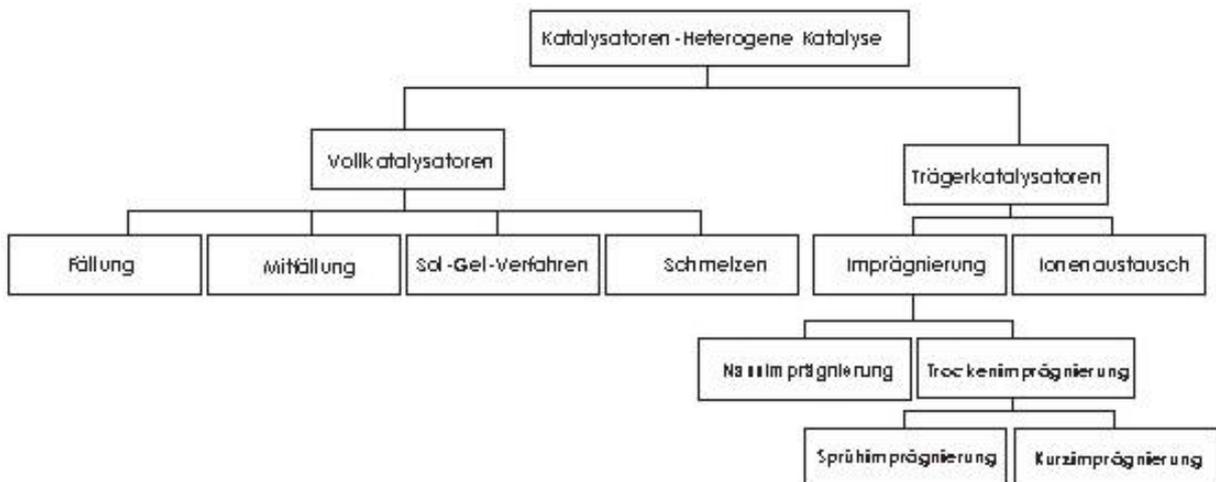
Typische Produkte der Mitfällung sind Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO und Sn-Sb-Oxide. Es handelt sich dabei um die simultane Fällung von mehr als einer Komponente aus einer wässrigen Metallsalz-Lösung oder einem –Sol.

- **Sol-Gel-Verfahren**

Durch das Sol-Gel-Verfahren werden Metalloxidkatalysatoren wie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> hoher Reinheit und Porosität hergestellt. Als Ausgangsstoffe dienen metallorganische Verbindungen wie Tetraethoxysilan, Triisopropylaluminium, Tetrabutoxytitan oder Tri-n-propoxyzirconium. Durch Hydrolyse und Kondensation entsteht eine kolloidale Lösung mit einem Netzwerk von partiell hydrolysierten Partikeln mit einer Größe im Bereich von 1nm bis 1 µm, ein Sol, das durch weitere Vernetzung sich in ein Gel verwandelt. Unpolare Bindungen, Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken sind für den Zusammenhalt des Gels verantwortlich, das je nach Trocknungsverfahren Xero-, Kry- oder Aerogel benannt wird (HENCK, 1990).

- **Schmelzen**

In kleinerem Maßstab werden Katalysatoren durch das Schmelzen geeigneter Vorläuferverbindungen hergestellt. Nach einer raschen Abkühlung wird die erstarrte Schmelze zerkleinert, und anschließend kalziniert (ERTL, 1999).



**Abbildung 4.3:** Herstellung von Feststoffkatalysatoren: Überblick

## 4.2.2 Herstellung von Trägerkatalysatoren

- **Imprägnierung**

Die Imprägnierung gilt als die wichtigste Methode zur Herstellung von Trägerkatalysatoren. Der poröse Träger wird mit der Lösung einer Ausgangsverbindung der katalytischen Aktivkomponente in Kontakt gebracht. Durch Adsorption wird der gelöste Stoff auf die Trägeroberfläche gebunden. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert, getrocknet und kalziniert.

Da in der Regel Kapillarkräfte den Stofftransport in den Poren verursachen, spricht man auch von **Kapillarimprägnierung**, im Gegensatz zur **Diffusionsimprägnierung**, die von kleinerer industrieller Bedeutung ist. Weiterhin unterscheidet man zwischen **Nassimprägnierung** und **Trockenimprägnierung**. Im ersten Fall wird der Träger in einen Lösungsüberschuss der Ausgangsverbindung getränkt, währenddessen bei der Trockenimprägnierung eine dem Trägervolumen entsprechende Menge zugegeben wird. Der Vorteil der Trockenimprägnierung ist eine präzise Kontrolle der Konzentration der Aktivkomponente. Eine Variante der Trockenimprägnierung ist die Sprühimprägnierung. In diesem Fall wird die Ausgangsverbindung auf den Träger gesprüht, beispielsweise in einer Sprühgranulationswirbelschichtanlage (ALANDJIYSKA, 2003a).

- **Ionenaustausch**

Voraussetzung ist, dass der Träger ein Ionenaustauscher ist. Die am meisten eingesetzten Träger für Ionenaustauschkatalysatoren sind die **Zeolithe**. Der Ionenaustausch findet in der Regel in einer wässrigen Lösung statt. Als Alternative für Fälle wo keine wasserlösliche Salze gebildet werden können, bietet sich der Festkörperionenaustausch an (KARGE, 2002).

- **Chemische/ Metallorganische Gasphasenabscheidung** (Eng.: Chemical Vapor Disposition (CVD)/ Metal Organic Chemical Vapor Disposition (MOCVD))

Dabei handelt es sich um die Adsorption anorganischer oder metallorganischer Verbindungen aus der Gasphase (ERTL, 1999).

## 4.3 Anforderungen an die Katalysatorherstellung

### 4.3.1 Anforderungen an den Träger

Der Katalysatorträger soll folgende Anforderungen erfüllen (RIEKERT, 1984):

- Hohe Porosität und Porenradienverteilung

Die Porosität bestimmt die Adsorptionskapazität des Trägers. In der Katalyse bezeichnet man damit das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu dem gesamten Volumen des Haufwerks.

- Hohe Tortuosität.

Die Tortuosität ist eine Einflussgröße, die die Struktur der Transportkanäle charakterisiert. Sie berücksichtigt alle anderen Faktoren, die das Porengefüge beeinflussen – unregelmäßige Porenradien, gekrümmte Poren, Verzweigungen oder Sackporen (SATTERFIELD, 1970; WANG, 1983).

- Bruchfestigkeit – Gutes Abriebsverhalten

Die hohen Beanspruchungen bei allen katalytischen Prozessen erfordern eine hohe Stabilität des Trägermaterials. Abrieb und Katalysatorbruch können durch Flugstäube und Schwingen in der Anlage verursacht werden.

#### **4.3.2 Anforderungen an die Aktivstoffe**

Für die Auswahl eines Aktivstoffs zur heterogenen Katalyse werden folgende Parameter berücksichtigt:

- Aktivität

Die Aktivität ist eine katalysatorspezifische Eigenschaft. Damit bezeichnet man die Fähigkeit, unter definierten Bedingungen die betreffende Reaktion mit einer bestimmten, möglichst hohen Geschwindigkeit ablaufen zu lassen. Die Aktivität kann folgendermaßen gemessen werden:

- Durch den Umsatzgrad bei gegebener Temperatur, Konzentration und Kontaktzeit,
- Temperaturen und Kontaktzeiten, die zum Erreichen bestimmter Umsatzgrade bzw. Reingaskonzentrationen erforderlich sind,
- Geschwindigkeitskonstante bzw. Aktivierungsenergie der katalytischen Reaktion im Vergleich zur Reaktionsführung ohne Katalysator.

- Selektivität

Die Aktivstoffe sollen möglichst zu keinen unerwünschten Produkten führen. Im Fall der katalytischen Nachverbrennung, heißt es, dass die Oxidation ausschließlich zu der Herstellung von Wasser und Kohlendioxid führen soll.

- Regenerierbarkeit

Die Möglichkeit, den Katalysator zu regenerieren verlängert das Leben des Katalysators und dient dabei zur Minimierung der Verfahrenskosten.

- Stabilität

Unter Stabilität ist die Auswahl eines geeigneten Aktivstoffs zu verstehen, der eine möglichst lange Aktivität und Selektivität des Katalysators gewährleistet. Diese ist von einer Reihe von Einflüssen abhängig:

**Chemische Einflüsse:** Im Rohgas enthaltene Stoffe können mit den aktiven Komponenten oder mit dem Trägermaterial reagieren, und eine Katalysatorvergiftung hervorrufen. Folgen sind die Veränderung der chemischen Zusammensetzung, eine Verminderung der aktiven Oberfläche oder die Blockierung von aktiven Zentren.

**Thermische Einflüsse:** Mit der Steigerung der Temperatur nimmt auch das Vorkommen bestimmter unerwünschter Katalysatorstrukturänderungen stark zu. Zu solchen Veränderungen gehören Kristallwachstum, Bildung von inerten Verbindungen, oder Sinterung.

**Mechanische Einflüsse:** Im Fall der Vollkatalysatoren unterliegen die Aktivstoffe ähnlichen Kriterien wie die Träger.

## 4.4 Katalysatorauswahl

### 4.4.1 Auswahl des Trägers

Als Träger wird Porenbeton im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt. Das Material zeichnet sich wegen folgender Eigenschaften aus:

- Besitzt eine hohe Adsorptionskapazität.
- Ist ein sehr guter Ionenaustauscher.
- Ist in großen Mengen vorhanden.
- Abfallpartikel könnten benutzt werden, was einerseits die Anschaffungspreisen des Katalysatorträgers drastisch senkt und andererseits die Wiederverwertbarkeit von Porenbeton als Material erhöht.
- Thermische Beständigkeit

### 4.4.2 Auswahl der Aktivstoffe

Im Vergleich zu den Edelmetallkatalysatoren haben die Übergangsmetallkatalysatoren eine niedrigere Aktivität. Sie zeichnen sich trotzdem wegen bestimmter Vorteile aus. Die Übergangsmetallkatalysatoren sind resistenter gegen halogen-, blei- und schwefelhaltige

Substanzen, die in den VOCs vorkommen (SPIVEY, 1987; KANG, 1994; PRADIER, 2000). Wegen der nur partiellen Besetzung der d-Elektronenschale kommen sie in mehreren Oxidationsstufen und Strukturen vor (AZAROFF, 1963). Ein zusätzlicher Vorteil der Übergangsmetallkatalysatoren sind die niedrigeren Anschaffungspreise. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kupfer(II)-, Chrom(III)-, und Titan(IV)-Oxidkatalysatoren hergestellt. Im Anhang, 9.3, wird auf den Tabellen 9.7-9.9 eine Auswahl der neuesten Studien mit Herstellungsmethoden für Kupfer-, Chrom- und Titanoxid zusammengefasst.

**Kupfer(II)oxid** und **Chrom(III)oxid** haben schon in mehreren Studien ihre Fähigkeit bewiesen, als Totaloxidationskatalysatoren zu wirken. Beide Materialien wurden schon ausreichend erforscht, mit Nassimprägnierung als die meist angewandte Methode. Ihre Herstellungsmethoden führen zu stabilen Produkten mit hoher Kristallinität. Kupfer wurde darüber hinaus auch erfolgreich als Aktivstoff mit Porenbeton als Träger in der Arbeit von Alandjiyska (2003a) untersucht.

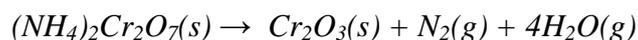
**Titan(IV)oxid** ist ein Halbleiter mit zahlreichen Anwendungen, der als ein guter „konventioneller“ Totaloxidationskatalysator gilt. Das besondere Interesse an diesem Material verdankt er aber den photokatalytischen Effekt seiner Nanopartikeln. Die photokatalytische Oxidation von VOCs - mit Titanoxid in der Regel als Vollkatalysator- ist ein relativ neues Forschungsgebiet, auf dem immer noch sehr intensiv gearbeitet wird.

#### 4.4.3 Auswahl der Ausgangsverbindung

**Kupferkatalysator:** Kupfernitrat wird überwiegend in der Literatur als Ausgangsverbindung vorgeschlagen und in dieser Arbeit auch verwendet. Bei 170°C entsteht Kupferoxid als einziges festes Produkt:

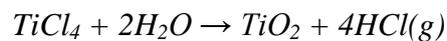


**Chromkatalysator:** Die am meisten eingesetzte Ausgangsverbindung ist Chromnitrat. In dieser Arbeit wurde Chromoxid nach der Methode von Bi (1996) und Zhao (2007) mit Ammoniumdichromat als die Ausgangsverbindung hergestellt. Der thermische Abbau von Ammoniumdichromat erfolgt bei 170°C nach der Reaktion:

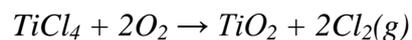


**Titankatalysator:** Die Forschung zur optimalen Herstellung von Titanoxidkatalysatoren ist immer noch in Entwicklung. Die Aktivität des Katalysators ist stark von der Partikelgröße und der Kristallinität abhängig. Sehr unterschiedlich ist auch das Verhalten seiner zwei Hauptmodifikationen, Anatas und Rutile. Die am meisten eingesetzten Substanzen sind Titan-tetraisopropoxid (auch als TTIP bekannt, chemische Zusammensetzung:  $Ti(OC_3H_7)_4$ ),

und Titaniumtetrachlorid,  $TiCl_4$ . Das Sol-Gel-Verfahren wird für TTIP meist benutzt (BAE, 1998; ZHU, 2000; AGUADO, 2002; MARTYANOV, 2004), wobei für  $TiCl_4$  überwiegend die Hydrolysemethode in Einsatz kommt (PELIZZETTI, 1993; YANAGISAWA, 1999; ZHANG, 1999; ZHANG, 2003). Beim Sol-Gel-Verfahren verlaufen die Hydrolyse und Kondensation der Alkoxide sehr rasch und erschweren die Kontrolle der Bedingungen, um ein Produkt mit bestimmten erwünschten Eigenschaften zu erhalten. Zusätzlich tendieren die Titanoxidpartikeln zu agglomerieren (LÉAUSTIC, 1989; NIEDERBERGER, 2002). Die Hydrolyse von Titan-tetrachlorid bereitet ähnliche Probleme wegen der regen exothermen Reaktion:



Es wurde als Alternative die Nassimprägnierung vorgeschlagen, wobei das Titan-tetrachlorid in eine Alkohollösung getränkt wird. Dies wurde auch in anderen, aktuellen Studien erwähnt (VIOUX, 1997; HAY, 2001; NIEDERBERGER, 2002; FANG, 2003):

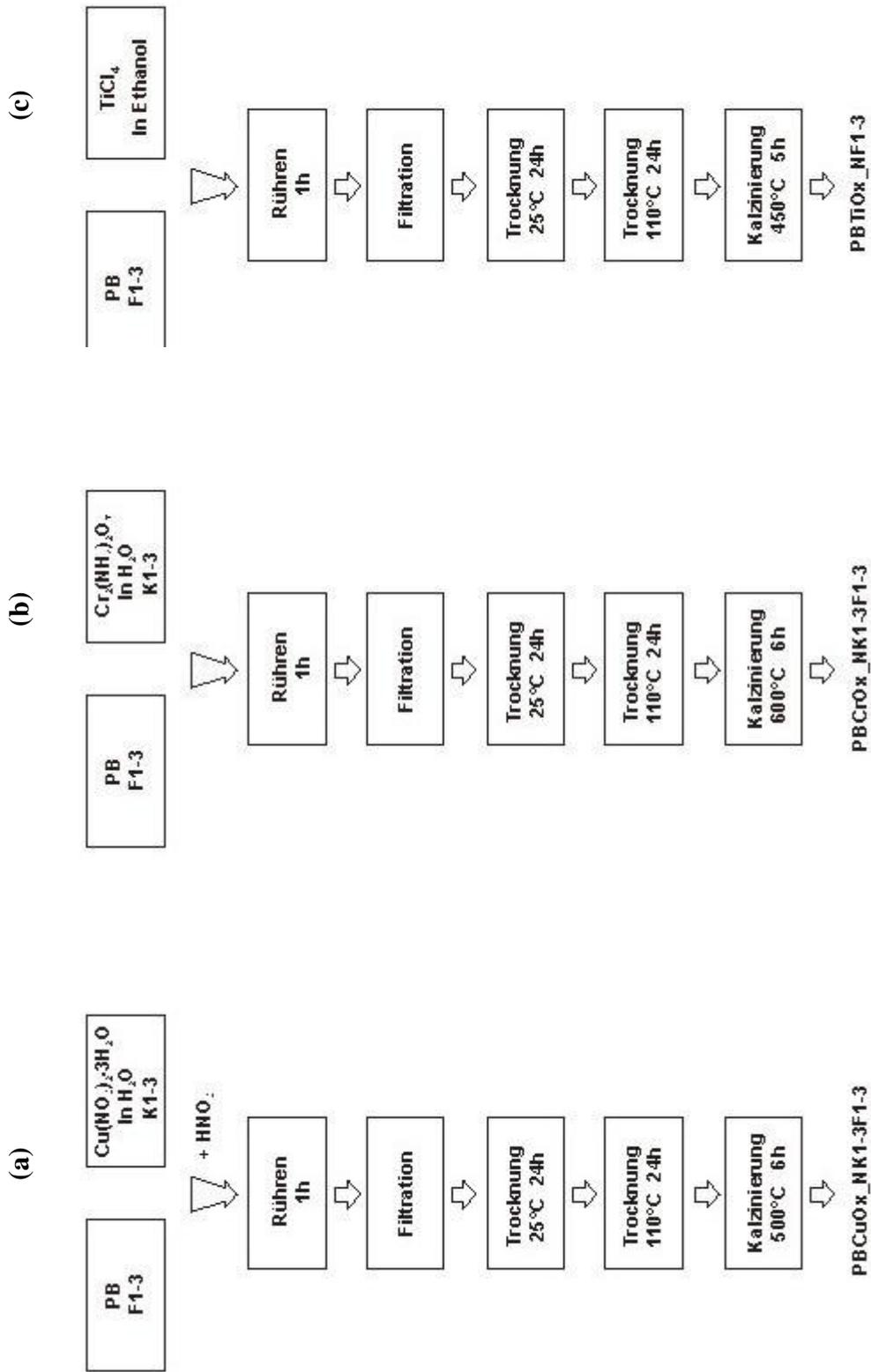


## 4.5 Synthesevorschrift

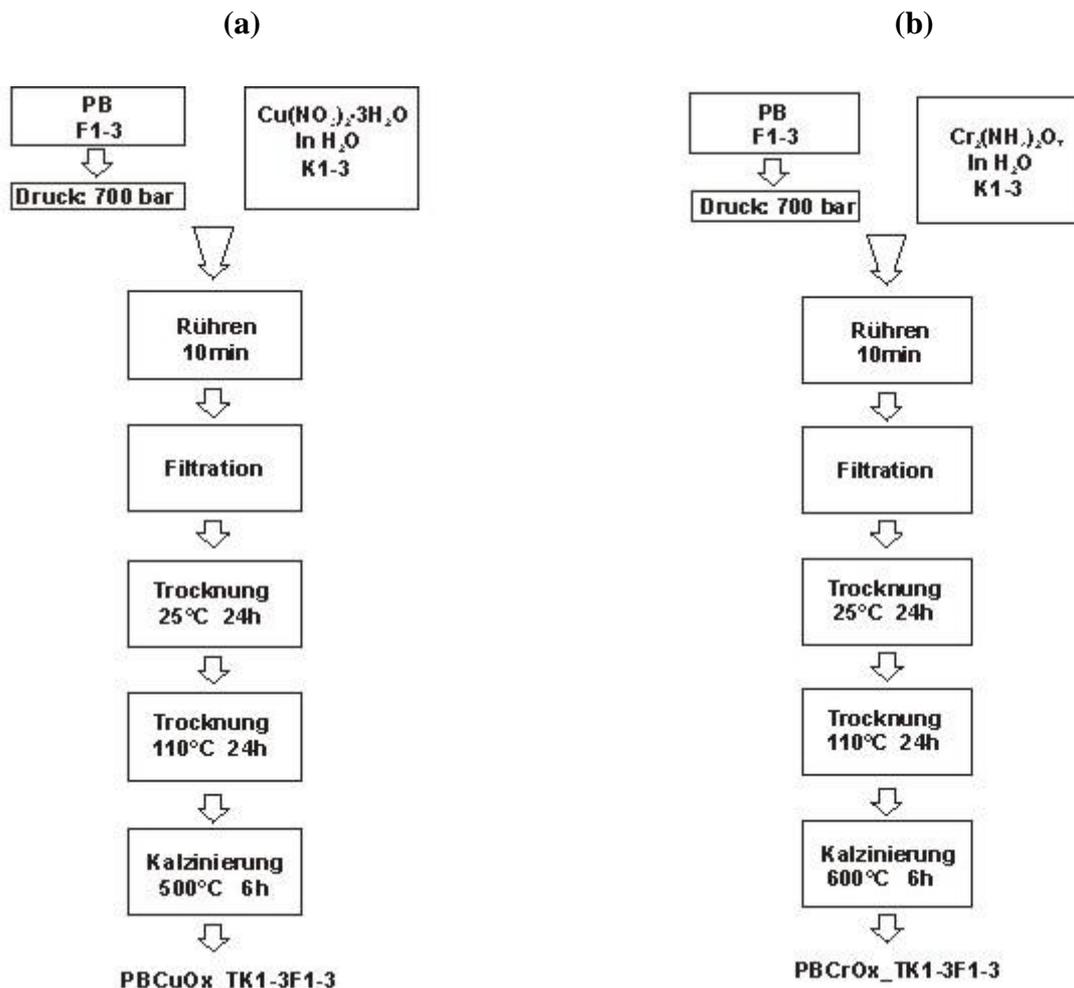
Der Porenbeton wurde von der Firma YTONG geliefert. Die Porenbetonsteine wurden zerkleinert, klassiert und in drei Fraktionen geteilt. Anschließend wurden zwei Vorgehensweisen zur Herstellung angewandt, nämlich Nassimprägnierung und Trockenimprägnierung unter Vakuumbedingungen.

### 4.5.1 Nassimprägnierung

Die Nassimprägnierung wird nach der Vorschrift von Beck (1992) durchgeführt. Als erster Schritt wird eine Metallsalzlösung unterschiedlicher Konzentrationen vorbereitet. Der Träger wird zudem in der Metallsalzlösung getränkt. Bei der Tränkung in der Kupfernitratlösung wird besonders bei den kleineren Fraktionen wegen des basischen Charakters des Porenbetons Kupferhydroxid gebildet, was zu einer Verstopfung der Poren führt. Um den Niederschlag zu verhindern, wurde der pH-Wert bei 7 mit einer  $HNO_3$ -Lösung reguliert (Abbildung 4.4a). Nach 1-3 h Rühren wird der Katalysator abfiltriert, getrocknet und kalziniert. Die Tränkung des Trägers erfolgt in der Regel in einem wässrigen Medium. Nur im Fall von  $TiCl_4$  wird eine Ethanol-lösung bevorzugt (Abbildung 4.4c), um die stark exotherme und trägerbeschädigende Reaktion mit dem Wasser zu vermeiden (VORONIN, 1995).



**Abbildung 4.4:** Kupfer- (a), Chrom- (b) und Titan- (c) -katalysatorherstellung durch Nassimprägnierung



**Abbildung 4.5:** Kupfer- (a) und Chrom- (b) -katalysatorherstellung durch Trockenimprägnierung unter Vakuumbedingungen

#### 4.5.2 Trockenimprägnierung unter Vakuumbedingungen

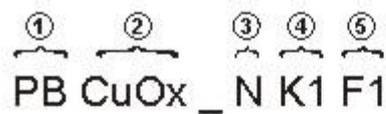
Diese Herstellungsmethode ist eine Kombination der klassischen Trockenimprägnierungsmethode, wie beispielsweise von Chang (2005) beschrieben, und einer von Larsson (1998) vorgeschlagene Variante der Nassimprägnierung unter Vakuumbedingungen. Die Trägerpartikel werden in eine Saugflasche eingebracht. Mithilfe einer angeschlossenen Drehkolbenpumpe wird ein Grobvakuum von 700 mbar erreicht. Eine dem Trägervolumen entsprechende Menge von der Metallsalzlösung wird anschließend durch einen Tropftrichter hinzugegeben. Bei dem niedrigeren Druck wird der Siedepunkt der Lösung auch bei Raumtemperatur erreicht, was rigoroses Schütteln verursacht. Nach 5-15 Minuten wird der Träger abfiltriert und nach demselben Prinzip wie bei der Nassimprägnierung getrocknet und

kalziniert (**Abbildung 4.5**). Vorteile dieser Methode sind die kürzeren Imprägnierungszeiten und eine regelmäßige Metallverteilung auf der Trägeroberfläche.

Um die optimalen Bedingungen zur Katalysatorherstellung festzustellen, wurden folgende Parameter variiert:

- Der Porenbetontyp
- Die Ausgangsverbindungskonzentration
- Die Porenbetonpartikelfraktion

Eine detaillierte Erklärung zur Probenbezeichnung ist aus der **Abbildung 4.6** zu entnehmen.



- ① Katalysatorträgertyp (PB=Porenbeton - Firma YTONG, PBMatB= Porenbeton - Firma Cirkel GmbH & Co.KG)
- ② Aktivstoff (MeOx: Metalloxid, MeS: Metallausgangsverbindung, Me = Cu, Cr, Ti)
- ③ Herstellungsmethode (N:Naßimprägnierung, T: Trockenimprägnierung)
- ④ Aktivstoff - Konzentration (mol/l) (Kupfer: K1: 0,6 K2: 0,75 K3: 0,9; Chrom: K1: 0,5 K2: 0,75 K3: 1)
- ⑤ Porenbeton - Partikelfraktion (F1: 0,4-1mm F2: 1-2mm F3: 2-4mm)

*Abbildung 4.6: Schlüssel zur Probenbezeichnung*

## 5 Porenbeton-Charakterisierung

### 5.1 Differentialthermoanalyse-Thermogravimetrie (DTA-TG)

#### 5.1.1 Einführung

Die Thermoanalyse liefert wichtige Informationen über die chemischen Veränderungen im Material, welche mit steigenden Temperaturen vorkommen. Die Analyse wurde für die Porenbetonproben an einem Mettler-Gerät bei einer Temperatur von 30° bis 900°C in Schritten von 10°C/min und in einer Luftatmosphäre durchgeführt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat als Referenzsubstanz gedient. Die Ergebnisse wurden anschließend mit der STARe-Software ausgewertet.

#### 5.1.2 Ergebnisse

Das Diagramm der DTA-Analyse für eine 1-2 mm-Porenbetonprobe ist im Anhang, 9.2, auf der Abbildung 9.1 und die Schritte der Verfahrensweise auf der Tabelle 5.1 dargestellt. Der flache, endotherme Bereich unter 300°C mit einem Maximum bei 180°C ist der Abgabe des physisch absorbierten Wassers zuzuschreiben. Im Bereich von 650° bis 800°C sind noch zwei endotherme Effekte zu erkennen. Der kleinere Effekt bei 680°C ist mit der Wasserabgabe von OH-Gruppen verbunden. Der stärkere Effekt bei 750°C hängt mit der Entsäuerung von Kalzit zusammen (WALK-LAUFFER, 2002; ALANDJIYSKA, 2003a).

Schritt	I	II	III
Höchsttemperatur (°C)	180	680	750
Gewichtverlust (%w/w)	6,7351	1,2699	1,3792

*Tabelle 5.1: DTA-Analyse einer Porenbetonprobe 1-2mm.*

### 5.2 Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FT-IR)

#### 5.2.1 Einführung

Die Infrarotspektrometrie ist eine schnelle, zuverlässige Methode mit einem hohen Informationsgehalt, die neben der qualitativen Aufklärung der Molekülstruktur auch wichtige quantitative Informationen liefert.

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer vom Typ 860 der Firma Nicolet. Die Angabe der Wellenzahlen erfolgt in cm<sup>-1</sup> im Bereich von 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Die Banden werden nach ihrer Intensität durch vs (very

strong), s (strong), m (medium), w (weak) und vw (very weak) charakterisiert. Verbreitete Banden werden mit br (broad) gekennzeichnet. In der **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** sind die Messparameter für die Aufnahme der Infrarotspektren zusammengefasst.

Parameter	Wert
Messbereich	IR
max. Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	4000
min. Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	400
Scanzahl	128
Laser Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	15798
Resolution [cm <sup>-1</sup> ]	8,0
Apodisation	Blackmann Harris 3-Term
Apertur	6,0
Stabilisationsverspätung	2
Strahlteiler	KBr
Strahlquelle	Globar
Detektor	DTGS ( <b>D</b> euteriertes <b>T</b> riglycinsulfat)

*Tabelle 5.2: Messparameter für die IR-Transmissionsmessung*

### 5.2.2 Ergebnisse

Das IR-Spektrum einer Porenbetonpartikelprobe mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm ist in Abbildung 5.1 wiedergegeben. Es wurden Absorptionsbanden bei 3405, 1626, 1425, 968, 670, 620 und 445 cm<sup>-1</sup> gefunden.

Die Adsorptionsbanden bei 3405 und 1626 cm<sup>-1</sup> sind charakteristisch für die Wassermoleküle. Bei 3405 cm<sup>-1</sup> handelt es sich um eine breite Bande, die der Valenzschwingung der Wasserhydroxylgruppe und den intramolekulären H-Brücken zuzuschreiben ist. Der Peak bei 1626 cm<sup>-1</sup> andererseits ist auf die  $\delta$ -Deformationsschwingung der Wassermoleküle zurückzuführen. 1425 cm<sup>-1</sup> entspricht der C-O Streckschwingung. Die Banden bei 968, 620 und 445 cm<sup>-1</sup> sind alle mit Deformationsschwingungen der SiO<sub>4</sub> Tetraeder verbunden. Bei 968 cm<sup>-1</sup> handelt es sich um die in-plane Deformationsschwingung, bei 670 cm<sup>-1</sup> um die out-of-plane  $\gamma$ -Deformationsschwingung und bei 445 cm<sup>-1</sup> um die O-Si-O out-of-plane Deformationsschwingung.

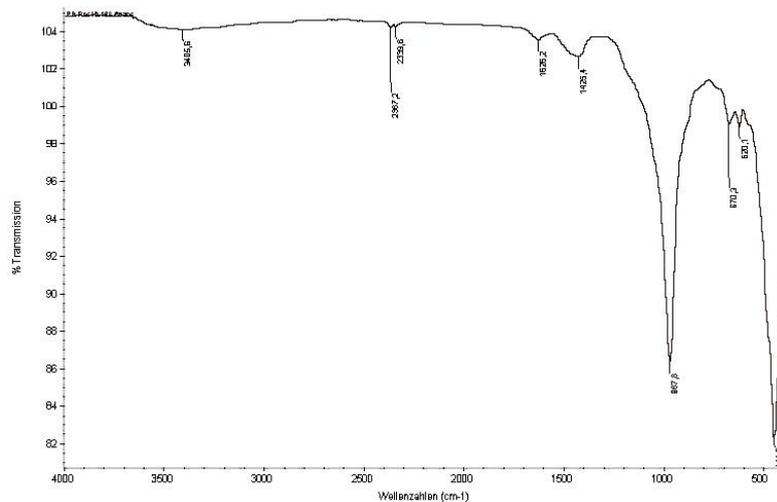


Abbildung 5.1: FTIR-Spektrum einer 1-2 mm Porenbetonprobe.

## 5.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

### 5.3.1 Einführung

Die Röntgendiffraktometrie ist eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von Materialien. Sie bietet eine Reihe von Informationen über die Zusammensetzung, die basalen Abstände und die Kristallgröße auf.

### 5.3.2 Ergebnisse

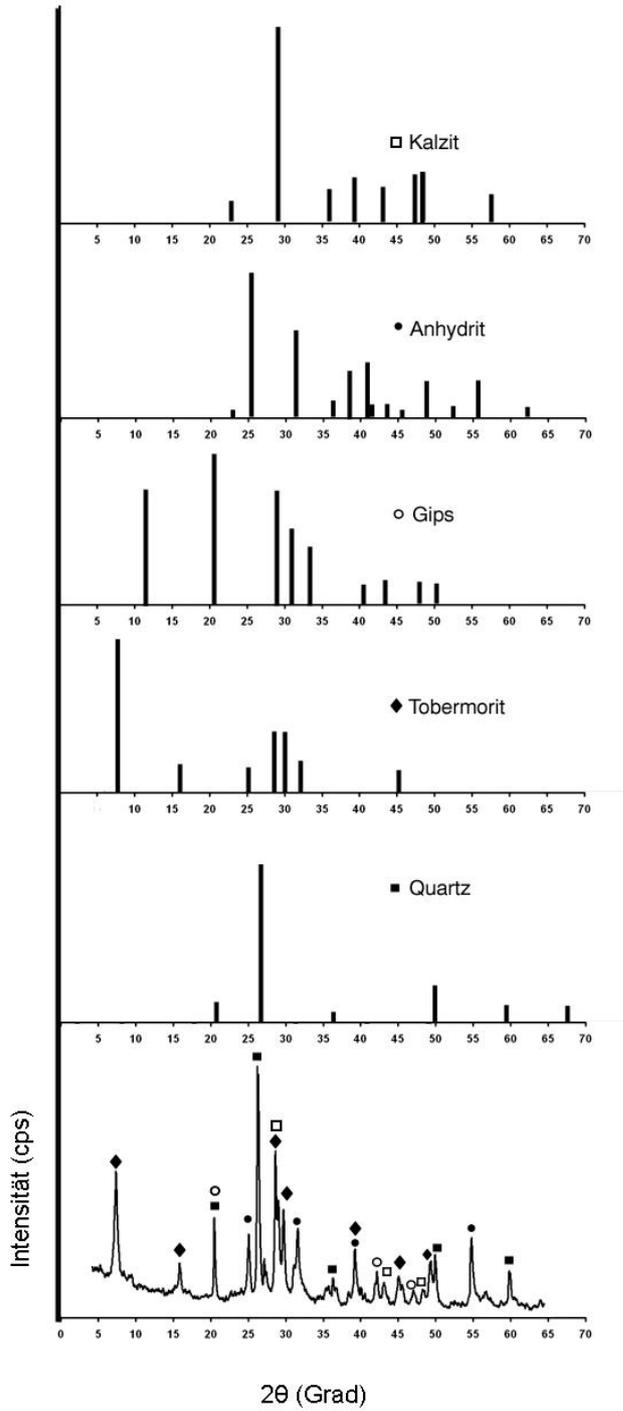
Auf der Abbildung 5.2 wird die Röntgenaufnahme einer Porenbetonprobe 1-2 mm, mit den Einkristall-Röntgenaufnahmen von seinen vermuteten Bestandteilen verglichen. Die Präsenz der folgenden Mineralen wurde festgestellt:

- **Tobermorit ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ )** liefert einen charakteristischen Reflex mit der höchsten Intensität bei  $7.9^\circ$  und weitere Reflexe bei  $16.3$ ,  $25.1$ ,  $29$ ,  $30.1$  und  $45.5^\circ$ . Der Winkel von  $7.9^\circ$  entspricht einem basalen Abstand von  $11,3 \text{ \AA}$ , es handelt sich also um einen  $11,3 \text{ \AA}$ -Tobermorit. Die nicht erwartungsgemäßen hohen Intensitäten der Tobermorit-Peaks bei  $25.5^\circ$ ,  $29^\circ$  und  $30.1^\circ$  deuten auf die Mitwirkung von anderen Mineralien hin.
- Die intensivsten Reflexe werden von **Quarz ( $\text{SiO}_2$ )** geliefert. Der Hauptreflex wird bei einem  $2\theta$ -Winkel von  $26.6$  registriert, mit Nebenreflexen bei  $21^\circ$ ,  $50.1^\circ$  und  $60.2^\circ$ . Alle Reflexe sind sehr deutlich zu erkennen.
- **Kalzit ( $\text{CaCO}_3$ )** wird auch als Bestandteil von Porenbeton identifiziert. Sein Hauptreflex wird anhand einer Schulter des Tobermorit-Reflexes bei  $29.5^\circ$  registriert. Bei  $39.6^\circ$  überlappt sich der Hauptreflex mit dem jeweiligen Quarz-Reflex in

demselben Winkel. Zwei schwächere aber charakteristische Peaks liefert Kalzit bei 42.5° und 48.7°.

- Der **Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>)** ist für ein intensives Peak bei 25.4° verantwortlich, wo auch Tobermorit adsorbiert.
- Der Peak bei einem Winkel von 20.9° wird dem **Gips (CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)** zugeschrieben. Seine Reflexe bei 29.1 und 31° teilt er mit Tobermorit. Der (0 0 2)-Reflex bei 11.6° scheint sehr schwach, was auf eine mangelhafte Kristallinität hinweist.

Die Ergebnisse stimmen mit denen von Kus (2003) sehr gut überein. Die Porenbeton-Röntgenaufnahmen in der Arbeit von Alandjiyska (2003a) haben auf die Anwesenheit von Dolomit, Albit und Hydrogranat hingewiesen, was in der untersuchten Probe nicht festgestellt werden konnte.



**Abbildung 5.2:** Röntgenaufnahmen von Porenbeton 1-2 mm, Tobermorit, Quarz, Kalzit, Gips und Anhydrit

## 5.4 Abriebsverhalten

### 5.4.1 Einführung

Das Abriebsverhalten ist ein wichtiger Parameter sowohl für Katalysatorträger, als auch für Vollkatalysatoren. Ein hoher Abrieb ist bei katalytischen Prozessen in der Regel unerwünscht. Noch bedeutender ist die Rolle des Abriebs in der Wirbelschichttechnik, die in der Katalyse viele Anwendungen findet. Aus diesen Gründen wurde die Partikelfestigkeit von Porenbeton mit einer Reihe von Versuchen untersucht. Ziel ist die Ermittlung eines Abriebskoeffizienten für den Porenbeton.

### 5.4.2 Katalyse und Wirbelschichttechnik

Durch die hohe Intensität der im Wirbelschichtapparat ablaufenden Wärme-, Stoff- und Impulstransportvorgänge werden einerseits Übergangs- und Transportprozesse stark intensiviert, andererseits unterliegen die Teilchen einer großen mechanischen Verschleißbeanspruchung. Das verursacht insbesondere bei kontinuierlich betriebenen blasenbildenden Wirbelschichten die Änderung des Kornbandspektrums der Schicht und dadurch auch anderer Parameter des Prozesses.

Die Katalyse hat mehrere Schnittstellen mit der Wirbelschichttechnik:

#### a) Bei der Katalysatorherstellung:

Wie schon in 4.2.2 erwähnt, ist eine Variante der Trockenimprägnierung die **Sprühimprägnierung**. Zur Herstellung von Schalenkatalysatoren werden die Katalysatorträgerpartikel in eine Wirbelschichtanlage eingebracht, mit Luft fluidisiert und die Imprägnierlösung wird über eine Düse auf die Partikel versprüht (ALANDJIYSKA, 2003a; DESPORTES, 2005). Zu den Vorteilen dieser Methode zählen der schnelle Prozessablauf und die gleichmäßige Katalysatorbeschichtung. Die **chemische** und **metallorganische Gasphasenabscheidung** (CVD / MOCVD) kann ebenfalls mit der Wirbelschichttechnik kombiniert werden (SERP, 1995; VAHLAS, 2006; D'ALNONCOURT, 2007).

#### b) Bei katalytischen Reaktionen:

Katalytische Wirbelschichtreaktoren sind in der Technik weit verbreitet. Grund dafür sind bestimmte ausgeprägte Vorteile, die sehr guten Stoffübergangsverhältnisse und die leichte Beherrschbarkeit der Temperatur im Reaktor, auch bei stark exothermen Reaktionen (BARANEK, 1975). Zwei charakteristische Kategorien von Reaktionen, die in der Wirbelschicht durchgeführt werden, sind:

- Die **Photokatalyse**: Unter dem Begriff Photokatalyse ist die katalytische Wirkung von Lichtabsorption durch einen Katalysator oder durch einen Substrat (SCHIAVELLO, 1997) zu verstehen. Als Aktivstoffe dienen Halbleiter wie beispielsweise die Anatas-Modifikation von Titanoxid. Typisches Einsatzgebiet der Photokatalyse ist der Abbau von VOCs und Abwässern. Die UV-Lichtquelle kann sich entweder zentral über der Wirbelschicht (QUELLE) oder als Mantel an den Wänden (KLEINSCHMIDT, 2001) befinden.
- Das **FCC-Verfahren (Fluid Catalytic Cracking)**: Es handelt sich um die Spaltung von Raffineriedestillaten zu Gasen, Benzin und Kerosin. Die Reaktion findet in der Wirbelschicht bei Temperaturen von 450 bis 550°C und unter einem Druck von 1,4 bar statt (SADEGHBEIGI, 2000). Je nach Reaktion dienen unterschiedliche Zeolithe als Katalysatoren (SCHERZER, 1991).

#### 5.4.3 Abriebsuntersuchungen: Stand des Wissens

**Porenbeton und Abriebsverhalten:** Wegen der Anwendung von Porenbeton als Konstruktionsmaterial liegen zahlreiche Studien über seine Bruch- und Druckfestigkeit vor (NARAYANAN, 2000). Das Abriebsverhalten von Porenbeton in der Wirbelschicht wurde allerdings bis heute wenig untersucht. Einige Ergebnisse über die Abriebsmenge von Porenbeton wurden von Alandjyska (2003a) während der Sprühimprägnierung von Porenbeton-Metallkatalysatoren geliefert. Weiterhin wurde das Abriebsverhalten von Ettringit, Dolomit und Kalkstein untersucht wegen ihrer Rolle in der Adsorption von Sulfaten in Wirbelschichtfeuerungen (ULERICH, 1980; JOHNSEN, 2007; MONTAGNARO, 2007).

**Abriebsuntersuchungen in der Wirbelschicht:** Forsythe (1949) hat den Grundstein für die Forschung in diesem Bereich gelegt. Er untersuchte dabei den Zerfallwiderstand von zerkleinerten und mikrokugligen synthetischen Si-Al- und Si-Mg-Katalysatoren an einer labortechnischen FCC-Anlage. Ray (1987) hat das Zerfallverhalten von Kalkstein an einer labortechnischen Wirbelschicht studiert. Es wurde dabei eine komplette Modelltheorie aufgestellt, die aus drei Teilen bestand: Eigenschaftsstudie, mechanische Modellstudie und Verteilungsstudie. Werther (1993) hat den Einfluss der Wirbelgeschwindigkeit auf den Abrieb eines FCC-Katalysators mit der Bezeichnung AVN 802 untersucht. Rangelova (2002) hat im Institut für Umwelt- und Apparatechnik an der Otto-von-Guericke Magdeburg Universität an einer Wirbelschichtanlage DN 150 das Abriebsverhalten von Natriumperkarbonat und von einem selbst erstellten Senf-Kalkstein-Granulat untersucht. Der massen- und oberflächenbezogene Abriebskoeffizient wurde dabei festgestellt. Zur weiteren

Beschreibung des Abriebsverhaltens wurde ein komplettes Modell erstellt, womit man die Geschwindigkeitsabnahme des Partikeldurchmessers, die Schichtmasse, die Oberfläche, die Teilchenanzahl, die Aufenthaltszeit der Partikeln und den erforderlichen Partikelmassenstrom vorausberechnen kann. Die Untersuchungen in dieser Arbeit beruhen auf den Ergebnissen der oben genannten Arbeit.

#### 5.4.4 Versuchsanlage

Die Versuche wurden an einer Wirbelschichtanlage DN150 am Institut für Umwelt- und Apparatechnik durchgeführt. Die Anlage besteht aus dem eigentlichen Wirbelschichtapparat mit klappbarem Boden, einem Zyklon mit Zellenradschleuse und Rückführleitung zum Wirbelschichtapparat und einem Staubfilter. Die Luft wird von dem Gebläse geliefert. Das Gebläse ist mit einem Heizer mit Lufttemperaturregelung verbunden. Wenn die Anlage als zirkulierende Wirbelschicht betrieben wird, führt die Staubleitung des Zyklons in die Wirbelkammer. Die Anlage wurde hier stationär betrieben. Auf der Abbildung 5.3 ist zu sehen, dass die Sonde vor dem Zyklon eingebaut wurde.

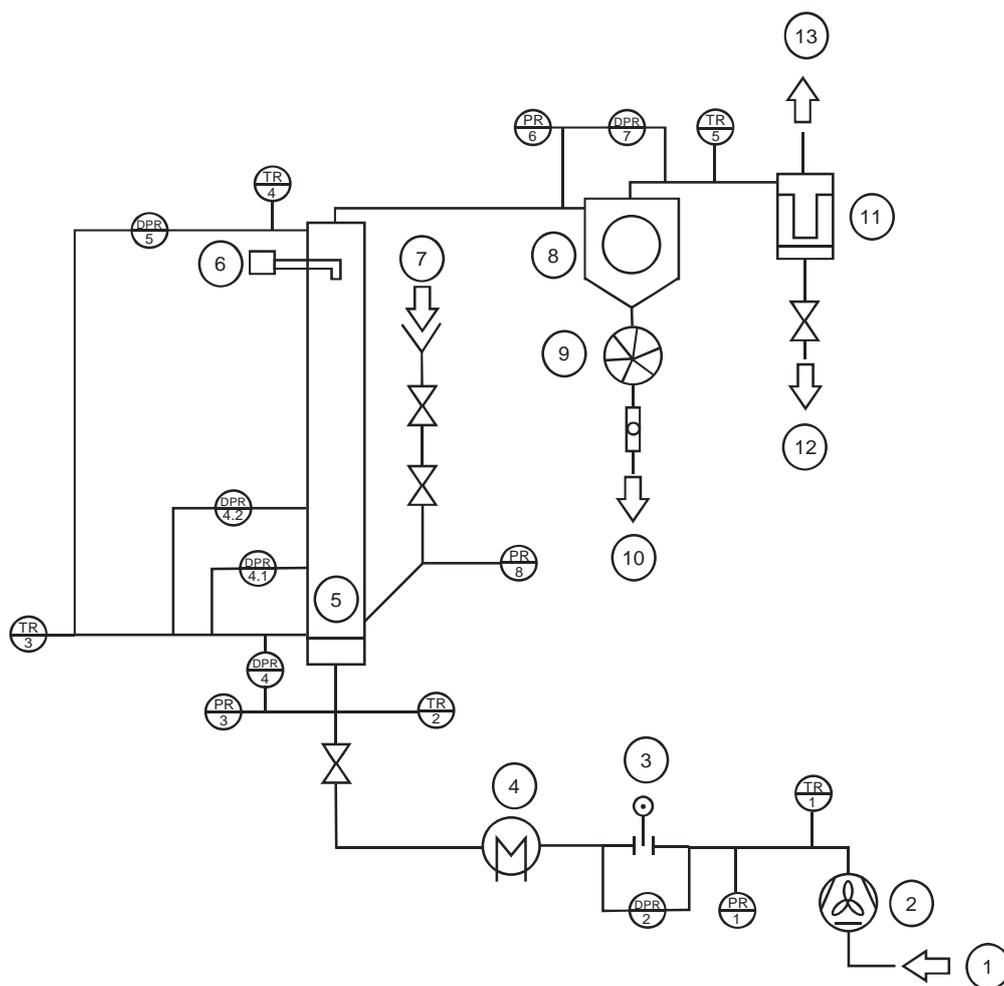


Abbildung 5.3: Fließschema der Anlage DN-150

### **Legende zur Abbildung 5-3:**

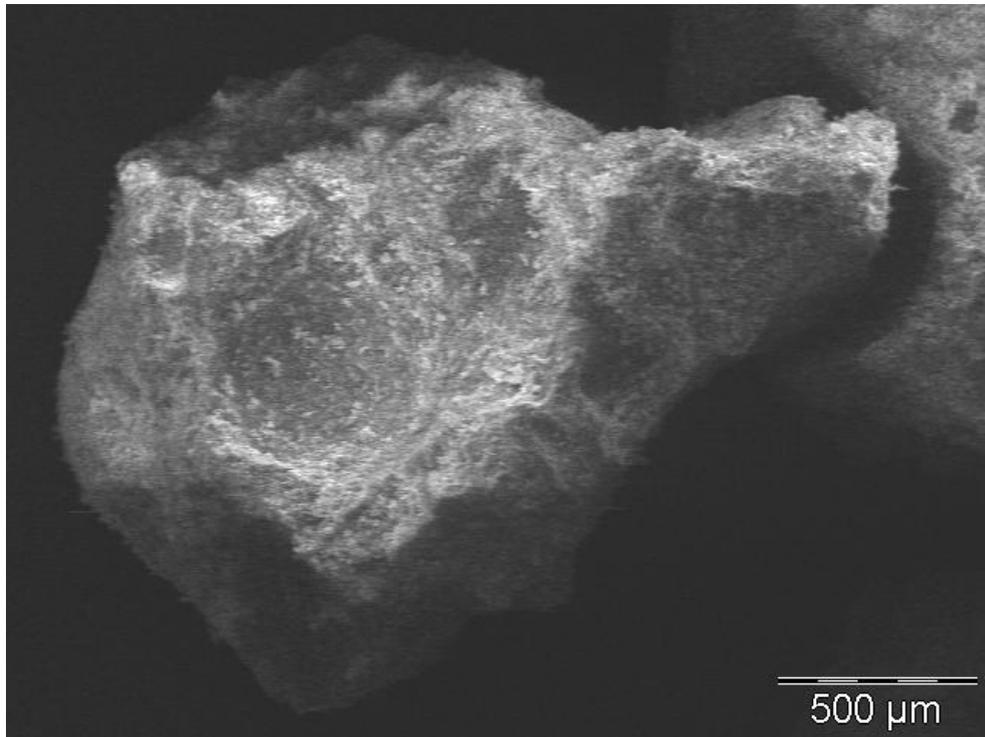
- 1- Luftzufuhr
- 2- Gebläse
- 3- Boden
- 4- Heizer
- 5- Wirbelmaterial-Porenbeton
- 6- Isokinetische Sonde
- 7- Wirbelmaterial-Eingang
- 8- Zyklon
- 9- Zellenradschleuse
- 10- Zyklonprodukt
- 11- Staubfilter
- 12- Filterprodukt
- 13- Luftabfuhr
- PR 1- Druck vor der Messblende
- DPR 2- Differenzdruck der Messblende
- PR 3- Druck unterhalb des Bodens
- DPR 4- Differenzdruck des Bodens (Bodendruckverlust)
- DPR 4.1-4.2- Differenzdruck in Abhängigkeit von der Apparatehöhe
- DPR 5- Differenzdruck des Wirbelschichtapparates
- PR 6- Druck vor dem Rohrbogen
- DPR 7- Differenzdruck des Zyklons (Zyklondruckverlust)
- TR 1- Temperatur an der Messblende
- TR 2- Temperatur unterhalb des Bodens
- TR 3- Temperatur in der Wirbelkammer
- TR 4- Temperatur vor dem 180° Bogen
- TR 5- Temperatur vor dem Staubfilter



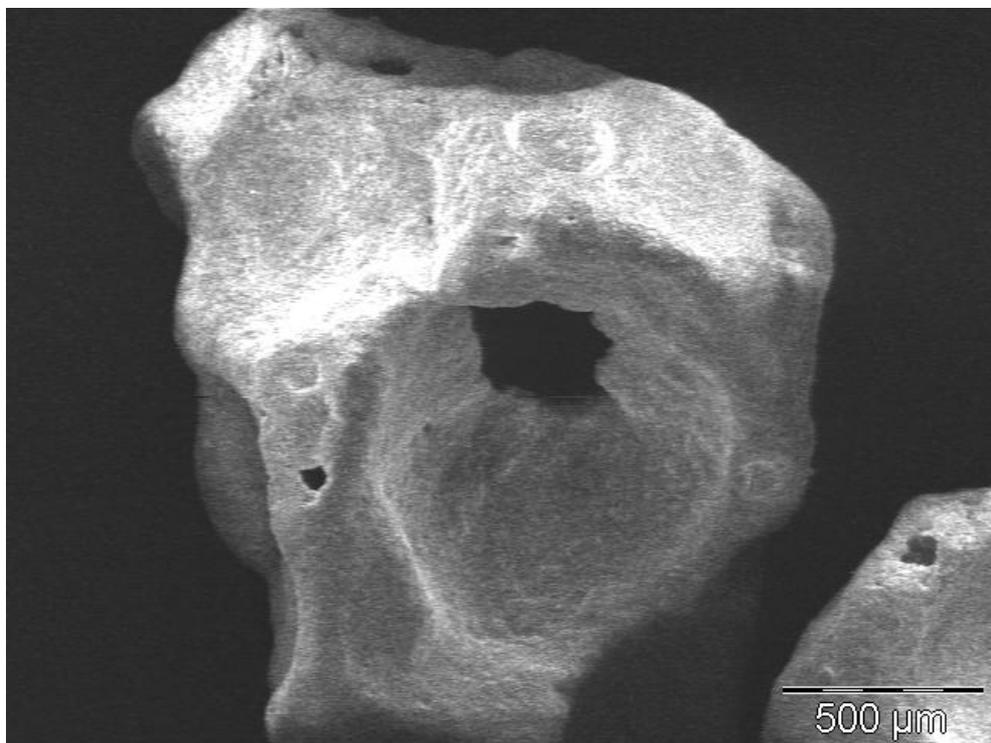
**Abbildung 5.4:** Anlage DN-150 am Institut für Umwelt- und Apparatechnik

## 5.4.5 Ergebnisse

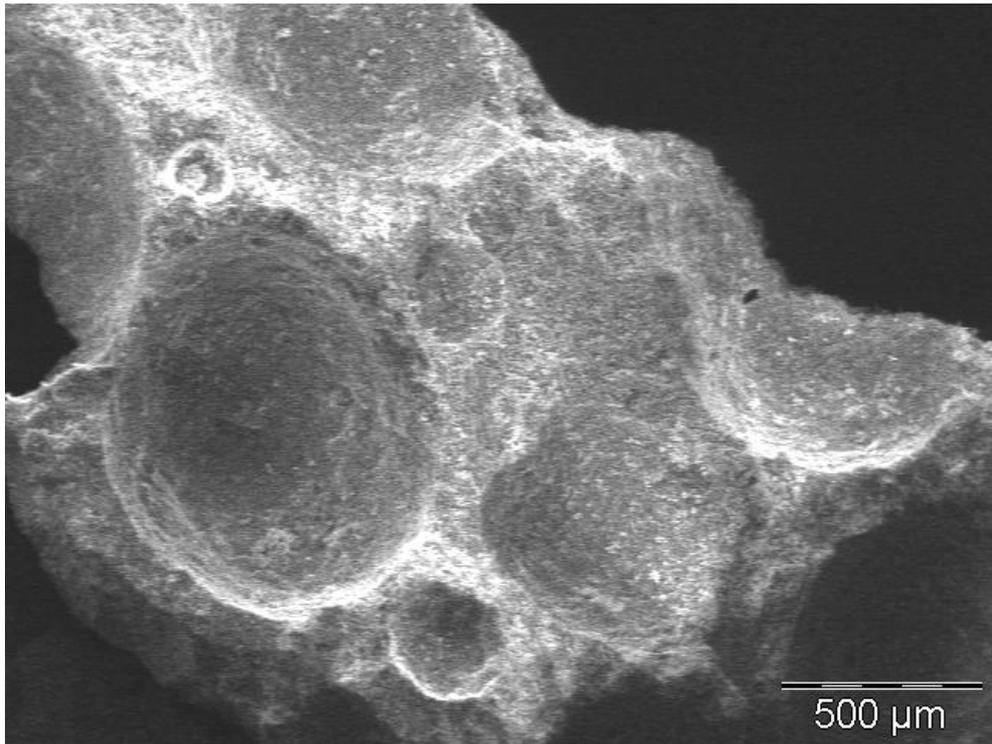
### 5.4.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)



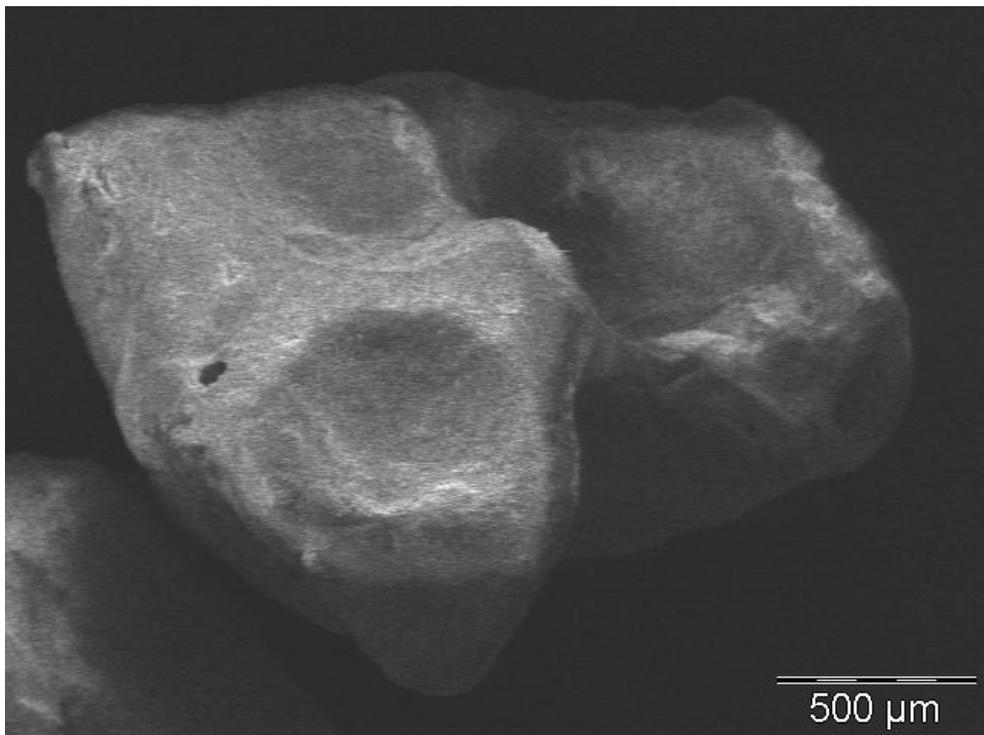
*Abbildung 5.5: REM-Bild einer 1-2 mm Porenbetonprobe - vor dem Abriebsversuch.*



*Abbildung 5.6: REM-Bild einer 1-2 mm Porenbetonprobe - nach dem Abriebsversuch.*



*Abbildung 5.7: REM-Bild einer 2-4 mm Porenbetonprobe - vor dem Abriebsversuch.*



*Abbildung 5.8: REM-Bild einer 2-4 mm Porenbetonprobe - nach dem Abriebsversuch.*

Zur Beurteilung der Veränderungen an der Porenbetonoberfläche während der Abriebsversuche, wurde eine Reihe von REM-Aufnahmen angefertigt. Porenbetonpartikelproben mit einer Korngröße von 1-2 mm (*Abbildung 5.5* und *Abbildung 5.6*) und 2-4 mm (*Abbildung 5.7* und *Abbildung 5.8*) wurden vor und nach einem Abriebsversuch von 16 h mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Die Abbildungen vor dem Abriebsversuch zeigen deutlich eine unregelmäßige Form mit vielen Kanten und Kratern. Bei beiden Proben ist auch eine Oberfläche zu erkennen, die durchgängig von großen Ausbuchtungen überzogen ist. Die Porenbetonpartikeln waren nach dem Versuchsablauf deutlich runder, mit weniger ausgeprägten Unebenheiten. Weiterhin wurde ein hoher Volumennachlass festgestellt, was auf einen starken Abrieb hindeutet.

#### 5.4.5.2 Staubkonzentration

Gemessen wurde an der isokinetischen Messsonde das normierte trockene Probenvolumen,

$V_{Pr,N}^*$ . Das normierte feuchte Probenvolumen wurde anschließend folgendermaßen berechnet:

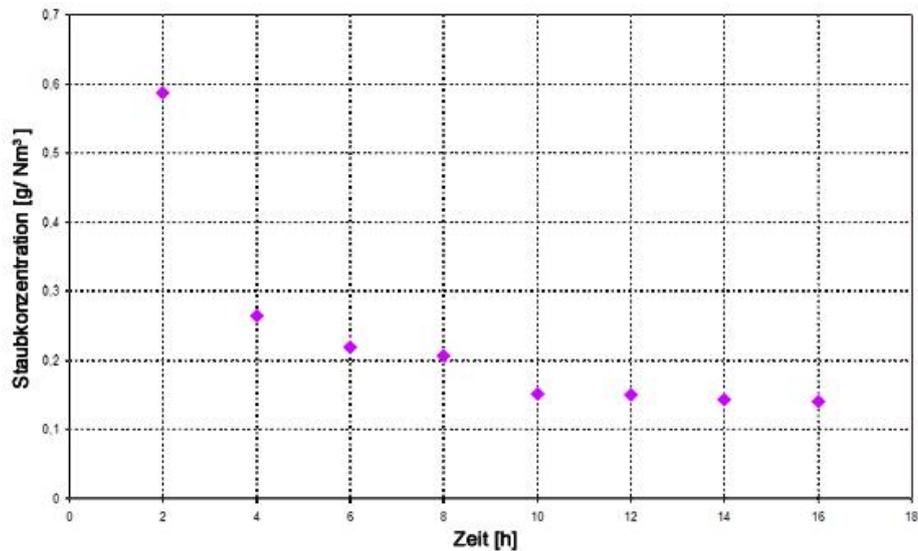
$$V_{Pr,N} = V_{Pr,N}^* \cdot \frac{1}{1 - C_{H_2O}} \quad (1)$$

wobei  $C_{H_2O}$  der Volumenanteil von Wasserdampf im feuchten Probevolumen ist.  $C_{H_2O}$  wird durch die Antoine-Gleichung berechnet (s. Anhang, A5.2).

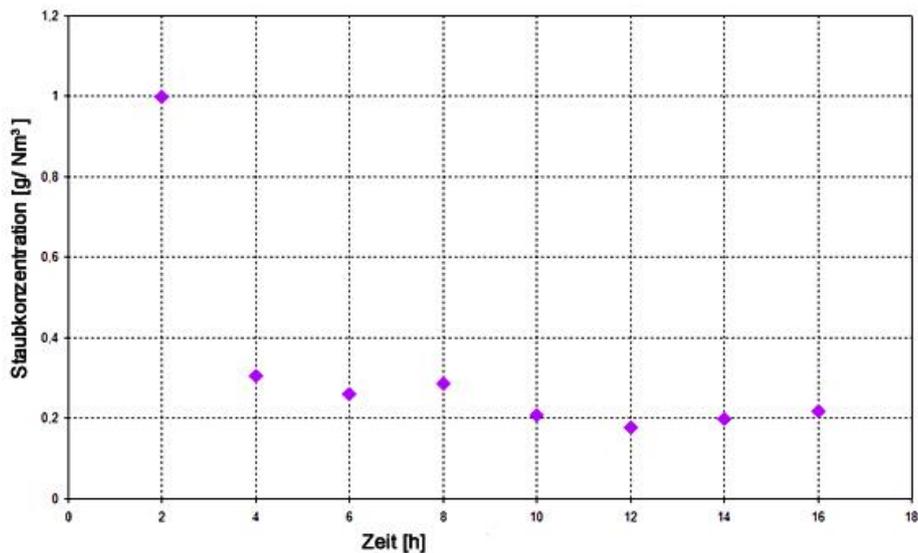
Die Staubkonzentration ist der Quotient der Staubmasse durch das normierte feuchte Probenvolumen:

$$c_{St} = \frac{m_{St}}{V_{Pr,N}} \quad (2)$$

Auf den Abbildungen 5.7 und 5.8 wird die Staubkonzentration für die 2 Wirbelschichtgeschwindigkeiten in Abhängigkeit mit der Zeit dargestellt.



*Abbildung 5.9: Die Staubkonzentration als Funktion der Zeit bei 2 m/s Wirbelschichtgeschwindigkeit*



*Abbildung 5.10: Die Staubkonzentration als Funktion der Zeit bei 3 m/s ? Wirbelschichtgeschwindigkeit*

### 5.4.1.3 Staubmasse – Gemessen und berechnet

Der absolute Staubmassenstrom kann als das Produkt der Staubkonzentration im Abluftstrom und des Gasvolumenstromes berechnet werden:

$$\dot{m}_{St} = c_{St} \cdot \dot{V}_G$$

Damit ist die Abriebmasse für jeden bestimmten Zeitpunkt des Experiments bekannt und damit auch die Schichtmasse:

$$m_{Sch}(t) = m_{Sch0} - m_{St}(t)$$

Auf den Abbildungen 5.9 und 5.10 wird die somit berechnete Schichtmasse in Abhängigkeit mit der Zeit den gemessenen Werten gegenübergestellt.

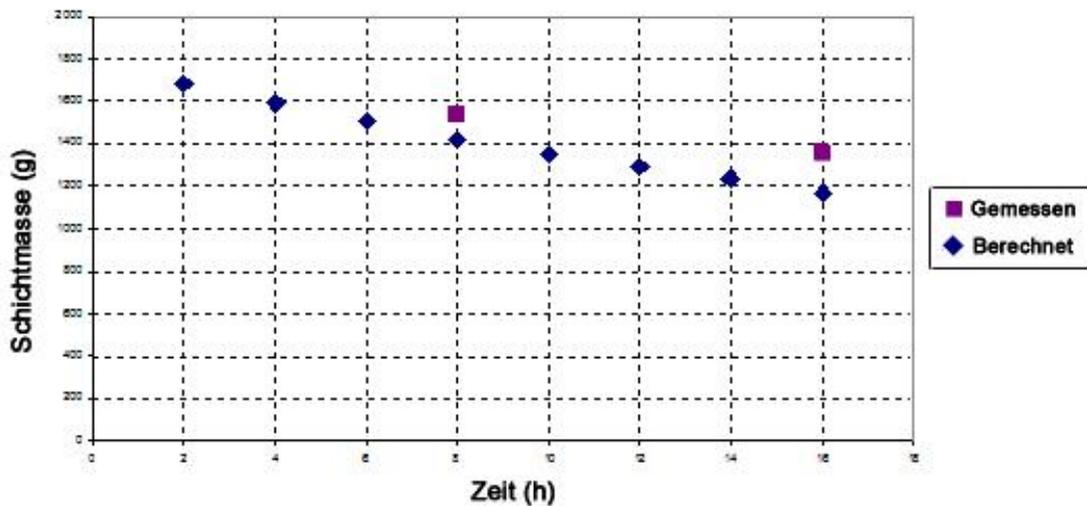


Abbildung 5.10: Berechnete und gemessene Schichtmasse (2 m/s Wirbelgeschwindigkeit)

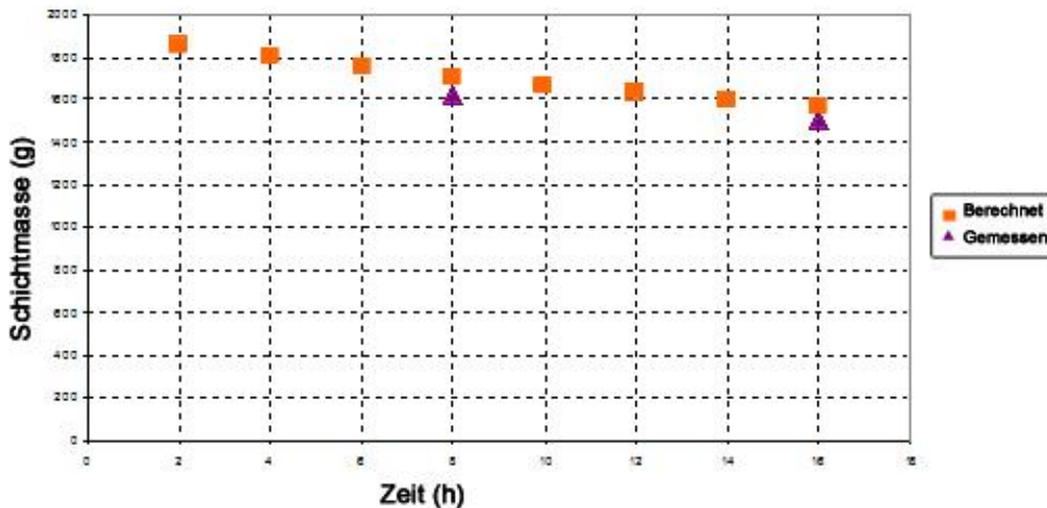


Abbildung 5.11: Berechnete und gemessene Schichtmasse (3 m/s Wirbelgeschwindigkeit)

#### 5.4.1.4 Partikelgrößenverteilung

Die optoelektronische Analyse mit dem CAMSIZER<sup>®</sup>-Gerät liefert eine Reihe von wichtigen Ergebnissen. Dabei werden die Durchgangswerte (Q3) und die Verteilungsdichte (q3) gemessen. Die Q3-Verteilungen für die 2 Versuche werden auf Abbildungen 4.11 und 4.12 präsentiert. Diese Werte werden anschließend folgenden Parametern zugrunde gelegt:

$$n_p = \frac{6 \cdot q_3 \cdot \Delta d \cdot \left( \frac{m_{Sch}}{\rho_P} \right)}{\pi \cdot \left( \frac{d_m}{1000} \right)^3} \quad (4)$$

Teilchenanzahl in der Schicht:

$$A_{p,ges} = \frac{m_{Sch,ber}}{\rho_P} \quad (5)$$

Partikelgesamtoberfläche:

$$V_{p,ges} = \frac{m_{Sch,ber}}{\rho_P} \quad (6)$$

Partikelgesamtvolumen:

$$d_s = \frac{6}{S_v} \quad (7)$$

Sauterdurchmesser:

<b>t [h]</b>	<b>n<sub>p</sub></b>	<b>A<sub>p,ges</sub></b>	<b>V<sub>p,ges</sub></b>	<b>d<sub>s</sub></b>
0	1046889,59	8,38452776	0,002441	1,91570881
8	859374,448	11,1676881	0,00200376	1,74723355
16	471110,611	6,11841904	0,00183309	1,7055145

**Table 5.3:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Partikelgrößenverteilung (2 m/s)

<b>t [h]</b>	<b>n<sub>p</sub></b>	<b>A<sub>p,ges</sub></b>	<b>V<sub>p,ges</sub></b>	<b>d<sub>s</sub></b>
0	1858574,93	7,69616225	0,0024235	1,88857413
4	857215,025	7,0848874	0,00200753	1,69971671
8	877984,608	6,78643947	0,00186143	1,64563906
12	943683,194	6,66965847	0,00175518	1,57853197
16	893949,913	6,28644715	0,00164577	1,57068063

**Table 5.4:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Partikelgrößenverteilung (3 m/s)

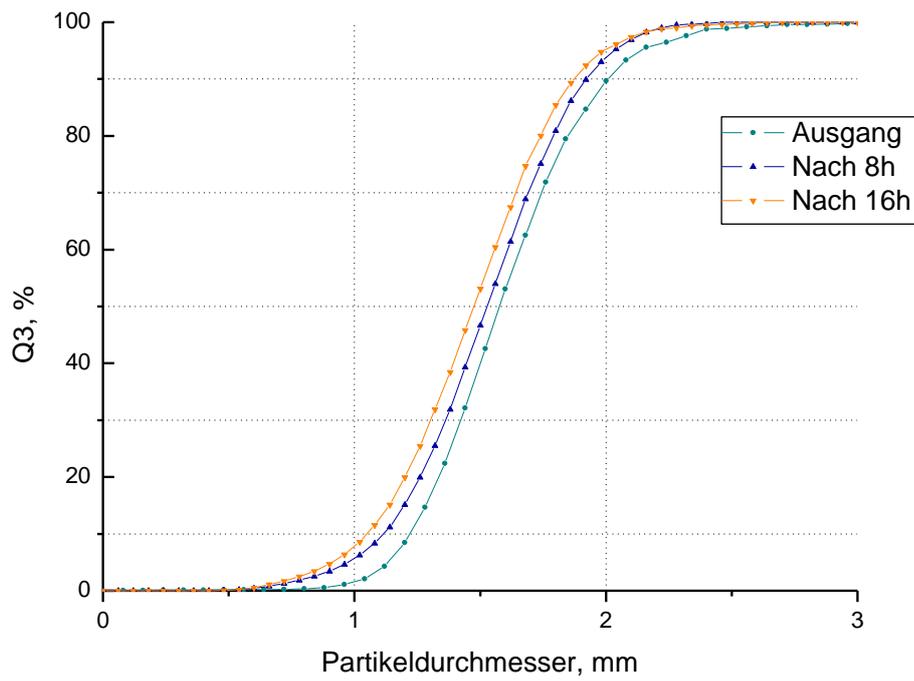


Abbildung 5.12:  $Q_3$ -Verteilung, 2 m/s Wirbelgeschwindigkeit

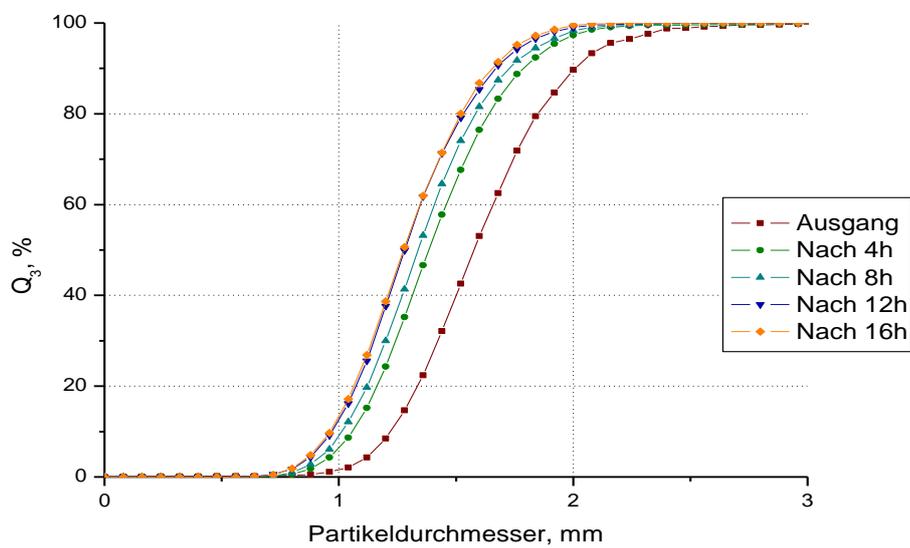


Abbildung 5.13:  $Q_3$ -Verteilung, 3 m/s Wirbelgeschwindigkeit

#### 5.4.1.5 Ermittlung der Abriebskoeffiziente

Der momentane massenbezogene Abriebskoeffizient wird aus den Messungen wie folgt bestimmt:

$$R_{m i} = \frac{\Delta m_{\text{Abrieb } i}}{\Delta t_i \cdot m_{i-1}} \quad [\text{kg/kg h}] \quad (8)$$

Der momentane oberflächenbezogene Abriebskoeffizient wird wie folgt bestimmt:

$$R_{A i} = \frac{\Delta m_{\text{Abrieb } i}}{\Delta t \cdot A_{i-1}} \quad [\text{kg/m}^2 \text{ h}] \quad (9)$$

Auf den Abbildungen 5.13 und 5.14 werden der massenbezogene und oberflächenbezogene Abriebskoeffizient für eine Wirbelschichtgeschwindigkeit von 2 und 3 m/s wiedergegeben. Der oberflächenbezogene Abriebskoeffizient erreicht bei beiden Geschwindigkeiten einen konstanten Wert schon nach 4 h. Der massenbezogene Abriebskoeffizient andererseits wird erst nach 10 h für eine Wirbelschichtgeschwindigkeit von 2 m/s konstant, und für 3 m/s nach 4 h, allerdings mit starken Schwankungen um den durchschnittlichen Endwert.

Weiterhin werden die Ergebnisse mit denen von anderen Studien verglichen. Auf der Abbildung 5.17 wird die Abhängigkeit des massen- und oberflächenbezogenen Koeffizienten von der Wirbelgeschwindigkeit dargestellt. Dabei werden die Ergebnisse dieser Arbeit mit denjenigen von Rangelova (2002) und Werther (2004) verglichen. Der Abriebskoeffizient für Porenbeton ist um das 100-fachste höher als von Aluminiumoxid, was die niedrige Abriebsfestigkeit des ersteren verdeutlicht.

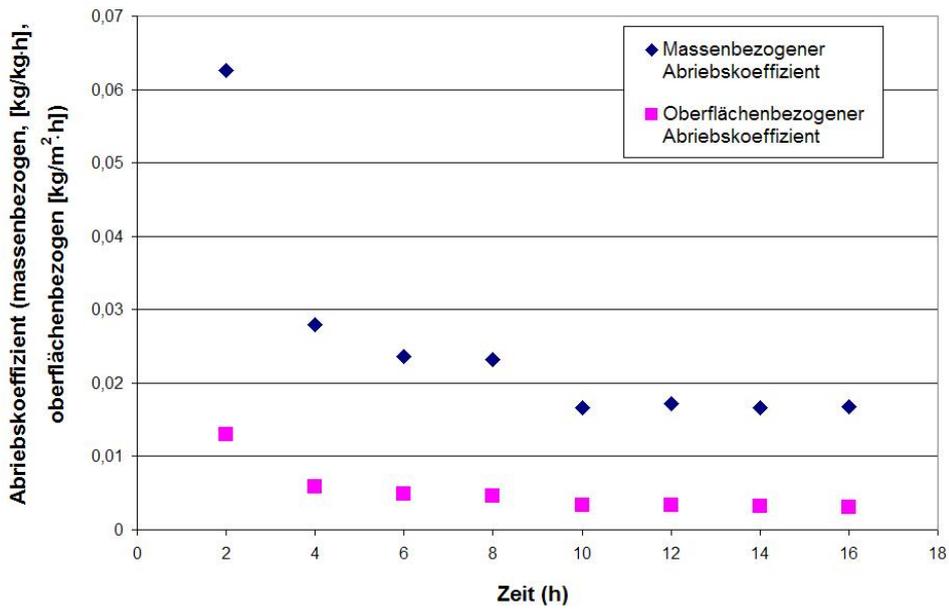


Abbildung 5.14: Massen- und oberflächenbezogener Abriebskoeffizient, 2 m/s.

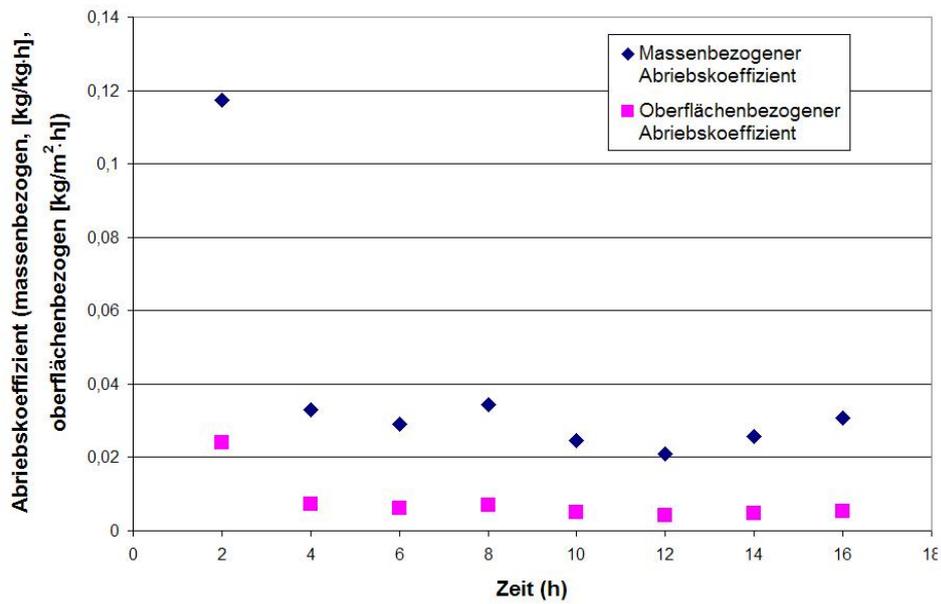
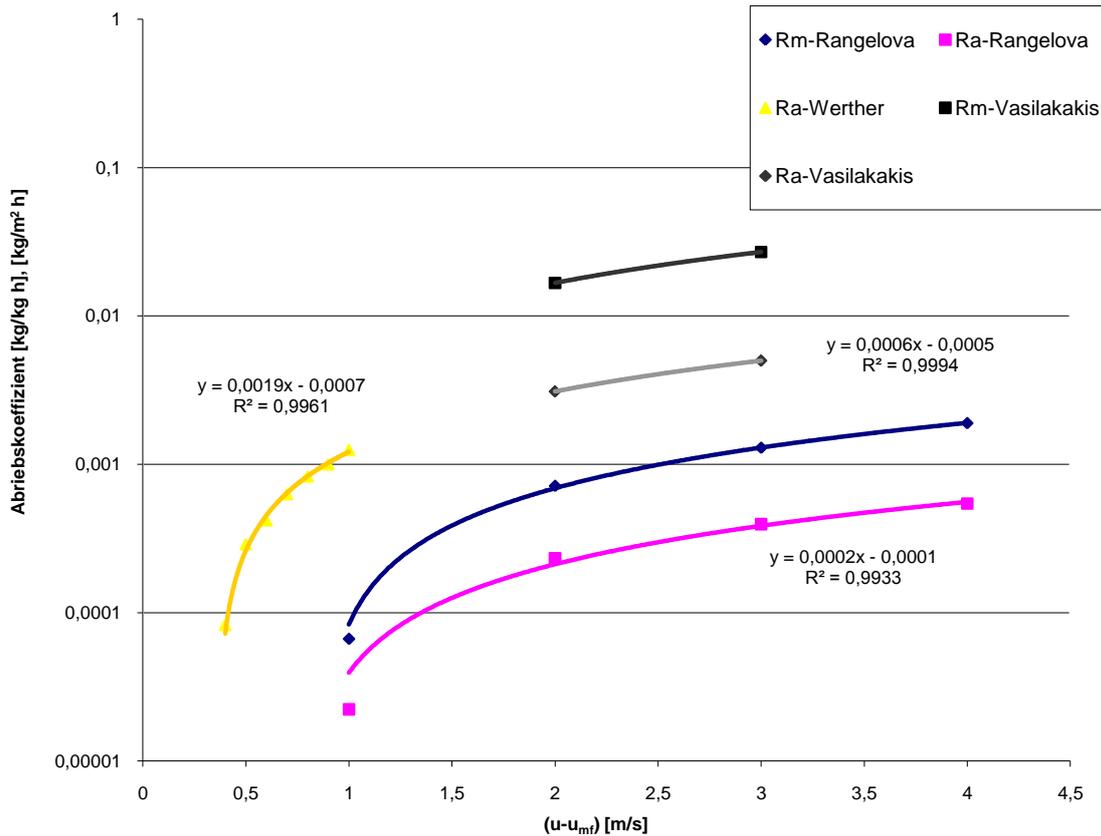


Abbildung 5.15: Massen- und oberflächenbezogener Abriebskoeffizient, 3 m/s.



**Abbildung 5.16:** Abriebskoeffizienten - Abhängigkeit von der Arbeitsgeschwindigkeit. Direkter Vergleich mit den Ergebnissen von Rangelova (2002) und Werther (2004).

#### 5.4.1.6 Modellergebnisse

Anschließend wurde das mathematische Modell von Rangelova (2002) angewendet, um die Hauptparameter der Abriebsversuche festzustellen. Die wichtigsten mathematischen Formulierungen des Modells sind auf der Tabelle 5.5 zusammengefasst. Weiterhin wird die zeitliche Abhängigkeit des Partikeldurchmessers, der Partikeloberfläche und des Partikelvolumens auf den Diagrammen 5.18 - 5.20 dargestellt. Bei allen Diagrammen ist eine stärkere Abnahme für die massenbezogene Modelldarstellung zu erkennen, die bis zu ungefähr 90 h anhält. Ab diesem Zeitpunkt ändert sich der Trend und die stärkere Abnahme gilt für die oberflächenbezogenen Werte. Besonders im Fall der oberflächenkontrollierten Berechnung des Partikeldurchmessers ist die Abnahme nach 90 Stunden sehr hoch, was auf die Berechnung nach einer linearen Gleichung zurückzuführen ist.

	Massenbezogener Abrieb	Oberflächenbezogener Abrieb
Zeitabhängiger Partikeldurchmesser	$d_P(t) = d_{P,0} \exp\left(-\frac{R_m}{3} t\right)$ (10)	$d_P = d_{P,0} - \frac{2 \cdot R_A}{\rho_P} \cdot t$ (11)
Aufenthaltszeit eines Partikels	$t_A = -\frac{3}{R_m} \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)$ (12)	$t_A = f(d_{P,A}) = \frac{(d_{P,0} - d_{P,A}) \rho_P}{2R_A}$ (13)
Mittlere Partikeloberfläche	$\bar{A}_P = \frac{\pi d_{P,0}^2}{2 \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^2 - 1 \right]$ (14)	$\bar{A}_P = \frac{\pi}{3} \left( \frac{d_{P,0}^3 - d_{P,A}^3}{d_{P,0} - d_{P,A}} \right)$ (15)
Mittleres Partikelvolumen	$\bar{V}_P = \frac{\pi d_{P,0}^3}{18 \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)} \left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3 - 1 \right]$ (16)	$\bar{V}_P = \frac{\pi}{24} \left( \frac{d_{P,0}^4 - d_{P,A}^4}{d_{P,0} - d_{P,A}} \right)$ (17)
Gesamtpartikelanzahl	$n_P = \frac{m_{Sch}}{\bar{m}_P} = \frac{18 m_{Sch} \ln\left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)}{\pi d_{P,0}^3 \rho_P \left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3 - 1 \right]}$ (18)	$n_{P,ges} = \frac{m_{sch}}{m_P} = \frac{24 m_{sch} (d_{P,0} - d_{P,A})}{\pi \rho_P (d_{P,0}^4 - d_{P,A}^4)}$ (19)
Gesamtpartikeloberfläche	$A_{P,ges} = \frac{9 m_{Sch}}{d_{P,0} \rho_P} \cdot \frac{\left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^2 - 1 \right]}{\left[ \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3 - 1 \right]}$ (20)	$A_{P,ges} = \frac{8 m_{sch} (d_{P,0}^3 - d_{P,A}^3)}{\rho_P (d_{P,0}^4 - d_{P,A}^4)}$ (21)
Gesamtpartikelvolumen	$V_{P,ges} = \frac{m_{Sch}}{\rho_P}$ (22)	
Erforderliche Partikelzugaberate	$\dot{m}_{P,0} = \frac{R_m m_{sch}}{1 - \left(\frac{d_{P,A}}{d_{P,0}}\right)^3}$ (23)	$\dot{m}_{P,0} = \frac{8R_A m_{sch}}{\rho_P} \left\{ \frac{(d_{P,0}^3 - d_{P,A}^3)}{(d_{P,0}^4 - d_{P,A}^4) \left(1 - \frac{d_{P,A}^3}{d_{P,0}^3}\right)} \right\}$ (24)

**Tabelle 5.5:** Formeln zur Modellierung eines homogenen Produktes mit einem konstanten massenbezogenen und einem konstanten oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten

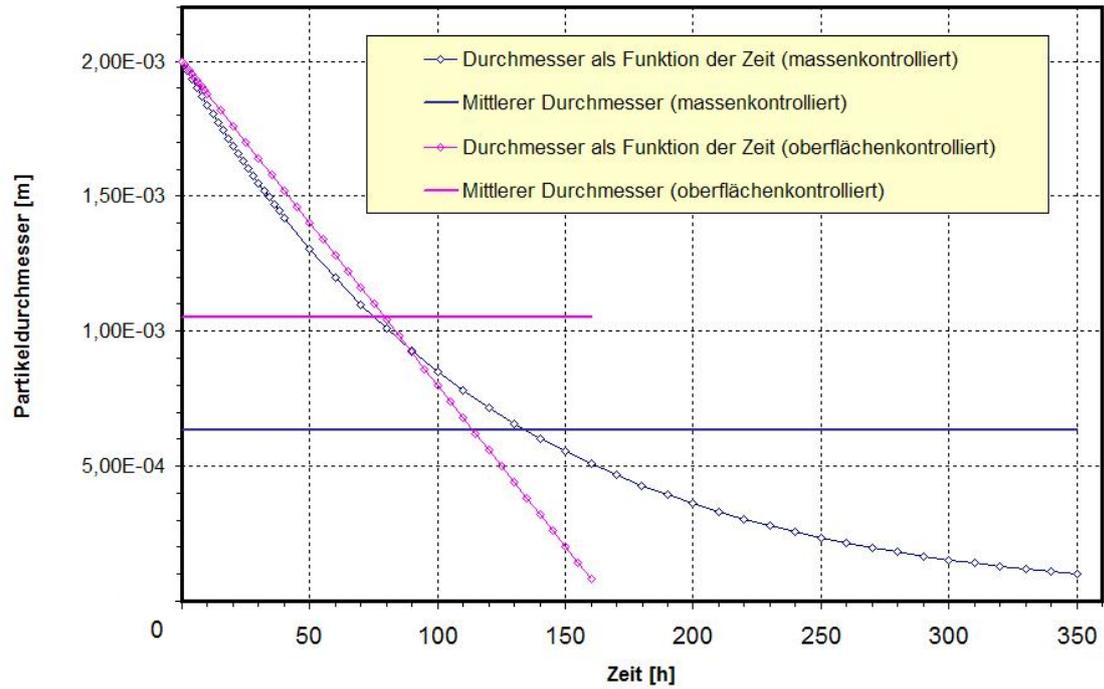


Abbildung 5.17: Massen- und oberflächenbezogener Partikeldurchmesser.

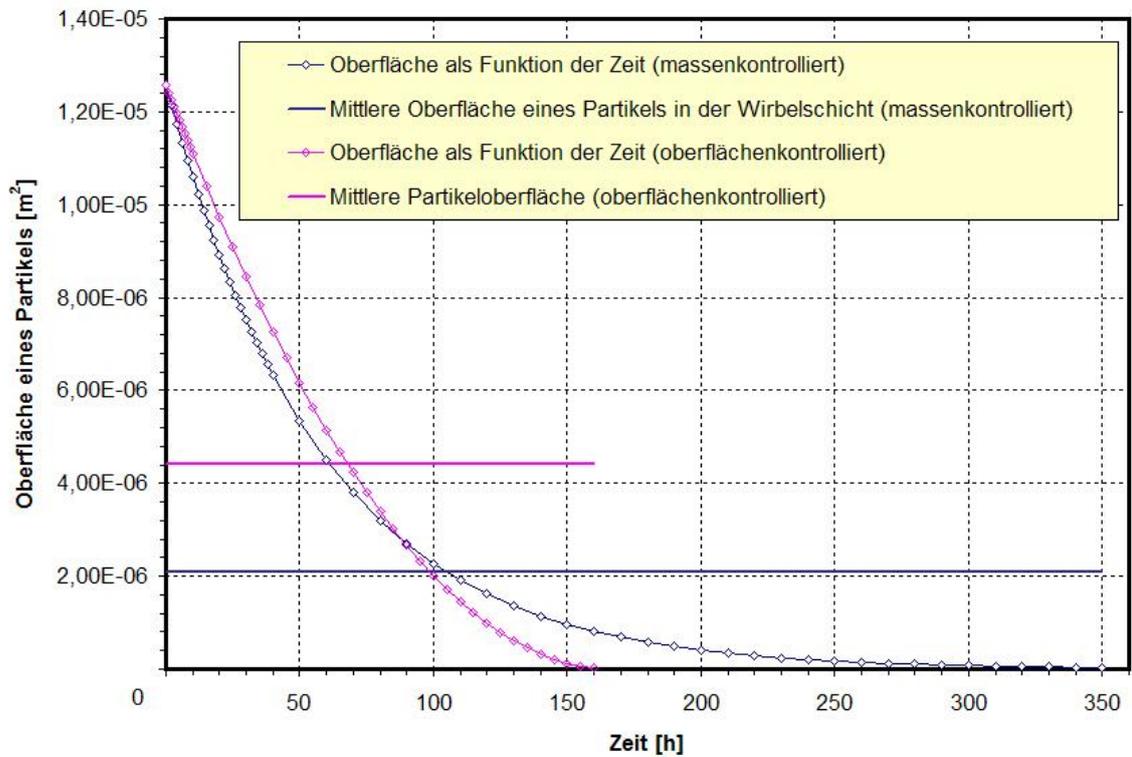


Abbildung 5.18: Massen- und oberflächenbezogene Partikeloberfläche.

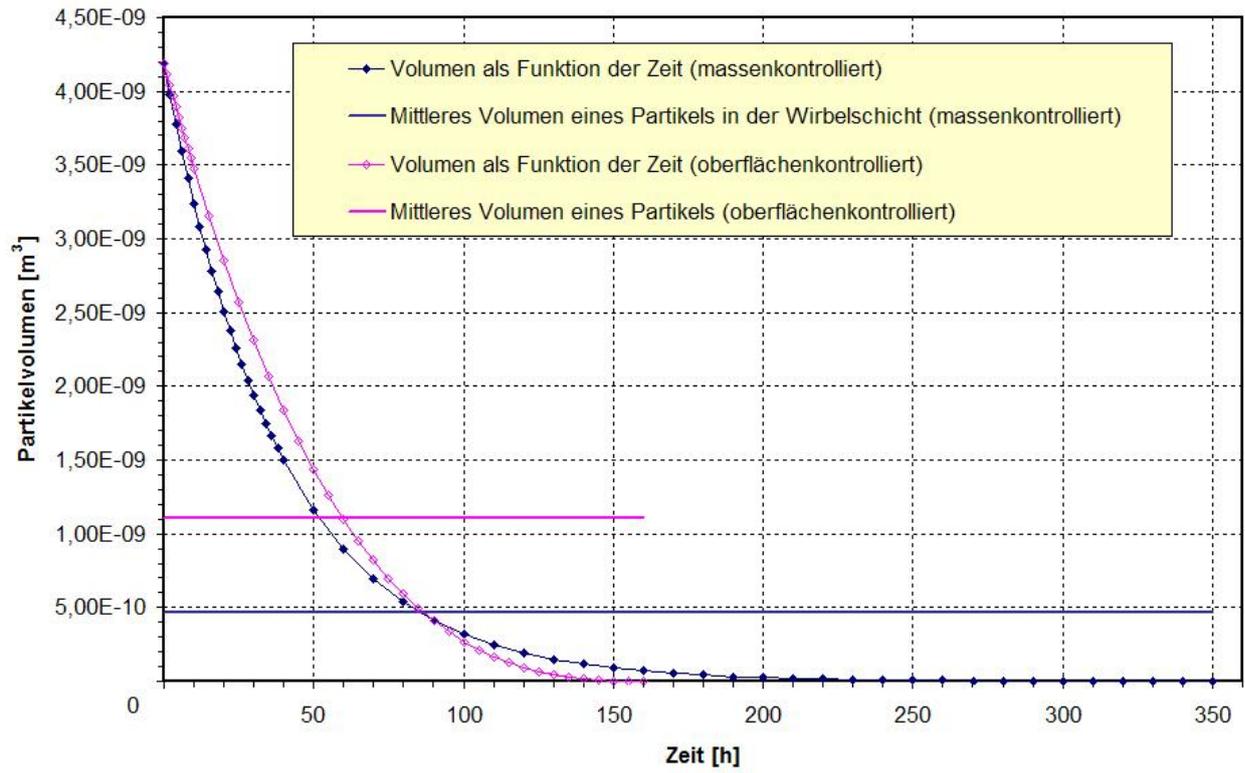


Abbildung 5.19: Massen- und oberflächenbezogenes Partikelvolumen.

## 6 Katalysatorcharakterisierung

### 6.1 Atomabsorptionsspektrometrie (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

Der Chrom- und Kupfergehalt für unterschiedliche Porenbetonfraktionen und unterschiedliche Metallsalzkonzentrationen wurde an einem SpectrAA800 und einem SpectrAA250plus Atomabsorptionsspektrometer mit der Flammentechnik gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6.1 und 6.2 zusammengefasst und auf den Abbildungen 6.1 und 6.2 schematisch dargestellt. Der Metallgehalt schwankt für die Chromkatalysatoren von 5,14 bis 9,79% und für Kupfer von 3,36 bis 7,53% w/w. Erwartungsgemäß steigt der Metallgehalt mit steigender Metallsalzkonzentration bis auf die Kupferkatalysatorproben von 2-4 mm. Deutlich ist auch die Steigerung des Metallgehalts für höhere Porenbetonfraktionen. Beim Vergleich der klassischen Nassimprägnierungsmethode mit der Trockenimprägnierungsmethode unter Vakuumbedingungen (Tabelle 6.3), ist eine Senkung des Metallgehalts im Fall der letzteren festzustellen. Diese Senkung fällt kleiner bei Chrom- und deutlicher bei den Kupferkatalysatorproben aus.

<b>Probenname</b>	<b>Metallsalz- konzentration</b>	<b>Fraktion</b>	<b>Cr Ma-%</b>
<b>CrS_NK1F1</b>	Cr-0.5M	PB 04-1 mm	5,14
<b>CrS_NK1F2</b>	Cr-0.5M	PB 1-2 mm	5,59
<b>CrS_NK1F3</b>	Cr-0.5M	PB 2-4 mm	5,81
<b>CrS_NK2F1</b>	Cr-0.75M	PB 04-1 mm	6,92
<b>CrS_NK2F2</b>	Cr-0.75M	PB 1-2 mm	7,78
<b>CrS_NK2F3</b>	Cr-0.75M	PB 2-4 mm	8,57
<b>CrS_NK3F1</b>	Cr-1M	PB 04-1 mm	7,22
<b>CrS_NK3F2</b>	Cr-1M	PB 1-2 mm	9,36
<b>CrS_NK3F3</b>	Cr-1M	PB 2-4 mm	9,79

**Tabelle 6.1:** AAS-Analyse - Chromgehalt mit der Nassimprägnierungsmethode

<b>Probenname</b>	<b>Metallsalz- konzentration</b>	<b>Fraktion</b>	<b>Cu Ma-%</b>
<b>CuS_NK1F1</b>	Cu-0.6M	PB 04-1 mm	3,36
<b>CuS_NK1F2</b>	Cu-0.6M	PB 1-2 mm	3,76
<b>CuS_NK1F3</b>	Cu-0.6M	PB 2-4 mm	5,34
<b>CuS_NK2F1</b>	Cu-0.75M	PB 04-1 mm	3,57
<b>CuS_NK2F2</b>	Cu-0.75M	PB 1-2 mm	4,04
<b>CuS_NK2F3</b>	Cu-0.75M	PB 2-4 mm	4,95
<b>CuS_NK3F1</b>	Cu-0.9M	PB 04-1 mm	4,50
<b>CuS_NK3F2</b>	Cu-0.9M	PB 1-2 mm	7,24
<b>CuS_NK3F3</b>	Cu-0.9M	PB 2-4 mm	7,53

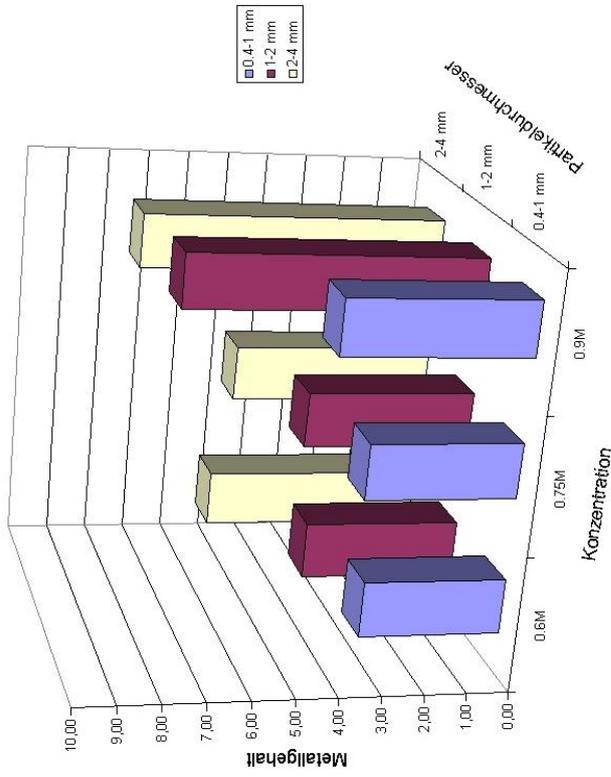
*Tabelle 6.2: AAS-Analyse - Kupfergehalt mit der Nassimprägnierungsmethode*

<b>Probenname</b>	<b>Metallsalz- Konzentration</b>	<b>Fraktion</b>	<b>Me Ma-%</b>
<b>CrS_TK3F2</b>	Cr-1M	PB 1-2 mm	8,61
<b>CrS_TK3F3</b>	Cr-1M	PB 2-4 mm	8,94
<b>CuS_TK3F2</b>	Cu-0.9M	PB 1-2 mm	4,86
<b>CuS_TK3F3</b>	Cu-0.9M	PB 2-4 mm	5,02

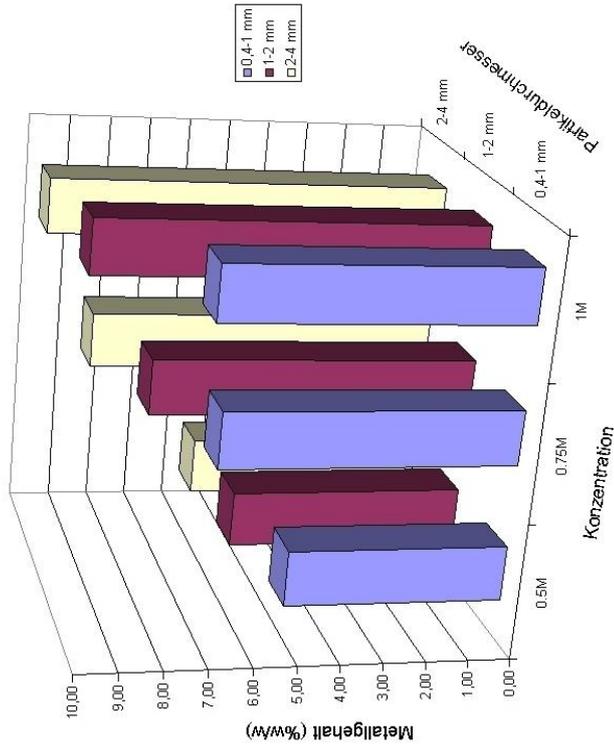
*Tabelle 6.3: AAS-Analyse - Chrom- und Kupfergehalt nach der Trockenimprägnierung unter Vakuumbedingungen*

## **6.2 Differential-Thermoanalyse (Differential Thermal Analysis, DTA)**

Die Thermoanalyse liefert wichtige Informationen über die chemischen Veränderungen im Katalysator bei der Kalzination. Genauso wie für Porenbeton, wurden die Analysen der unkalzinierten Metallproben an einem Mettler-Gerät bei einer Temperatur von 30° bis 900°C in Schritten von 10°C/min und in einer Luftatmosphäre durchgeführt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat als Referenzsubstanz gedient. Die charakteristischen Peaks werden auf den Tabellen 6.4 - 6.6 dargestellt. Die vollständigen DTA-TG-Diagramme werden im Anhang auf Abbildungen A6.1-A6.3 präsentiert.



**Abbildung 6.2:** AAS-Analyse von Kupferkatalysatorproben – Metallgehalt mit Variation der Konzentration und der Porenbetonpartikelfraktion



**Abbildung 6.1** AAS-Analyse von Chromkatalysatorproben – Metallgehalt mit Variation der Konzentration und der Porenbetonpartikelfraktion

### 6.2.1 Kupferkatalysator

Im Bereich unter 300°C sind zwei endotherme Schritte zu beobachten. Der erste ist der Abgabe des physisch absorbierten Wassers im Porenbeton zuzuschreiben, wobei der zweite der Umwandlung von Kupfer(II)nitrat ins basische Kupfer(II)-nitrat ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ ) zugeordnet wird. Der exotherme Bereich bei 220-280 ist mit dem Abbau des Kupfernitrats verbunden, der nach der folgenden Reaktion abläuft (PEREIRA, 2006):



Schritt	I	II	III
Höchsttemperatur (°C)	75	150	250
Gewichtverlust (%w/w)	1,8475	1,5397	2,3187

*Table 6.4: DTA -Analyse einer CuS\_NK3F2-Probe.*

### 6.2.2 Chromkatalysator

Der breite, endotherme Bereich bei 175°C ist mit der Wasserabgabe verbunden. Ammoniumdichromat wird bei 250-350°C in Chromoxid umgewandelt (BI, 1996):



Die obere Reaktion ist dem endothermen Bereich (Schritt II) zuzuschreiben. Der starke exotherme Bereich bei 425°C kann der Kristallisierung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden (MUSIC, 1999).

Schritt	I	II	III
Höchsttemperatur (°C)	175	280	425
Gewichtverlust(%w/w)	9,5549	15,1083	12,1446

*Table 6.5: DTA -Analyse einer CrS\_NK3F2-Probe.*

### 6.2.3 Titankatalysator

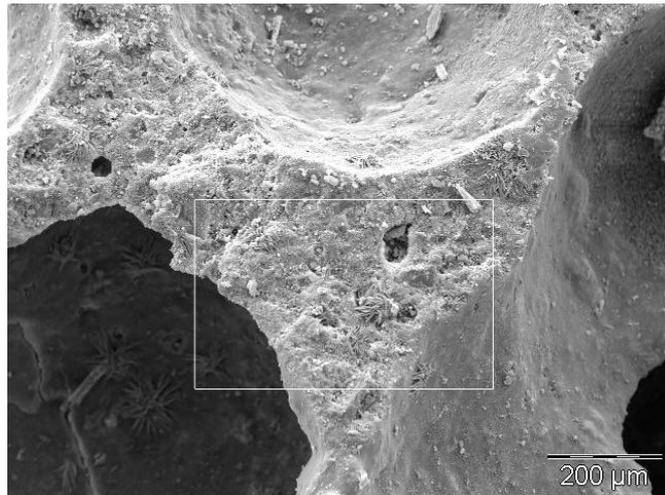
Das DTA-TG-Spektrum von TiS\_NF2 zeigt einen breiten endothermen Bereich von 55 bis ungefähr 280°C, währenddessen ein Gewichtverlust von 15,86% registriert wird. Wasserverlust und die Bildung von flüchtiger Salzsäure (HCl) sind dafür verantwortlich. Es folgen zwei weitere endotherme Bereiche, ein sehr schwacher bei 360 °C, und ein deutlicherer bei 870°C. Der erste ist mit der Abgabe von den am Titan gebundenen Hydroxylgruppen zu erklären (WANG, 2006), wobei es sich beim zweiten um die Umwandlung des Titans von der Anatas- in die Rutilmodifikation handelt. Die Abwesenheit des exothermen Peaks bei 400°C, wegen der Umwandlung der amorphen Titaniumpartikel in die Anatasphase (ZHANG, 2003), führt zur Schlussfolgerung, dass Anatas das Hauptprodukt der Präparation des Ti-Katalysators ist, wovon auch anhand der Ergebnissen der Röntgen- und Infrarotspektroskopieanalysen ausgegangen werden kann.

Schritt	I	II	III
Höchsttemperatur (°C)	160	360	870
Gewichtverlust (%w/w)	15,8595	1,5	6,2779

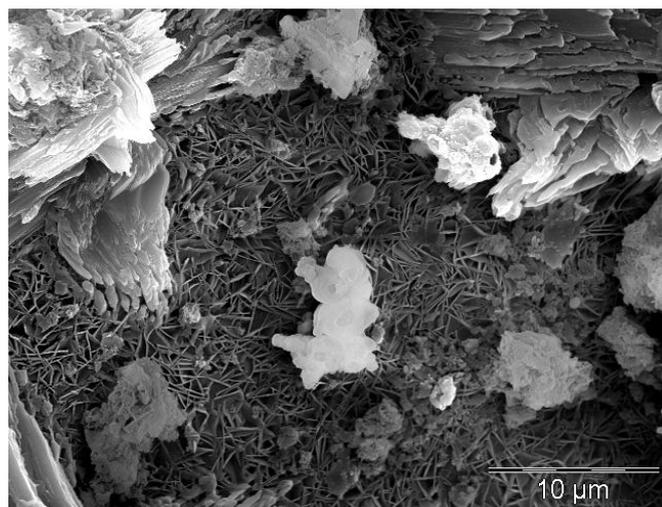
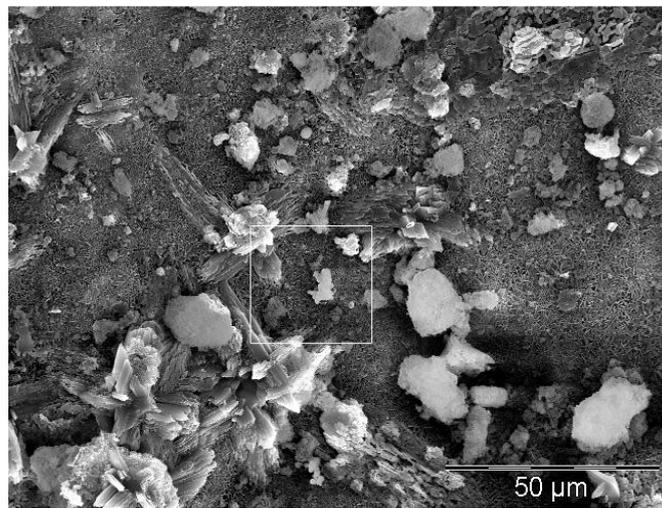
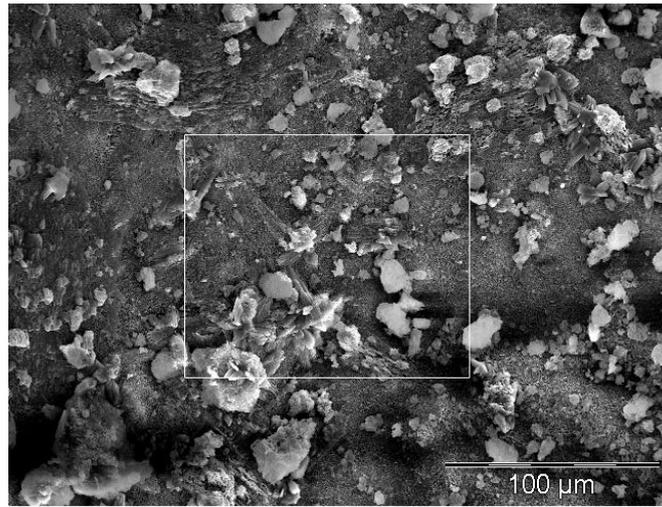
*Table 6.6: DTA-Analyse einer TiS\_NF2-Probe.*

### 6.3 Rasterelektromikroskopische Aufnahmen (REM, auch: Scanning Electron Microscopy, SEM)

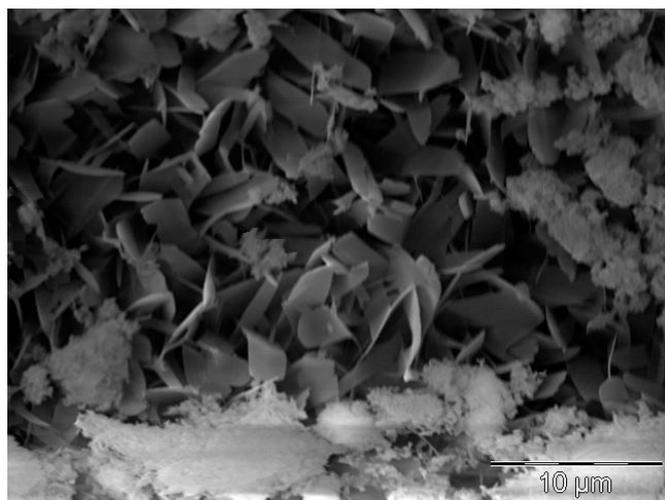
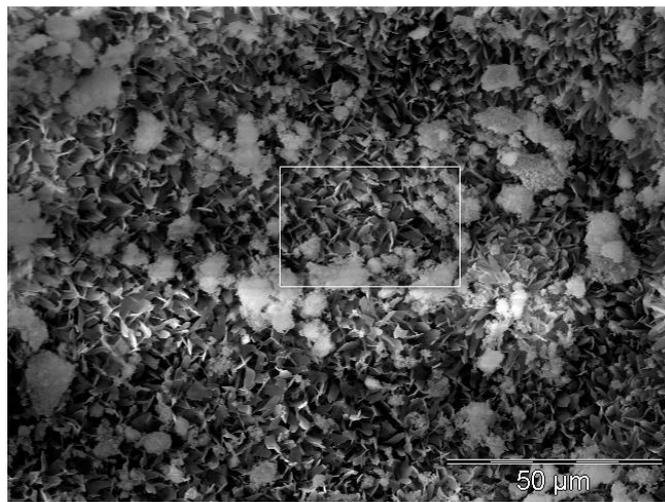
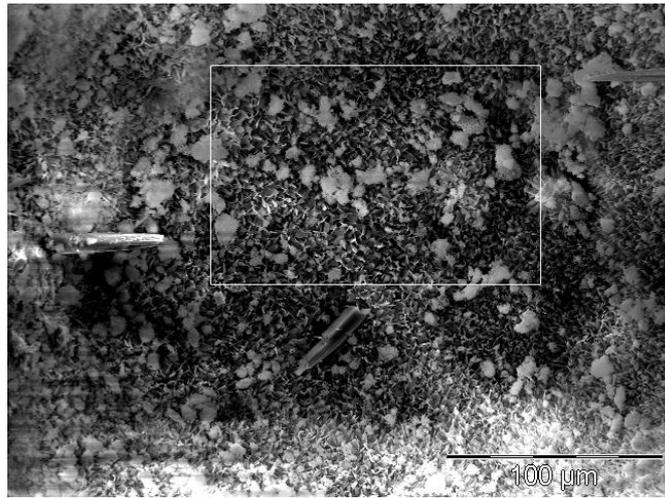
Die Rasterelektronenmikroskopie liefert wertvolle Einblicke in die Morphologie und Struktur von den Partikeloberflächen der hergestellten Katalysatoren. Auf den Abbildungen 6.3-6.5 werden REM-Bilder von zwei unkalzinierten Chrom- und Kupferkatalysatorproben und einer kalzinierten Titanoxidprobe dargestellt. Bei den Bildern mit einer 100-fachen Vergrößerung ist eine Porenbetonoberfläche mit vielen Ausbuchtungen zu erkennen. Bei höherer Auflösung werden an der Partikeloberfläche unterschiedliche Konglomerate deutlicher, die mithilfe unterschiedlicher Abbildungsverfahren mit großer Präzision bezeichnet werden können. Auf den Abbildungen 6.3c und 6.4c, welche die höchste Auflösung zeigen, ist die Porenbetonstruktur besonders deutlich zu sehen. Dabei erkennt man auf beiden Aufnahmen Tobermorit in der Form von Nadeln, und in der Form von Plättchen auf Abbildung 6.5c.



*Abbildung 6.3: REM-Bild einer CuS\_NK3F3-probe.*



*Abbildung 6.4: REM-Bild einer CrS\_NK3F2-probe.*

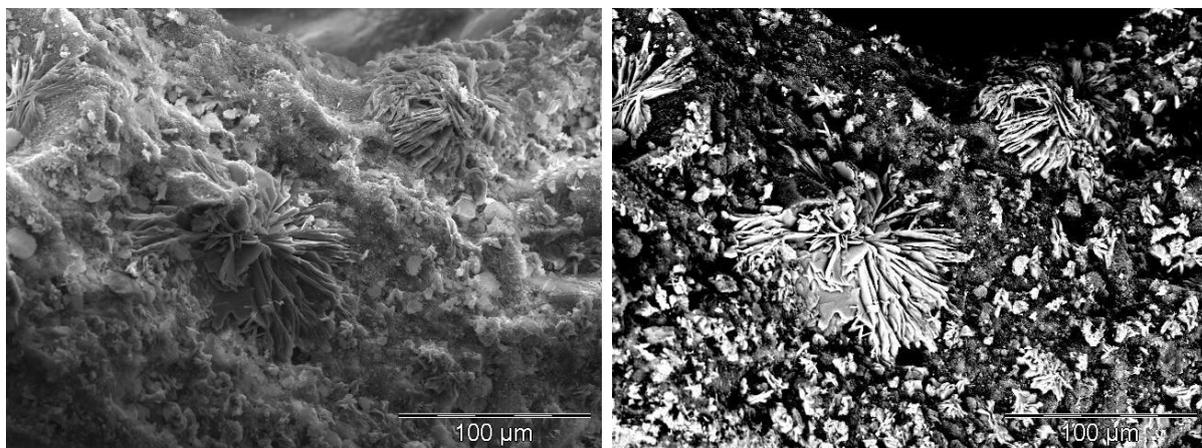


*Abbildung 6.5: REM-Bild einer TiO<sub>x</sub>\_NF<sub>3</sub>-probe.*

### 6.3.1 Andere Abbildungsverfahren

#### 6.3.1.1 Rückstreuелеktronenkontrastaufnahmen (Back Scattered Electrons, BSE)

Zur Auswertung der REM-Aufnahmen kamen zwei Abbildungsverfahren zum Einsatz, EDX und BSE. Die ausgestrahlten Primärelektronen werden von der Objekt Oberfläche mit einer bestimmten Energie von einigen keV zurückreflektiert. Diese Energie ist von der Ordnungszahl des Materials abhängig. Schwere Elemente sorgen also für eine starke Rückstreuung und daher entsprechen hellere Bereiche auf den BSE-Aufnahmen. Metallhaltige Stellen werden also auf den BSE-Aufnahmen weiß abgebildet (Abbildung 6.6)



*Abbildung 6.6: REM- (links) und BSE-Bild (rechts) desselben Bereichs einer CrS\_NK3F3-probe.*

#### 6.3.1.2 ESEM-Aufnahmen (Environmental Scanning Electron Microscopy)

Das Funktionsprinzip hinter ESEM ist das gleiche wie bei einem konventionellen Rasterelektronenmikroskop. Der Unterschied besteht darin, dass die Probekammer sich nicht unter Hochvakuum befindet, sondern in einer Wasserdampf-, Stickstoff-, oder Luftatmosphäre mit einem Gasdruck von 0.8 bis 10 Torr. Die Bilder auf der Abbildung 6.7 wurden mit einer CrS\_NK3F3-Probe an einem ESEM-Gerät in Wasserdampf Atmosphäre unter einem Druck von 0.9Torr aufgenommen.

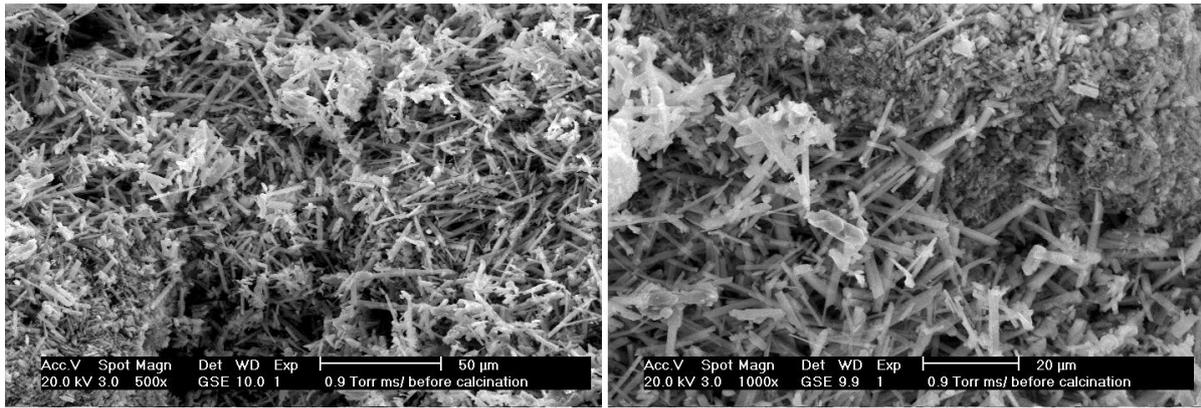


Abbildung 6.7: ESEM-Bilder einer CrS\_NK3F3-probe.

### 6.3.1.3 Energiedispersive Röntgenanalyse (Energy Dispersive X-ray analysis, EDX)

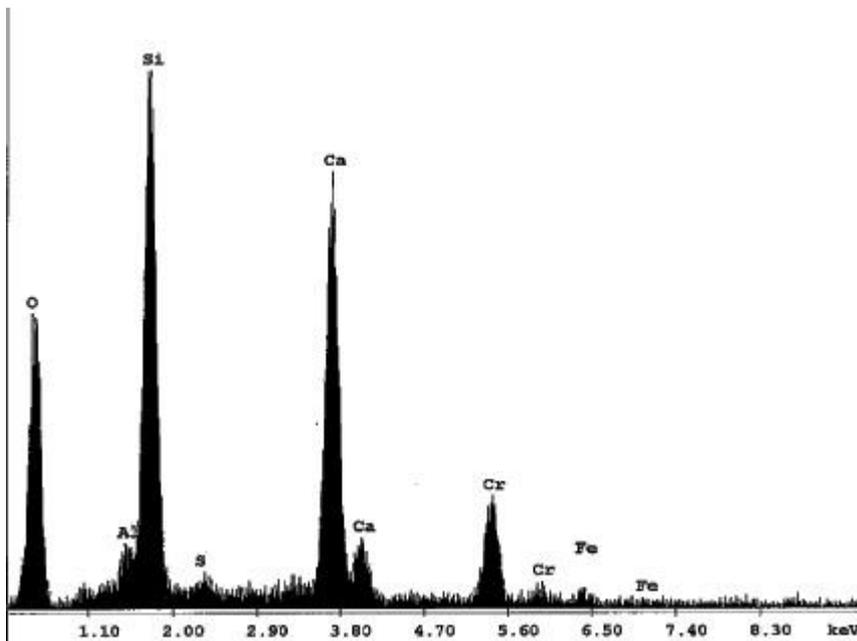
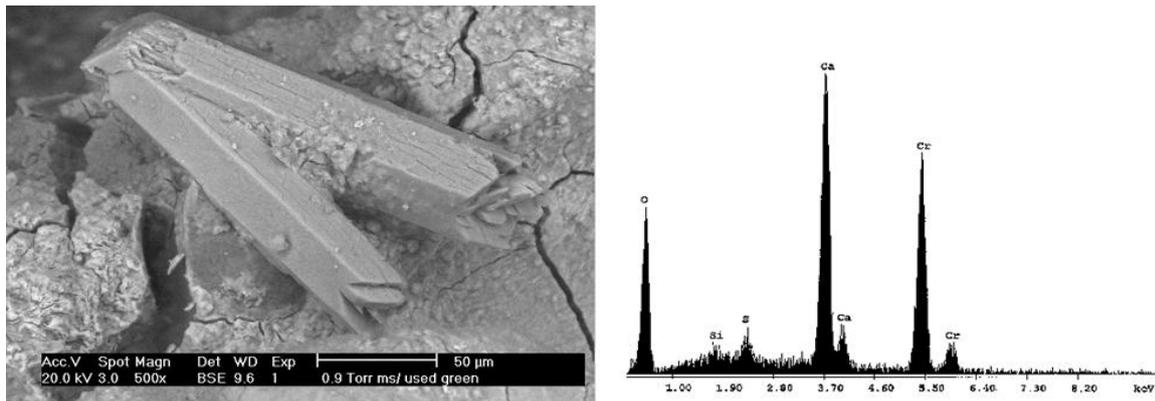


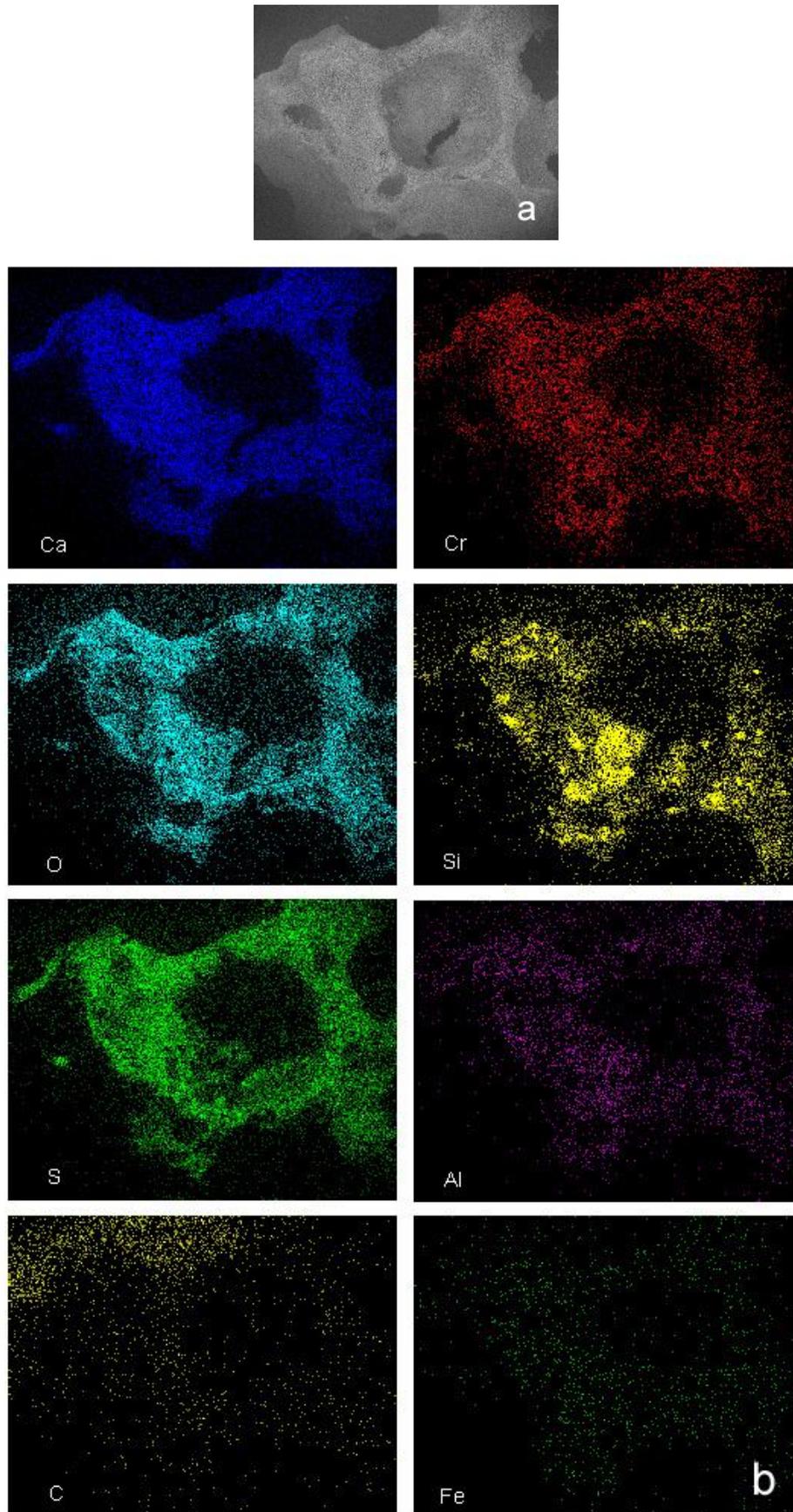
Abbildung 6.8: Typische EDX-Aufnahme einer CrS\_NK3F3-probe.

Die EDX-Analyse ermöglicht es, die elementare Verteilung eines bestimmten Gebietes auf einem REM-Bild anzuzeigen. So wurde beispielsweise das auf der Abbildung 6.9 dargestellte  $\text{CaCrO}_4$ -Kristall identifiziert.



**Abbildung 6.9:** Links: ESEM-Aufnahmedetail einer Chromkatalysatorprobe nach Kalzination bei 900°C. Rechts: EDX-Analyse des aufgenommenen Bereichs. Das elementare Verhältnis deutet darauf hin, dass es um einen Chromatitkristall handelt.

Noch vorteilhafter aber erweist sich die Möglichkeit, die Verteilung eines bestimmten Elementes für die ganze Partikeloberfläche graphisch darzustellen. Auf der Abbildung 6.10 wird eine derartige CrS\_NK3F3-Probenaufnahme für die 8 Elemente mit der höchsten Konzentration präsentiert. Die Chromverteilung ist sehr regelmäßig auf der ganzen Partikeloberfläche. Erwartungsgemäß sind Kalzium und Silikon die zwei häufigsten Elemente in der Probe. Kalzium ist Bestandteil von Gips, Anhydrit, und Tobermorit, wobei Silikon Bestandteil von Quarz und Tobermorit ist. Aluminium ist auch vorhanden, relativ regelmäßig verteilt. Von Interesse ist auch die geringe aber wesentliche Präsenz von Eisen, wahrscheinlich als Bestandteil von Xifengit (s. 5.4.2).



**Abbildung 6.10:** CrS\_NK3F3-Probe: REM-Aufnahme (a) und die Verteilung der 8 am häufigsten auftretenden Elemente (b).

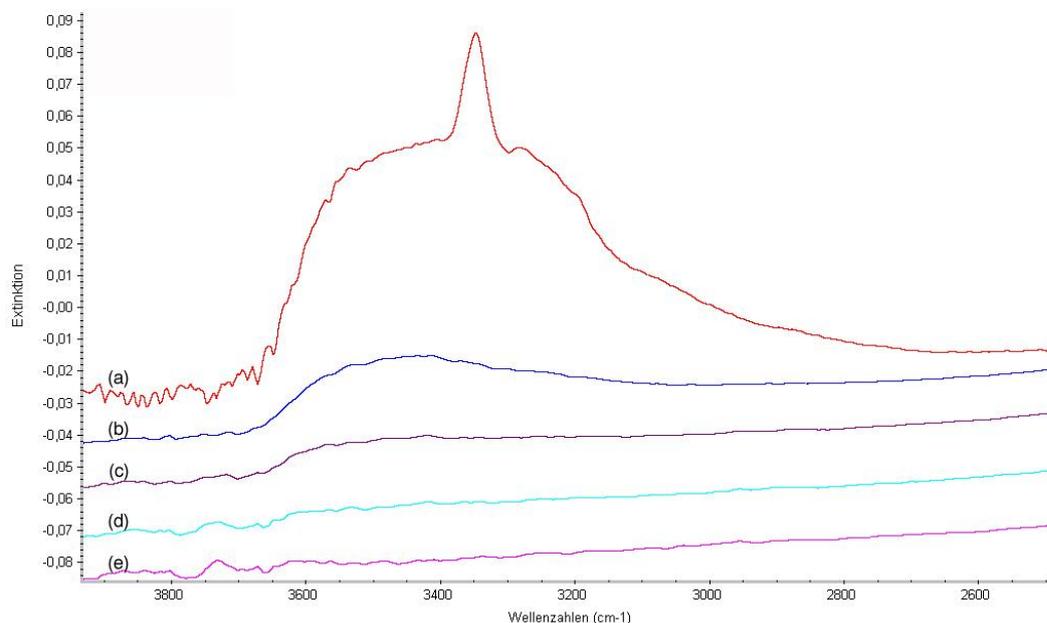
## 6.4 Infrarotspektrometrie (FTIR, Fourier Transform Infra Red Spectrometry)

### 6.4.1 Kupferkatalysator

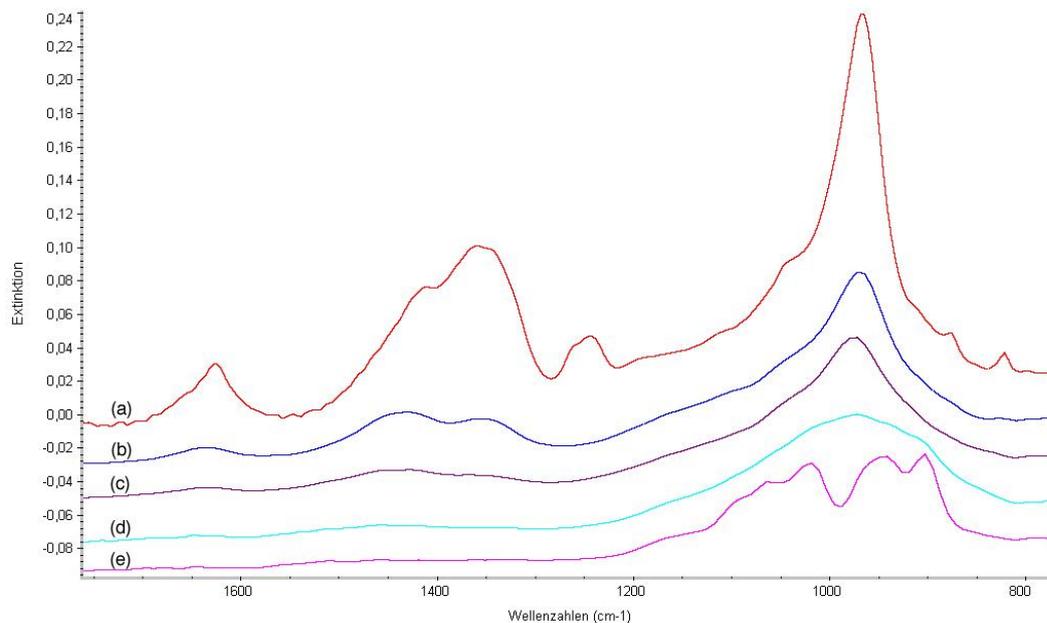
Im Bereich von  $2800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 6.11) fällt die starke Bande bei ungefähr  $3735\text{ cm}^{-1}$  auf, die einer an einem Cu-Kation gebundenen Hydroxylgruppe entspricht (SRINIVASAN, 1991). Das breite Signal von  $3000\text{ bis }3600\text{ cm}^{-1}$  ist für das undissoziierte Wasser an der Trägeroberfläche charakteristisch und sinkt deutlich bei höherer Kalzinationstemperatur.

Im Bereich von  $900\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 6.12) ist die Bande bei  $1627\text{ cm}^{-1}$  der Wassergruppe zuzuordnen. Die zwei Signale bei  $1360$  und  $1412\text{ cm}^{-1}$  sind  $\nu_2$  und  $\nu_4$  Valenzschwingungen der  $\text{ONO}_2^-$ -Gruppe (PEREIRA, 2006). Die  $\text{ONO}_2^-$ -Gruppe liefert noch ein Signal wegen der  $\nu_1$  Valenzschwingung, anhand einer Schulter der symmetrischen ( $\nu_{\text{as}}$ ) Si-O-Si Valenzschwingung bei  $965\text{ cm}^{-1}$ .

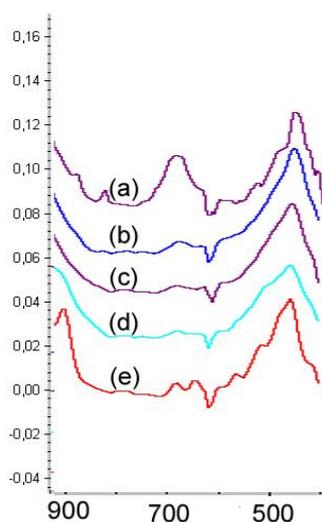
Im Bereich von  $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 6.13) sind die zwei schwachen Signale der Cu-OH Deformationsschwingung bei  $875$  und  $660\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen.



**Abbildung 6.11:** FTIR-Spektren einer Cu\_K3F2-probe vor der Kalzination (a) und nach der Kalzination bei  $300$  (b),  $500$  (c),  $700$  (d) und  $900^\circ\text{C}$  (e),  $2600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 6.12:** FTIR-Spektren einer Cu\_K3F2-probe vor der Kalzination (a) und nach der Kalzination bei 300 (b), 500 (c), 700 (d) und 900°C (e), 800-1700  $\text{cm}^{-1}$ .



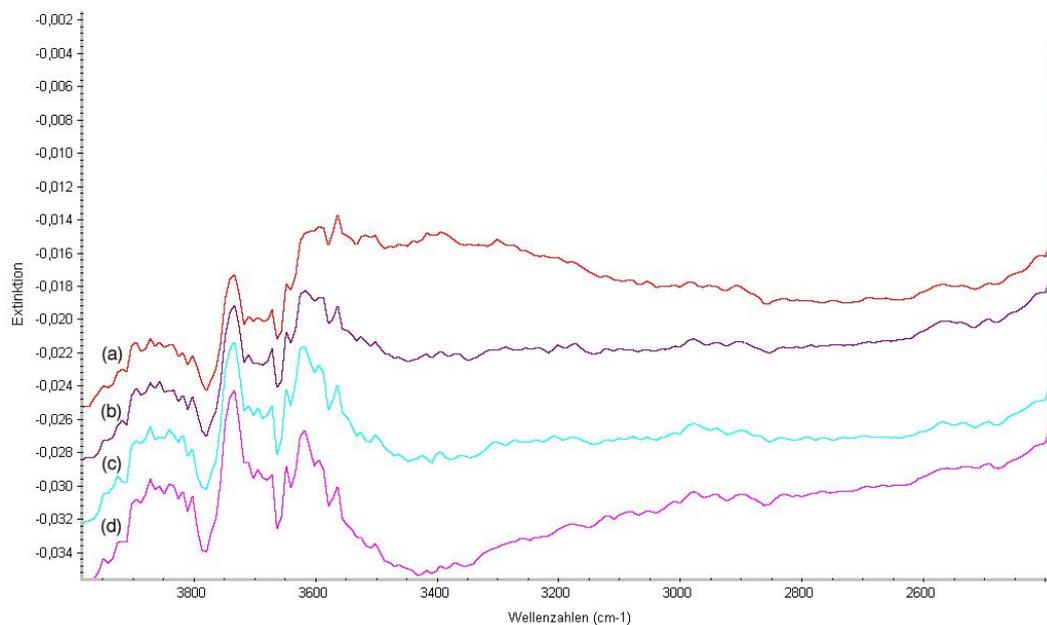
**Abbildung 6.13:** FTIR-Spektren einer Cu\_K3F2-probe vor der Kalzination (a) und nach der Kalzination bei 300 (b), 500 (c), 700 (d) und 900°C (e), 800-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.4.2 Chromkatalysator

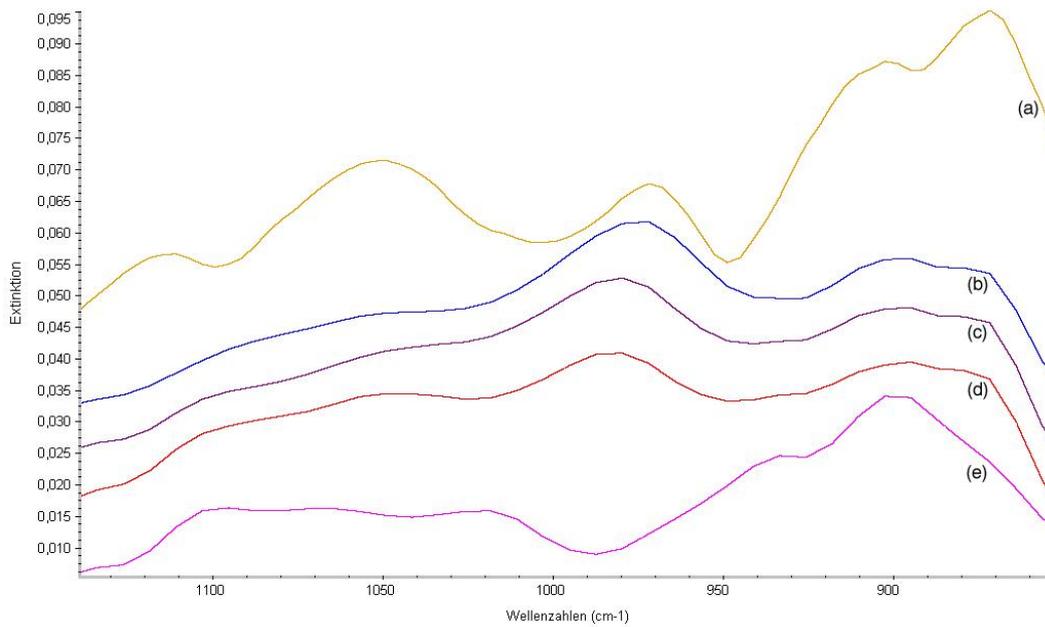
Im Bereich von 2600-4000  $\text{cm}^{-1}$  stößt man auf eine Vielzahl von interessanten Signalen (Abbildung 6.14). Das breite, schwache Signal bei 3800  $\text{cm}^{-1}$  soll für die freie Hydroxylgruppe an der Trägeroberfläche charakteristisch sein (GASPAR, 2003). Die Bande bei ungefähr 3735  $\text{cm}^{-1}$  entspricht einer Hydroxylgruppe, die an einem Si-Kation gebunden ist (BOEHM, 1983). Die breite Bande bei 3620  $\text{cm}^{-1}$  ist einer an einem Wasserstoff gebundener („benachbarten“) Hydroxylgruppe zuzuschreiben. Das breite Signal von 3000 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$

ist für das undissoziierte Wasser an der Trägeroberfläche charakteristisch, und sinkt deutlich bei höherer Kalzinationstemperatur.

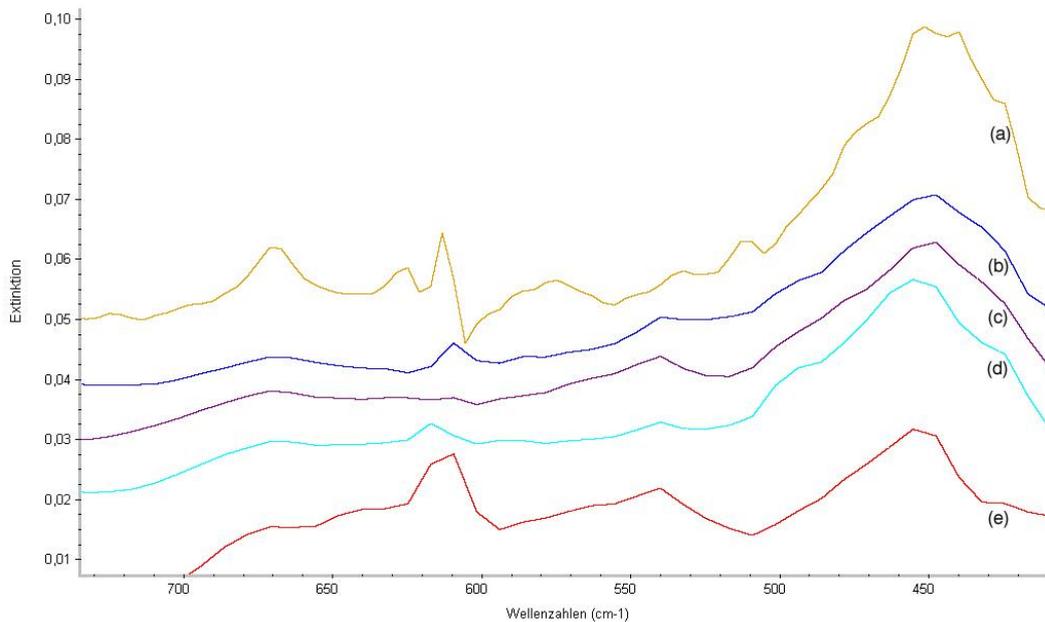
Im Bereich von  $800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 6.15) findet man viele Reflexe mit einem hohen Informationsgehalt. Die Cr-O-Si Valenzschwingung bei  $950\text{ cm}^{-1}$  wird von der  $\text{SiO}_4$  - Valenzschwingung überlagert (SERPA DA CRUZ, 2001). Der schwache Reflex bei  $754\text{ cm}^{-1}$  ist für die symmetrische Cr-O-Cr Schwingung charakteristisch (HOBBS, 1958; BARRACLOUGH, 1959). Nach Ghiotti (1991) sind diese Reflexe sehr empfindlich zu ihrer Umwelt. Die Reflexe schieben sich zu höheren Banden, je niedriger die Chrom-Beladung ist.



**Abbildung 6.14:** FTIR-Spektren einer Cr\_K3F2-probe nach der Kalzination bei 300 (a), 500 (b), 700 (c) und 900°C (d),  $2600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 6.15:** FTIR-Spektren einer Cr\_K3F2-probe vor der Kalzination (a) und nach der Kalzination bei 300 (b), 500 (c), 700 (d) und 900°C (e), 800-1200  $\text{cm}^{-1}$ .



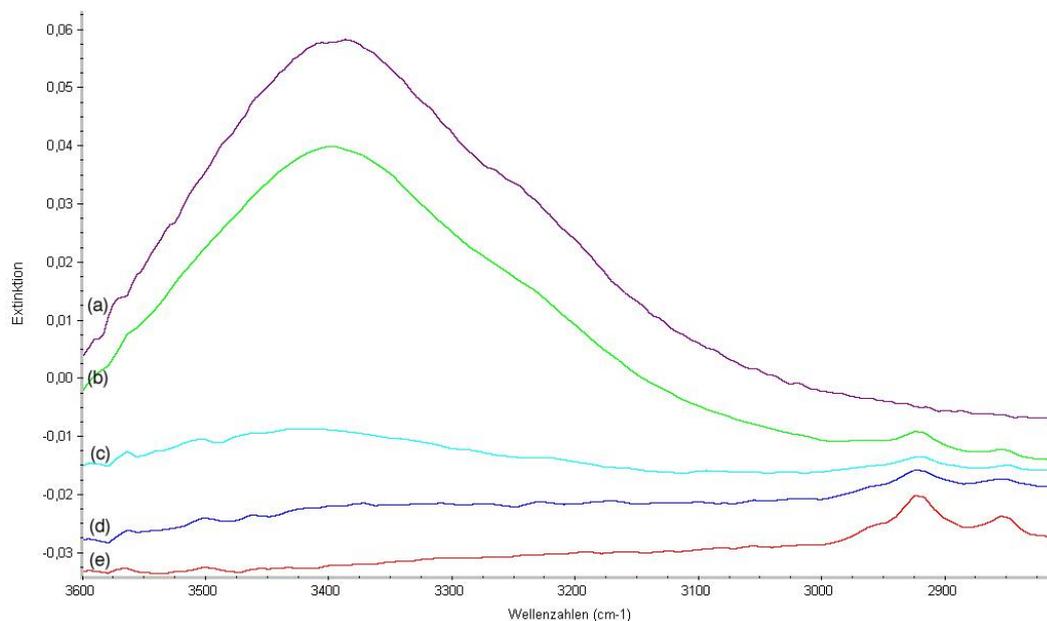
**Abbildung 6.16:** FTIR-Spektren einer Cr\_K3F2-probe vor der Kalzination (a) und nach der Kalzination bei 300 (b), 500 (c), 700 (d) und 900°C (e), 400-700  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.4.3 Titankatalysator

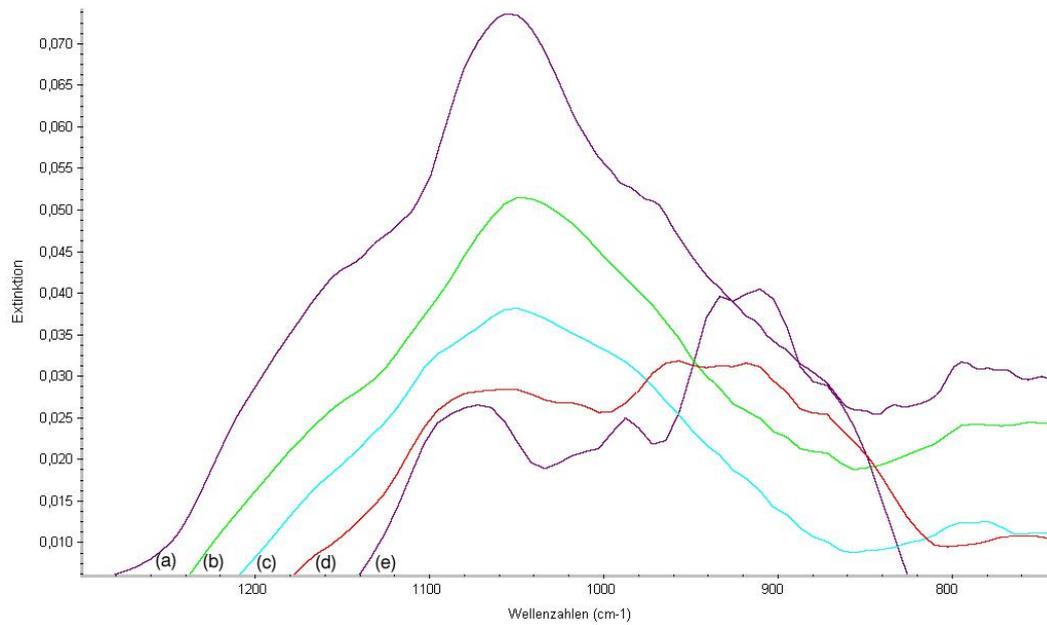
Im Hydroxylbereich merkt man eine breite Bande, die der Valenzschwingung der OH-Wassergruppen zuzuordnen ist. Wie zu erwarten, verliert sie nach der Kalzination deutlich an Intensität. Von 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen nach der Kalzination 2 Banden, die vermutlich einer an einem Ti-Kation gebundenen Hydroxylgruppe zuzuschreiben sind.

Das Wasser liefert noch eine Bande bei 1636  $\text{cm}^{-1}$ , was ebenfalls nach der Kalzination ab 500°C stark abfällt.

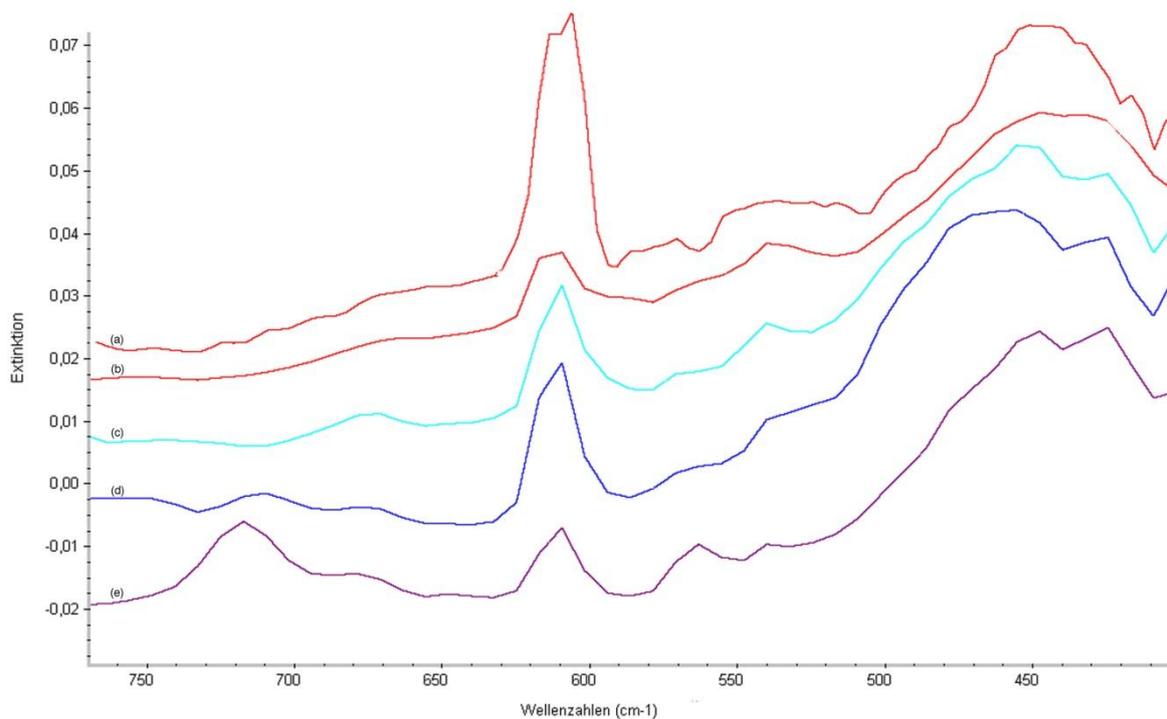
Auf beiden Seiten des charakteristischen Reflex für den Si-O<sub>4</sub> Tetraeder im Bereich von 900-1100 sind zwei Schulterbanden bei 1130 und 997  $\text{cm}^{-1}$ . Die Bande links wird der Ti-O-Ti und die Bande rechts wird der Ti-O-Si Valenzschwingungen zugeordnet (WATSON, 2004).



**Abbildung 6.17:** FTIR-Spektren einer Ti\_F2-probe vor der Kalzination (a) und nach der Kalzination bei 300 (b), 500 (c), 700 (d) und 900°C (e), 2500-3800  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 6.18:** FTIR-Spektren einer Ti\_F2-probe vor der Kalzination (a) und nach der Kalzination bei 300 (b), 500 (c), 700 (d) und 900°C (e), 700-1300  $\text{cm}^{-1}$ .



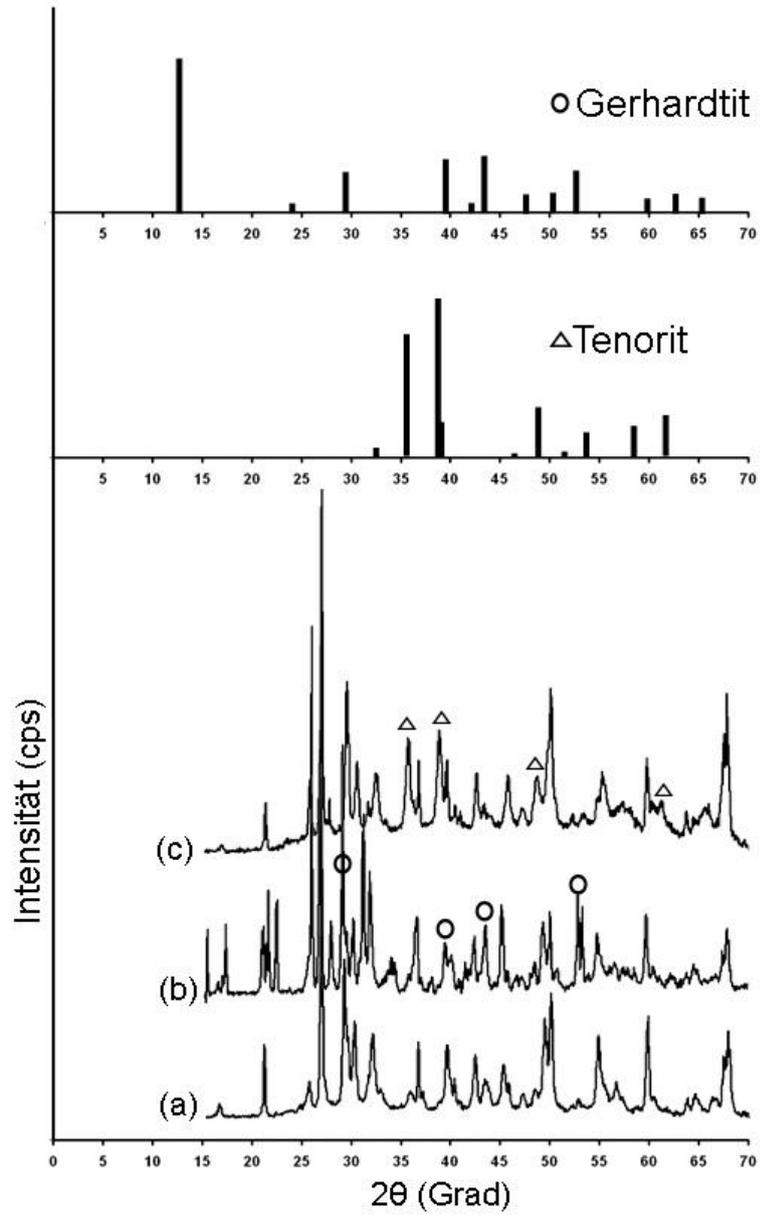
**Abbildung 6.19:** FTIR-Spektren einer Ti\_F2-probe vor der Kalzination (a) und nach der Kalzination bei 300 (b), 500 (c), 700 (d) und 900°C (e), 400-800  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.5 Röntgendiffraktometrie (XRD, X-Ray Diffractometry)

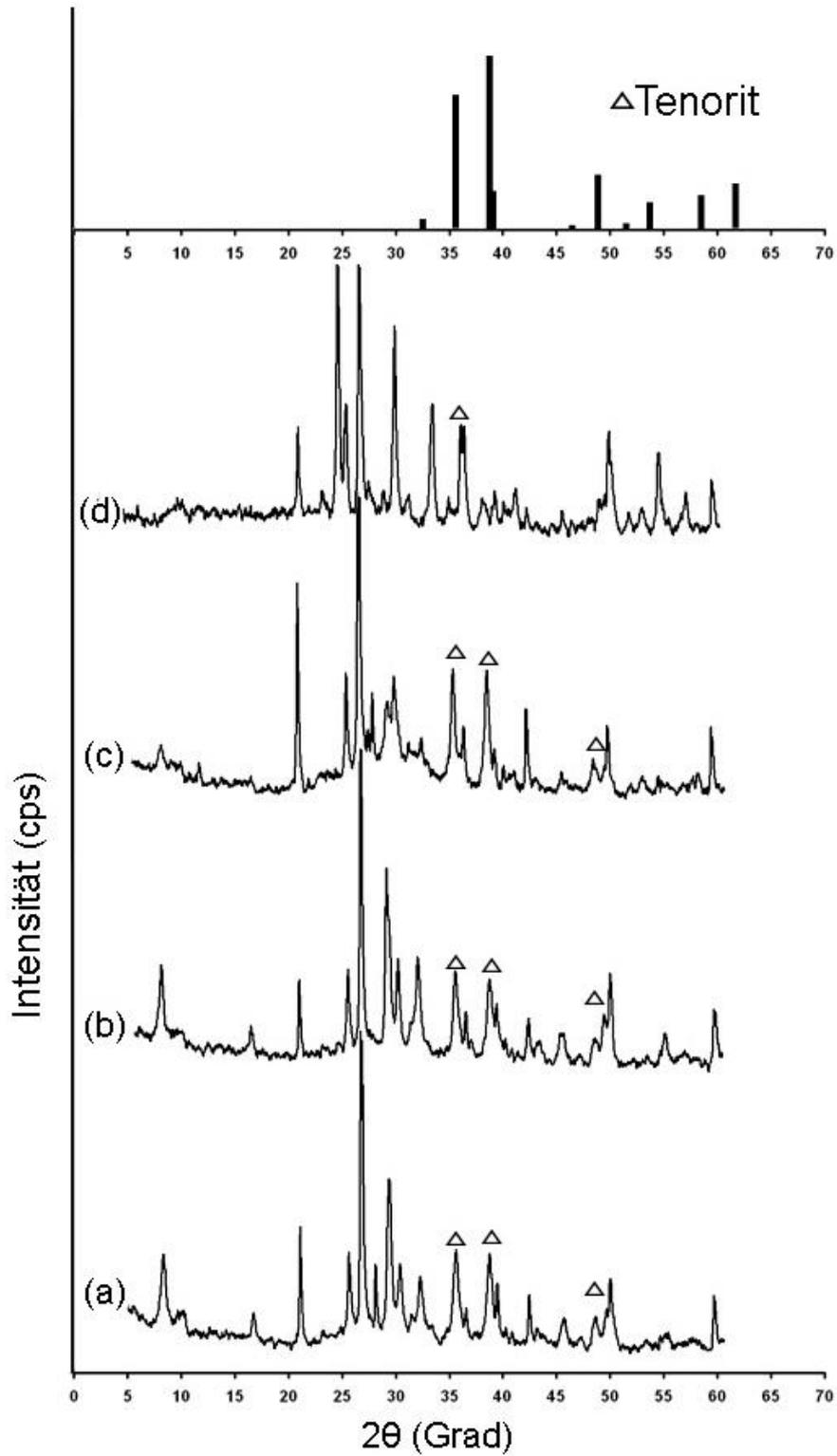
### 6.5.1 Kupferkatalysator

Auf der Abbildung 6.20 werden die Röntgenaufnahmen von Porenbeton (a) und von einer Kupferkatalysatorprobe vor (b) und nach (c) der Kalzination bei 500°C für 6 h verglichen. Die Aufnahme der unkalzinierten Probe zeigt eine Reihe von neuen Reflexen, die den Ausgangsverbindungen zuzuschreiben sind, mit dem stärksten bei 25,7°. Es handelt sich um Gerhardtit,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ , auch als basisches(II) Kupfernitrat bekannt, wie auf 6.2.1 schon erwähnt. Ein Zwischenprodukt während der Katalysatorpräparation, Gerhardtit, kommt entweder mit einer orthorhombischen Struktur als Mineral vor, oder mit einer  $\beta$ -monoklinischen Struktur, wenn es synthetisch hergestellt wird. Temperatur, pH und Kupfernitratkonzentration gelten als ausschlaggebende Bedingungen für seine Synthese (PEREIRA, 2006). Weitere Peaks von Gerhardtit bei 33,8 und 36,6 deuten auf die Anwesenheit der  $\beta$ -monoklinischen Struktur hin. Die Nassimprägnierung verursacht eine leichte Gipsbildung, wie von dem Gips-Reflex bei 20,7° verdeutlicht wird. Weitere Absorptionen bei 15,1/17/21,3/53 und 53,4° werden auch Precursoren zugeordnet.

Die Strukturänderungen während der Kalzination wurden durch die Variation der Kalzinationstemperatur analysiert (Abbildung 6.21). Schon bei 300°C verschwinden alle Gerhardtitreflexe, nach denen bei 220-280°C eine Umwandlung des basischen Kupfernitrats in Kupferoxid stattfindet. Die kann als Bestätigung der DTA-Ergebnisse betrachtet werden. CuO in der Form des  $\beta$ -monoklinischen Tenorits absorbiert bei 35,7 und 39°. Die Reflexe werden mit der Temperatur stärker und erreichen ein Maximum bei 700°C. Bis 500°C scheint die Porenbetonmatrix bis auf eine leichte Senkung des Tobermoritanteils unverändert zu bleiben. Bei 700°C erscheint eine Vielzahl von neuen Reflexen, Tobermorit wird abgebaut und der Anteil an Gips und Anhydrit nimmt stark zu. Die XRD-Ergebnisse bestätigen die auch in der Literatur angegebene optimale Kalzinationstemperatur von 500°C (ARTIZZU, 1999; WANG, 2003)



**Abbildung 6.20:** Röntgenaufnahmen von Porenbeton 2-4 mm (a), Kupfersalz 2-4 mm (CuS\_NK3F3, b) und Kupferoxid 2-4 mm (CuOx\_NK3F3, c)



**Abbildung 6.21:** Röntgenaufnahmen eines  $\text{CuO}_x\text{_{NK3F3}}$ -katalysators nach Kalzination bei  $300^\circ\text{C}$  (a),  $500^\circ\text{C}$  (b),  $700^\circ\text{C}$  (c) und  $900^\circ\text{C}$  (d).

## 6.5.2 Chromkatalysator

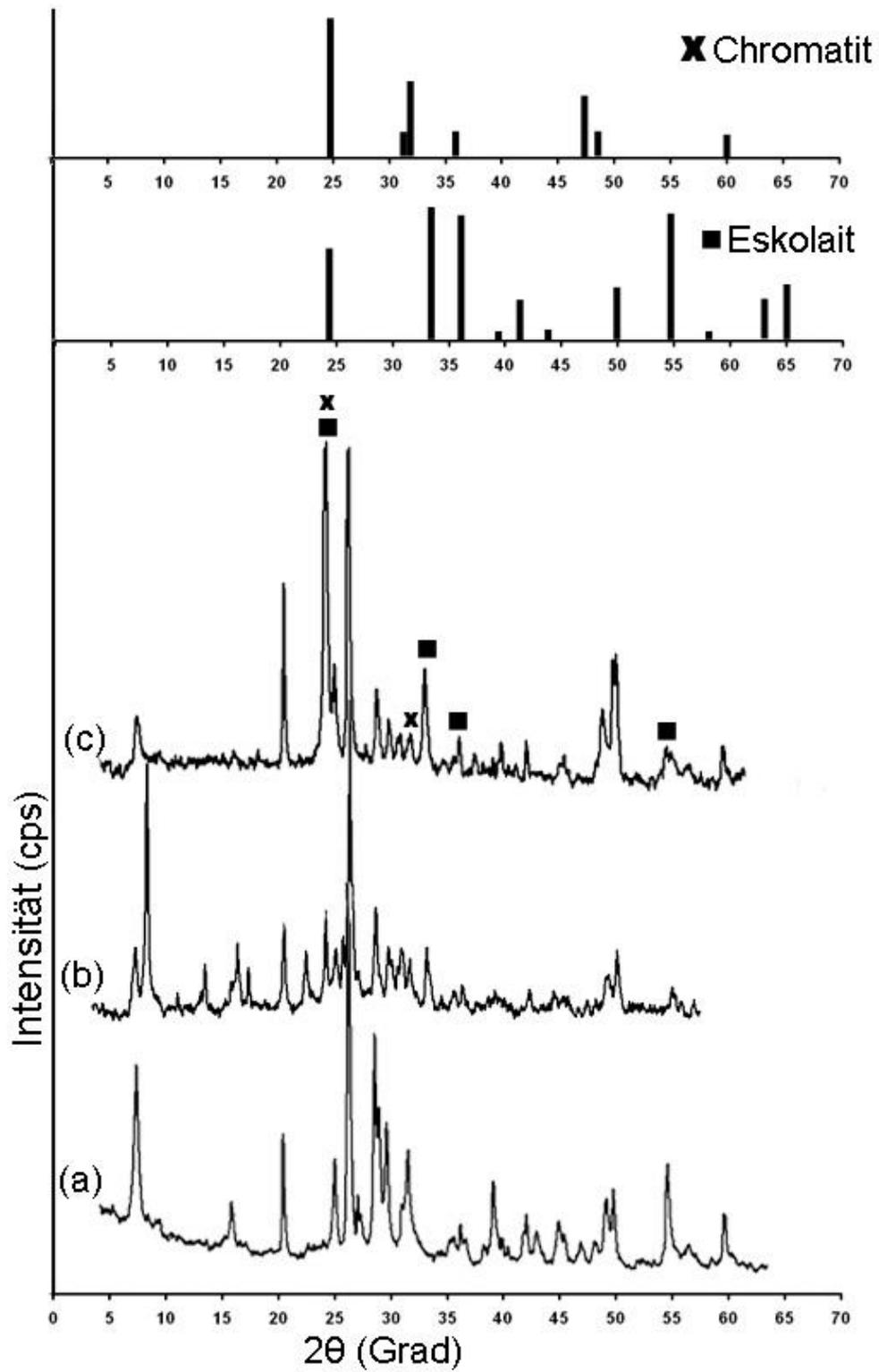
Auf der Abbildung 6.22 wird die Röntgenaufnahme einer unkalzinierten Chromkatalysatorprobe (b) denen von Porenbeton (a) und einer bei 600°C kalzinierten Probe (c) gegenüber gestellt. Es werden zwei interessante Peaks registriert: bei einem Winkel von 9° ist der starke Reflex der Bildung vom Binärsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zuzuschreiben, mit Nebenreflexen bei 17,9 und 29,5°, der zweite anhand einer Schulter des Tobermoritreflexes bei 30,2°. Als Mineral kommt das oben genannte Salz als Koktait vor, und es ist anscheinend ein Nebenprodukt während der Tauchimprägnierung, das sich hauptsächlich an der Oberfläche bildet (BOJINOVA, 2004). Noch ein starker Reflex wird bei 24,7° beobachtet, was dem Ammoniumdichromat zugeordnet wird.

Die Variation der Kalzinationstemperatur (Abbildung 6.23) liefert wichtige Informationen über die Bildung der Chromspezies mit der steigenden Temperatur. Eskolait,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erscheint als Hauptprodukt der Katalysatorpräparierung, mit einer starken Absorption bei 24,7°. Chrom(IV)oxid ist für einen schwachen Reflex bei 40,4° ab 300°C verantwortlich. Erst ab 700° erscheint bei 27,6° ein neuer Reflex, was dem Chromoxyhydroxid entspricht, in der Mineralogie als Guyanait bekannt. Nach Shibasaki (1973) ergibt sich Guyanait von Chrom(IV)oxid nach der folgenden Reaktion:

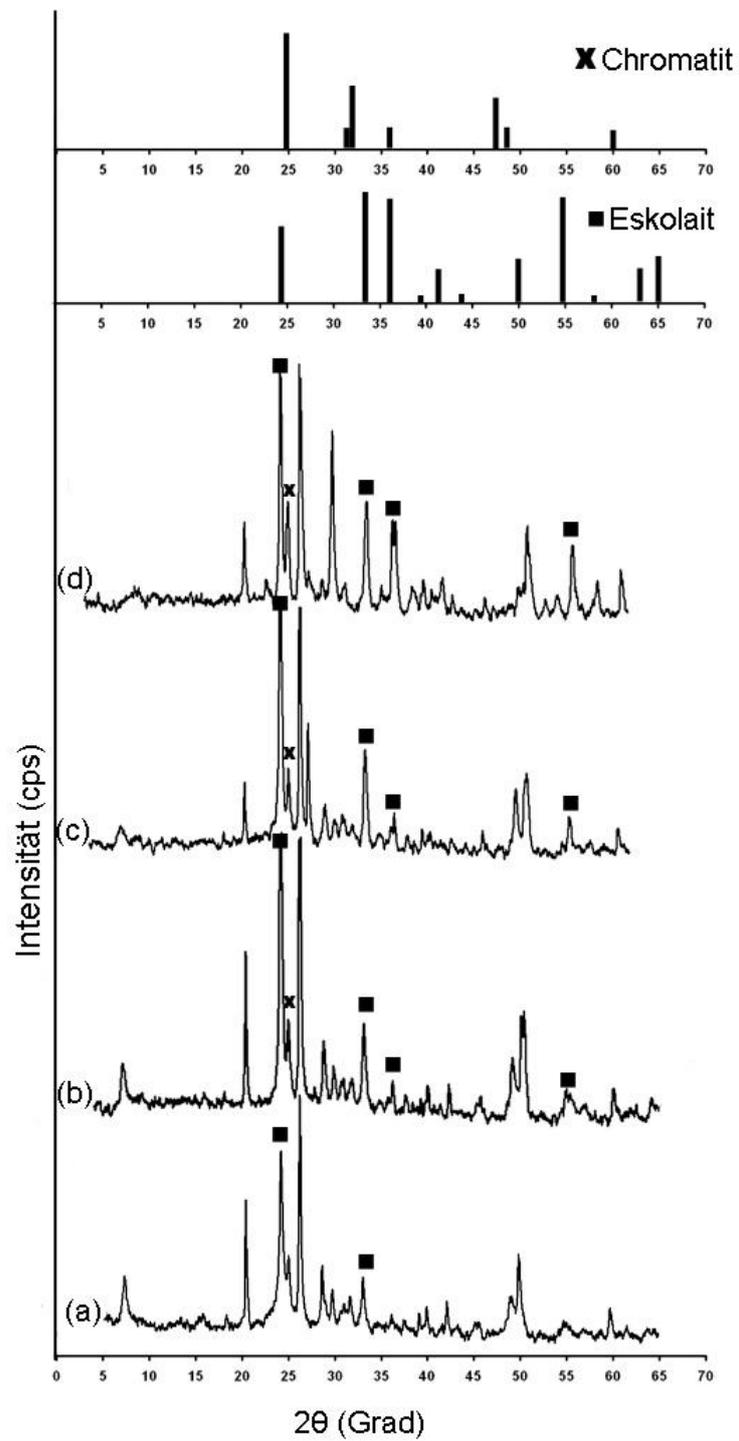


Guyanait ist ein relativ wenig untersuchter Stoff in der Katalyse. Rotter (2004) hat seine Aktivität in der katalytischen Nachverbrennung von Ethylacetat mit der von Pt und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verglichen. Guyanait hat vierfach bessere Ergebnisse als Pt und dreißigfach bessere Ergebnisse als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  geliefert. Da es um die trivalente Modifikation von Chrom handelt, kann von einem erwünschten Produkt die Rede sein.

Die Präsenz einer geringen Menge von Chromatit kann nicht ausgeschlossen werden, weil der Hauptreflex von Chromatit mit einem starken Reflex von Eskolait zusammenfällt. Weitere Analysen sind für eine klare Aussage dazu erforderlich.



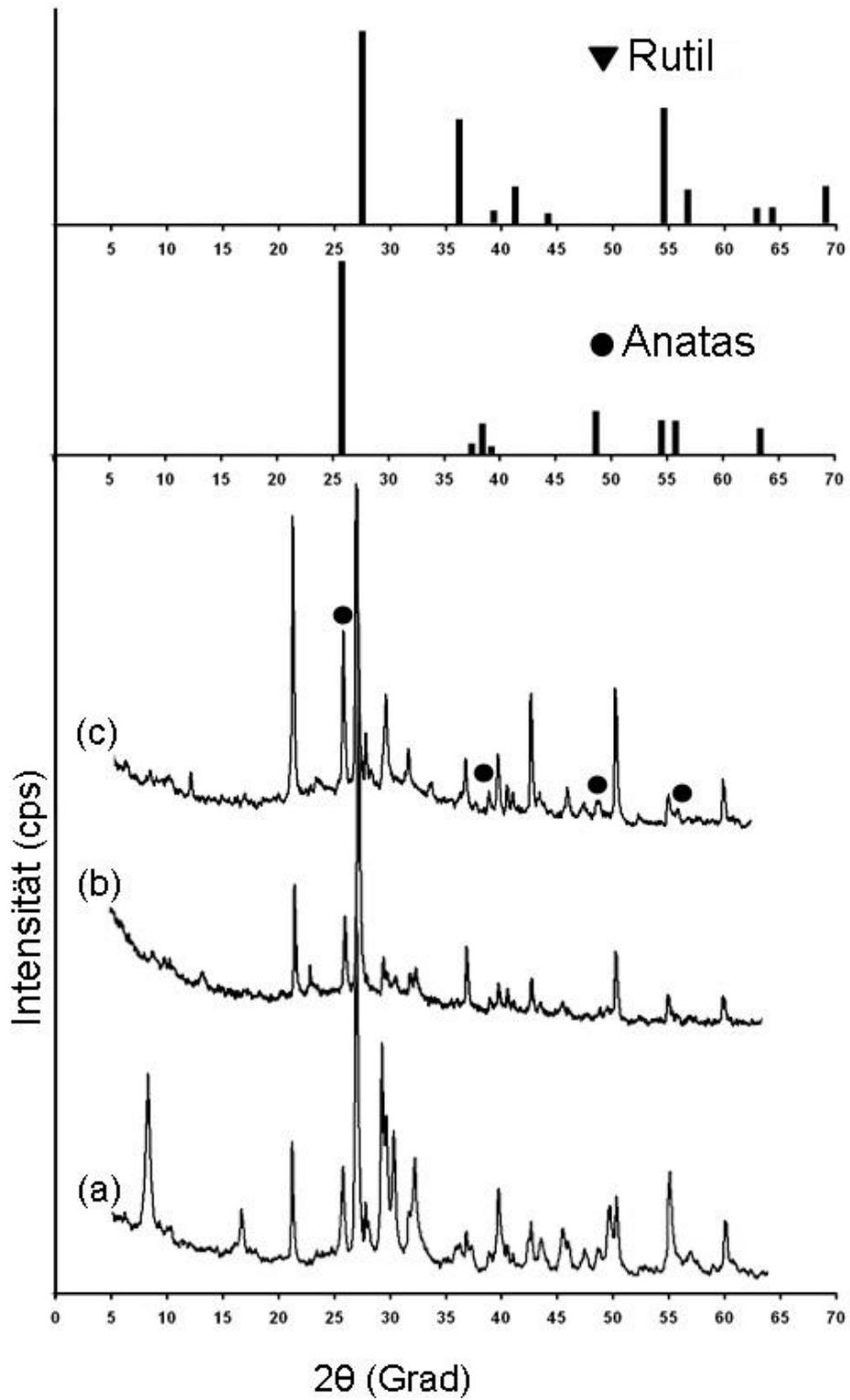
**Abbildung 6.22:** Röntgenaufnahmen von Porenbeton 2-4 mm (a), Chromsalz 2-4 mm (CrS\_NK3F3, b) und Chromoxid 2-4 mm (CrOx\_NK3F3, c)



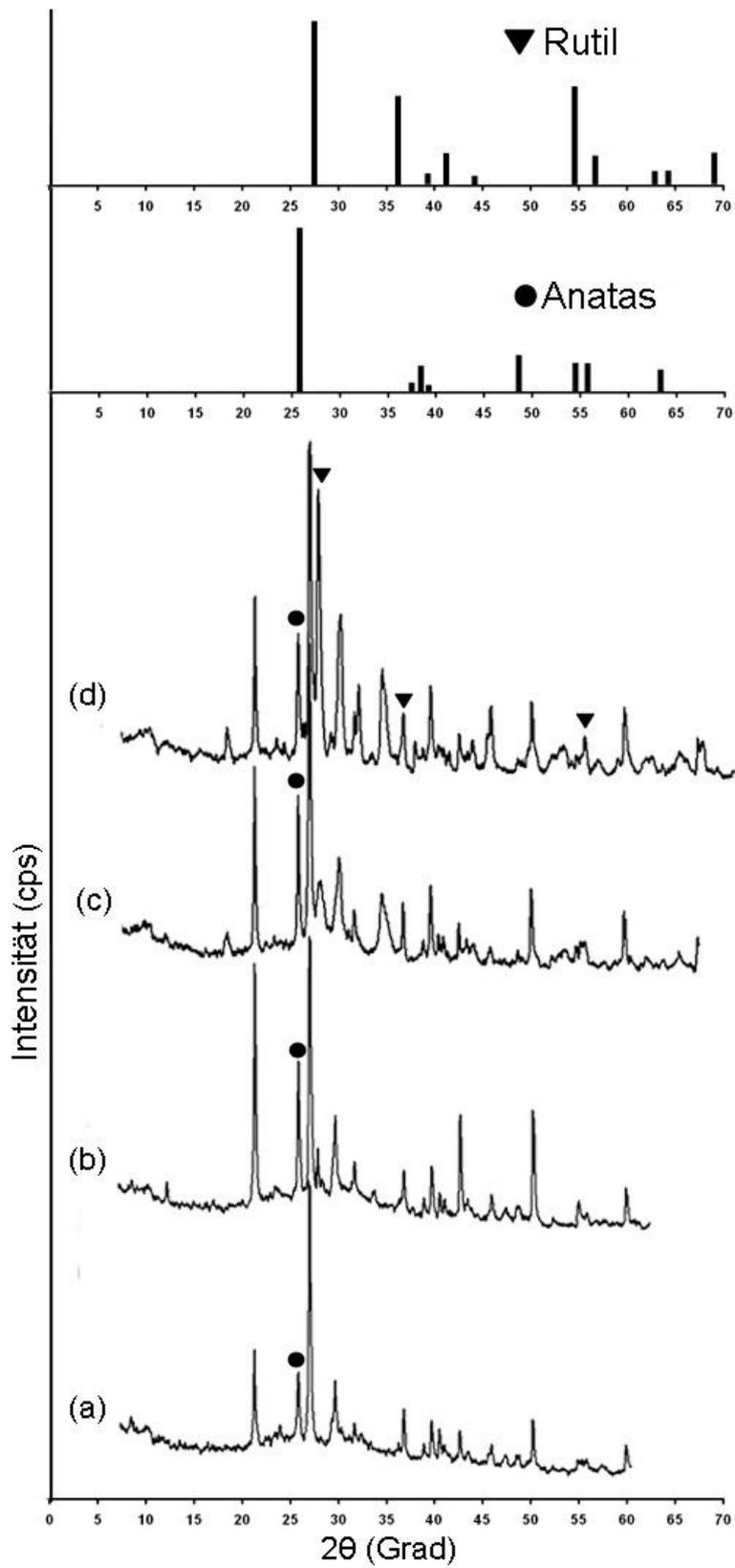
**Abbildung 6.23:** Röntgenaufnahmen eines  $\text{CrO}_x$ \_NK3F3-katalysators nach Kalzination bei 300°C (a), 500°C (b), 700°C (c) und 900°C (d).

### 6.5.3 Titankatalysator

Die Gegenüberstellung der Röntgenaufnahme einer unkalzinierten Titankatalysatorprobe (Abbildung 6.24, (b)) mit der Aufnahme einer Porenbetonprobe (a), zeigt ausgesprochen wenige Strukturveränderungen. Ein relativ starker Reflex bei  $28,9^\circ$  konnte nicht mit Sicherheit identifiziert werden. Auf der Abbildung 6.25 werden die Röntgenaufnahmen mit der Variation der Kalzinationstemperatur dargestellt. Von besonderem Interesse ist die Präsenz der Anatas- und Rutilmodifikationen. Bei  $300^\circ\text{C}$  wird noch kein Rutil registriert, währenddessen der Reflex bei  $25,6^\circ$  auf die Anwesenheit von Anatas hindeutet. Aber schon bei einer Kalzinationstemperatur von  $500$  und  $700^\circ\text{C}$  wird bei  $27,6^\circ$  Rutil zugeordnet. Das Anatas/Rutil-Verhältnis ist bei den beiden Temperaturen ungefähr 2:1. Erst bei  $900^\circ\text{C}$  ist der Rutil die dominante Modifikation zu einem 1:5 Verhältnis. Die Porenbetonmatrix wird am meisten von allen Metallen verändert. Der Reflex bei  $21^\circ$  wird mit der steigenden Kalzinationstemperatur immer stärker, mit einem Maximum bei  $700^\circ\text{C}$ . Eine starke Gipsbildung mit gleichzeitiger Zerstörung des Tobermoritnetzes wird vermutet. Der Tobermorit-charakteristische Reflex bei  $8,0^\circ$  verschwindet schon nach einer Kalzinationstemperatur von  $500^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 6.24:** Röntgenaufnahmen von Porenbeton 2-4 mm (a), Titansalz 2-4 mm (TiS\_NF3, b) und Titanoxid 2-4 mm (TiOx\_NF3, c)



**Abbildung 6.25:** Röntgenaufnahmen eines  $\text{TiO}_x/\text{NF}_3$ -katalysators nach Kalzination bei  $300^\circ\text{C}$  (a),  $500^\circ\text{C}$  (b),  $700^\circ\text{C}$  (c) und  $900^\circ\text{C}$  (d).

## **7 Katalytische Nachverbrennung - Experimenteller Teil**

### **7.1 Einführung**

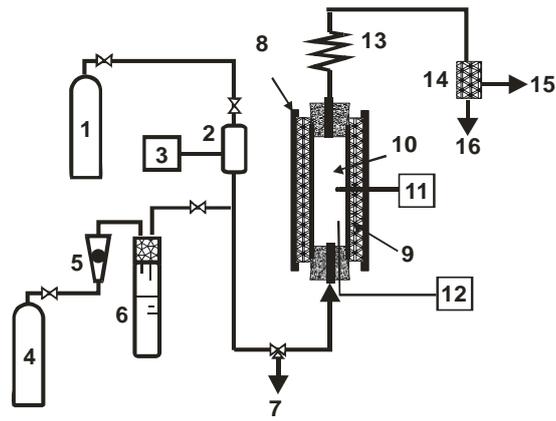
Die Versuche zur Untersuchung der Fähigkeit der hergestellten Katalysatoren, fanden im Rahmen des Marie-Curie Stipendienprogramms für Nachwuchswissenschaftler an der chemischen Fakultät der Technischen Universität Brno statt und wurden von Dr. Ing. Ptáček und Doz. Havlica betreut.

Als Modellsubstanz für die Verbrennung von VOCs wird Ethanol verwendet. Ethanol ist eine flüchtige organische Verbindung mit folgenden Vorteilen:

- es hat eine einfache Molekülstruktur.
- es ist günstig und in großen Mengen erhältlich
- es ist untoxisch
- es ist sehr flüchtig, was die Versorgung vereinfacht

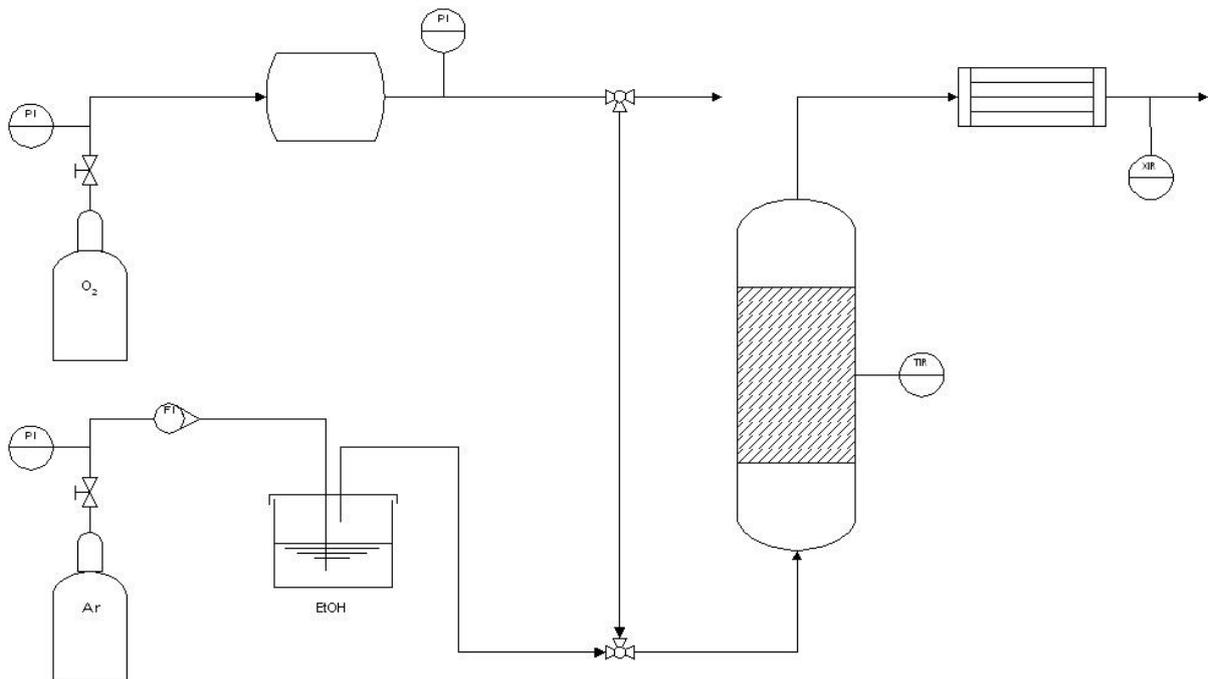
### **7.2 Versuchsanlage**

Die Katalysatoren wurden an einer Anlage labortechnischen Maßstabs getestet, wie auf den Abbildungen 7.1 und 7.2 dargestellt. Sie besteht hauptsächlich aus drei Teilen, in denen die Funktionen Gasdosierung, Reaktion und Gasanalyse realisiert werden. Zur Dosierung gehört die Gasversorgung mit Ethanol, Sauerstoff und Argon als Inertgas. Sauerstoff und Argon wurden aus Druckgasflaschen und Ethanol aus einer Kondensierflasche entnommen. Der Gasreaktor bestand aus zwei Teilen: Dem Innenteil aus Quarzglas und dem Außenteil aus Korund. Der Glasquarz wurde von außen elektrisch beheizt und war mit Glaswolle thermisch isoliert. Die Temperatur wurde mittels zweier Thermoelemente in der Mitte des Reaktors und im Reaktormantel gemessen und mit Hilfe eines Temperaturreglers eingestellt. An den Reaktionsteil schließt sich der Gasanalytikteil an. Mittels eines Sauerstoffsensors wurde der nicht reagierte Sauerstoff gemessen.



- |                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| 1. O <sub>2</sub> / versorgung | 9. Glass wool         |
| 2. Gas Volumetric Flask        | 10. Quartzglasreactor |
| 3. Manometer                   | 11. Temperaturregler  |
| 4. Ar - versorgung             | 12. Thermoelement     |
| 5. Rotameter                   | 13. Kondensator       |
| 6. Liquid VOC                  | 14. Gasbehälter       |
| 7. Probeentnahme               | 15. Probeentnahme     |
| 8. Koruntreactormantel         | 16. Abgas             |

**Abbildung 7-1:** Versuchsanlage zur katalytischen Verbrennung von Ethanol-Vereinfachtes Schema



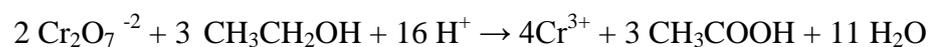
**Abbildung 7-2:** Versuchsanlage zur katalytischen Verbrennung von Ethanol-Fließschema

## 7.3 Versuchsdurchführung

### 7.3.1 Bestimmung der Ethanolverdampfungsrate

Die Ethanolverdampfungsrate wird folgenderweise bestimmt:

An der oben beschriebenen Versuchsanlage wird der Argon-Ethanolstrom über ein 3-Wege-Ventil dem Reaktionsteil zugeführt und vorher in einen Erlenmeyerkolben hineingeführt (siehe **Abbildung 7-3**). In der Erlenmeyerkolbenflasche befinden sich 100 ml einer Kaliumdichromatlösung (abgekürzt: KD)  $K_2Cr_2O_7$  0.03 M. Kaliumdichromat reagiert mit Ethanol in säuerlicher Atmosphäre und ergibt Essigsäure nach der folgenden Reaktion:



Anfangskonzentration:  $n_{KD,0}$

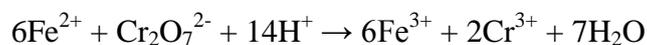
Reagiert:  $2n_1$   $3n_1$

Endkonzentration:  $n_{KD,1} = n_{KD,0} - 2n_1$

Die unreaktierte Kaliumdichromatmenge wird mit einer acidimetrischen Titration festgestellt.

Der Äquivalenzpunkt wird **potentiometrisch** bestimmt:

Mit einer Pipette werden 10 ml aus der Lösung nach der Reaktion in eine 100 ml volumetrische Flasche gegeben und mit destilliertem Wasser bis auf 100 ml verdünnt. Die Lösung wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben und mit einer Glaselektrode versehen. Eine  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot H_2O$  Lösung 0.01786 M wird anschließend mit einer Dosierpumpe eingegeben, und das elektrochemische Potential wird dabei gemessen.  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  reagiert mit  $Cr_2O_7^{2-}$  nach der folgenden Reaktion:



Anfangskonzentration:  $n_{KD,1}$

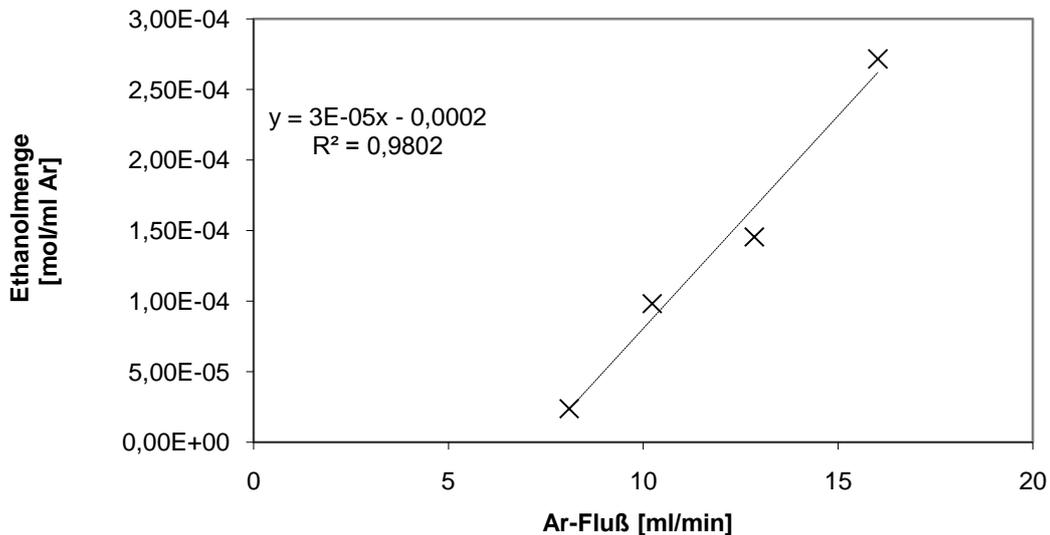
Reagiert:  $n_{Fe} = 6n_2$   $n_2$

wobei  $n_{KD,1} = n_2 = 0.01786 * V_{Fe} * 1/1000$

In der **Tabelle 7-1** werden die Ergebnisse zusammengestellt:

Ar (ml/min)	V <sub>Fe</sub> (ml)	n <sub>KD,1</sub> (mol)	n <sub>Eth</sub> (*10 <sup>-5</sup> mol/min)
8.1	9.55	0.17	2.36
10.23	7.88	0.14	9.81
12.85	6.82	0,12	1.45
16.02	4.00	0.07	2.72

*Tabelle 7-1: Ar-Fluss und Berechnung der Ethanolverdampfungsrate*

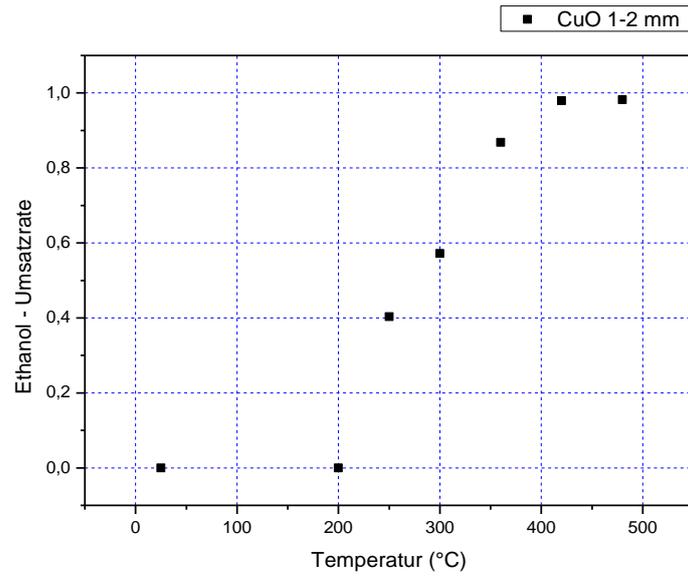


*Abbildung 7-3: Argonflussrate und verdampfte Ethanolmenge: Diagrammdarstellung*

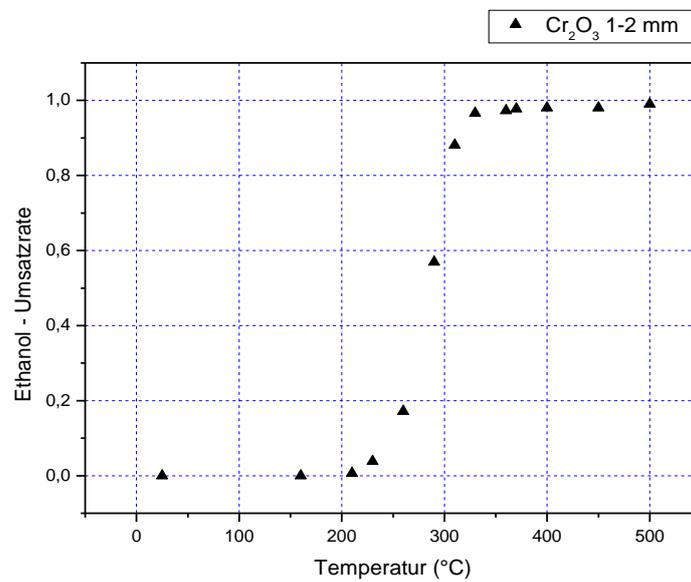
### 7.3.2 Versuchsdurchführung-Katalysatoreffizienz

An der Anlage wurden Kupfer-, Chrom- und Titanoxikatalysatorproben eingesetzt. Die Versuchsprotokolle sind im Anhang auf den Abbildungen 9-5 bis 9-52 dargestellt.

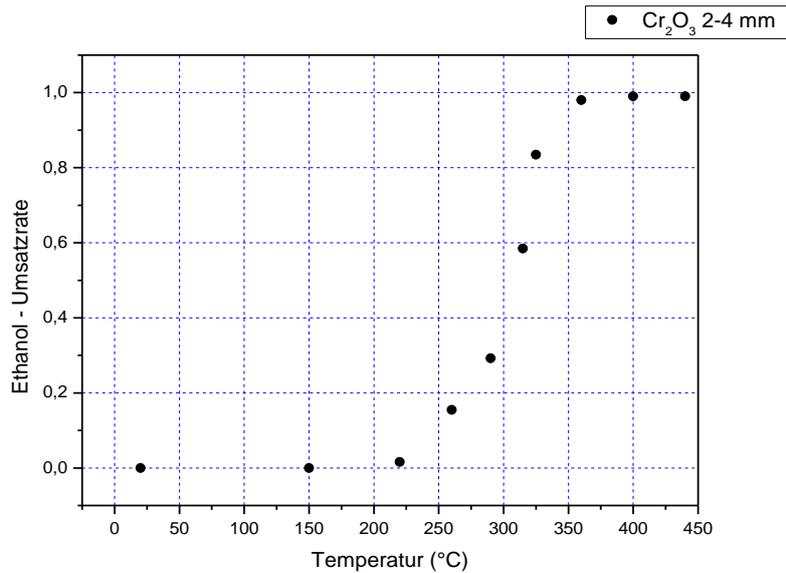
**Kupferkatalysator:** Die Aktivierung des Kupferkatalysators findet bei 200°C statt und erreicht die 99% Umsatzrategrenze bei ungefähr 430°C.



**Abbildung 7-4:** Umsatzrate von Ethanol mit Einsatz eines Kupferoxidkatalysators (1-2 mm, TI oL)

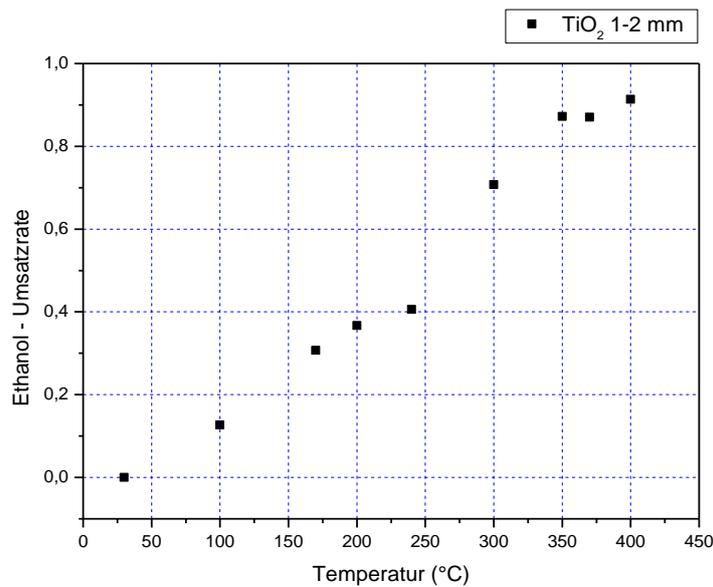


**Abbildung 7-5:** Umsatzrate von Ethanol mit Einsatz eines Chromoxidkatalysators (1-2 mm, CrO<sub>x</sub>\_TK3F2)

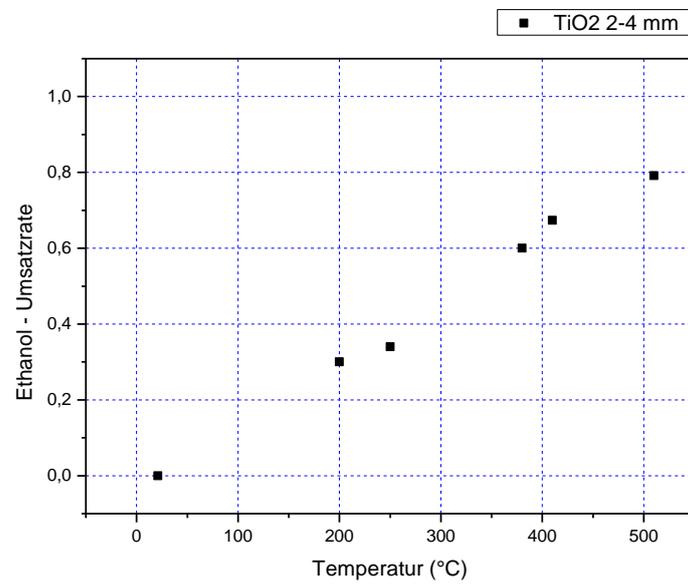


**Abbildung 7-6:** Umsatzrate von Ethanol mit Einsatz eines Chromoxidkatalysators (2-4 mm, CrOx\_TK3F3)

**Titanoxidkatalysator:** Die Aktivierung des Titanoxidkatalysators für beide untersuchten Partikelfractionen erscheint bei sehr niedrigen Temperaturen zu liegen. Allerdings wird sogar bei Temperaturen über 450°C keine 100%ige Ethanolumwandlung erreicht (Abbildungen 7-7 und 7-8).



**Abbildung 7-7:** Umsatzrate von Ethanol mit Einsatz eines Titanoxikatalysators (1-2 mm,  $TiO_x\_TK3F2$ )



**Abbildung 7-8:** Umsatzrate von Ethanol mit Einsatz eines Titanoxikatalysators (2-4 mm,  $TiO_x\_TK3F3$ )

## 8 Schlussfolgerungen

Die Minderung der VOCs stellt heutzutage wegen des starken Einflusses auf die menschliche Gesundheit eine der größten Herausforderungen für die Umwelttechnik dar. Die katalytische Nachverbrennung hat sich dank ihrer klaren Vorteile wie niedrige Energiekosten und einen breiten Einsatzspektrum als eine der wichtigsten Methoden in diesem Bereich durchgesetzt. Porenbeton ist ein Material mit zahlreichen Anwendungen in der Umwelttechnik. Es kann dank seiner Fähigkeit, Ionen in seiner Struktur auszutauschen, auch als Träger in der heterogenen Katalyse verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Schwerpunkte gesetzt:

- Die Herstellung eines Metalloxidkatalysators auf Basis Porenbeton.
- Die Charakterisierung des hergestellten Materials.
- Der Einsatz des Materials zur katalytischen Nachverbrennung von VOCs.

Porenbeton der Firma YTONG wurde als Trägermaterial verwendet, und eine Reihe von Untersuchungen wurde zur dessen Charakterisierung unternommen. Bei REM-Aufnahmen mit einer 100-fachen Vergrößerung ist eine Porenbetonoberfläche mit vielen Ausbuchtungen zu erkennen. Auf den Abbildungen mit der höchsten Auflösung ist die Porenbetonstruktur besonders deutlich zu sehen. Dabei erkennt man auf beiden Aufnahmen Tobermorit, entweder in der Form von Nadeln oder in der Form von Plättchen. Die Röntgenaufnahmen haben gezeigt, dass der Quarz -Anteil am höchsten ist. Auch ein hoher Anteil von Tobermorit konnte festgestellt werden. Gips, Anhydrit und Kalzit sind ebenso anwesend.

Wegen der zahlreichen Schnittstellen der Katalyse mit der Wirbelschichttechnik ist das Abriebsverhalten des Porenbetons von besonderem Interesse. Um dies festzustellen wurden an einer Wirbelschichtanlage DN 200 Abriebversuche durchgeführt. Dabei wurde mit einem CAMSIZER-Gerät sowohl die Partikelgrößenverteilung als auch die massen- und oberflächenbezogenen Abriebskoeffizienten des Materials als Funktion der Zeit bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, dass Porenbeton ein relativ abriebintensives Material mit einem Abriebskoeffizient ist, der um das 100-fach höher als  $\gamma$ -Aluminiumoxid ist. Sein Einsatz in der Wirbelschicht kann also nur für kürzere Einsatzzeiten erfolgen.

Zur Herstellung der Katalysatoren wurden 2 Methoden auserwählt: die Nassimprägnierung und die Trockenimprägnierung unter Vakuumbedingungen. Kupfernitrat, Ammoniumdichromat und Titan-tetrachlorid haben als Ausgangsverbindungen der jeweiligen Metalloxide gedient.

Um die optimalen Bedingungen zur Herstellung festzustellen, wurden folgende Parameter variiert:

- Porenbetontyp,
- die Ausgangsverbindungskonzentration,
- das Ausgangsverbindungsvolumen (Nass- oder Trockenimprägnierung) und
- die Porenbetonpartikelfraktion (0,4-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm)

Mittels AAS-Analyse wurde der Metallgehalt für die Chrom- und Kupferkatalysatoren gemessen. Für beide Metalle wurde durch die Tauchimprägnierungsmethode mit Lösungsüberschuss der höchste Metallgehalt erreicht. Der Metallanteil war erwartungsgemäß höher, je höher die Ausgangsverbindungskonzentration war. Porenbetonfraktionen von 1-2 mm und 2-4 mm haben einen deutlich höheren Metallgehalt als die kleinste Fraktion von 0,4-1 mm erreicht (Abb. 2 und 3). Der Metallgehalt schwankt für die Chromkatalysatoren von 5,14 bis 9,79% und für Kupfer von 3,36 bis 7,53% w/w.

Die Differential-Thermoanalyse liefert wichtige Informationen über die chemischen Veränderungen der Ausgangsverbindungen bei der Kalzination. Beim Kupfernitrat wird der endotherme Bereich bei 150°C der Umwandlung von Kupfer(II)nitrat ins basische Kupfer(II)nitrat ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ ) zugeordnet. Bei 220-280°C wird dann das basische Kupfernitrat in Kupferoxid abgebaut. Ammoniumdichromat wird bei 250-350°C in Chromoxid umgewandelt. Das Spektrum von Titanchlorid zeigt bei 870°C einen Effekt, wo es sich um die Umwandlung des Titaniums von Anatas in Rutil handelt.

Durch die Infrarotspektroskopie und die Röntgendiffraktometrie werden die oben genannten Ergebnisse verdeutlicht. Beim Kupferkatalysator ist zu erkennen, dass die Herstellungsmethode ein Produkt mit hohem Tenoritanteil und guter Kristallinität liefert. Im Fall des Chromkatalysators zeigt die Anwesenheit der drei stärksten Reflexe von Eskolait den hohen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -anteil in der Probe. Die gleichzeitige Präsenz einer geringen Menge von Chromatit kann nicht ausgeschlossen werden, weil der Hauptreflex von Chromatit mit einem starken Reflex von Eskolait zusammenfällt. Bei der Titanoxidprobe ist Anatas die präsenzte Phase.

Die Katalysatoren wurden an einer Anlage labortechnischen Maßstabs getestet. Die Anlage besteht hauptsächlich aus drei Teilen, in denen die Funktionen Gasdosierung, Reaktion und Gasanalyse realisiert werden. Ethanol wird als VOC-Modellsubstanz eingesetzt. Die Testversuche wurden mit allen drei Metallkatalysatoren bei den gleichen Bedingungen mit Variation der Porenbetonpartikelfraktion durchgeführt. Der Kupferoxidkatalysator wurde bei

einer Temperatur von 200°C aktiv und erreichte eine 99%ige Umwandlung der Ethanolmenge ( $T_{99}$ ) bei ungefähr 410°C. Chromoxid hat die besten Ergebnisse von allen drei untersuchten Katalysatoren geliefert. Für beide untersuchten Porenbetonpartikelfractionen sprang Chromoxid bei ungefähr 220°C an und erreichte die  $T_{99}$  schon bei 360°C. Der Titanoxidkatalysator hatte ein sehr unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu Kupfer- und Chromoxid. Schon bei Raumtemperaturen hat er Aktivität gezeigt, und der Verlauf der Aktivität mit der Zeit war eher linear. Eine komplette Umwandlung der gegebenen Ethanolmenge wurde für keine von den zwei Fraktionen erreicht. Besonders bei der 2-4 mm Fraktion wurde bei 510°C eine Umsatzrate von 80% erreicht. Die niedrige Aktivierungstemperatur liegt an der dokumentierten Eigenschaft von Titanoxid, durch bestimmte Lichtfrequenzen der Sonnenstrahlung aktiviert zu werden. Titanoxid wurde schon in einer Reihe von Studien erfolgreich zur so genannten photokatalytischen Nachverbrennung eingesetzt.

Die folgenden Thesen werden zusammenfassend formuliert:

- Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kupfer- Chrom- und Titanoxidkatalysatoren auf Basis Porenbeton hergestellt. Anschließend wurden die neuen Katalysatoren zur katalytischen Nachverbrennung von Ethanol eingesetzt.
- Das Trägermaterial Porenbeton wurde durchgehend charakterisiert. Weiterhin wurde sein Abriebverhalten untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass es sich um ein abriebintensives Material handelt, das nur bedingt in der Wirbelschichttechnik eingesetzt werden darf.
- Eine neue Methode, die Nassimprägnierung ohne Lösungsüberschuss unter Vakuumbedingungen wurde eingesetzt. Die Methode liefert Katalysatoren mit einem ähnlich hohen Metallgehalt wie die Nassimprägnierung mit Lösungsüberschuss bei deutlich kürzeren Tauchzeiten und Aktivstoffmengen.
- Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte mit einer Reihe von Methoden. Diese haben wichtige Erläuterungen über die Struktur der Katalysatoren geliefert, sowie Aufschluss über deren genaue Zusammensetzung gegeben. Die Ergebnisse bestätigen die Präsenz der jeweiligen erwünschten Aktivstoffe – Tenorit ( $\text{CuO}$ ), Eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) – in allen drei hergestellten Katalysatoren.
- Die Katalysatoren wurden anschließend zur katalytischen Nachverbrennung von Ethanol in einer kleintechnischen Anlage eingesetzt. Titanoxid hat schon bei Temperaturen um 30 °C Aktivität gezeigt, seine allgemeinen Ergebnisse lagen

allerdings deutlich hinter denen von Kupfer- und Chromoxid. Die beiden letzteren Katalysatoren haben bei einer Aktivierungstemperatur um die 200 °C zufrieden stellende Aktivität gezeigt.

## 9 Anhang

### 9.1 Behandlungsmethoden von VOCs

Kategorie	Wirkung	Grenzwert-		Häufigkeit pro Schicht
		-Höhe	-Dauer	
I	Lokal reizende Stoffe	2 x MAK	5min, Momentanwert	8
II	resorptiv wirksame Stoffe Wirkungseintritt innerhalb 2h II,1: Halbwertszeit < 2 h II,2: Halbwertszeit 2h bis Schichtlänge	2 x MAK	30min, Mittelwert	4
		5 x MAK	30min, Mittelwert	2
III	resorptiv wirksame Stoffe Wirkungseintritt > 2 h Halbwertszeit > Schichtlänge (stark kumulierend)	10 x MAK	30min, Mittelwert	1
IV	sehr schwaches Wirkungspotenzial MAK > 500 ml/m <sup>3</sup>	2 x MAK	60min, Momentanwert	3
V	geruchsintensive Stoffe	2 x MAK	10min, Momentanwert	4
VI	Stoffe mit TRK-Wert	5 xTRK	15min Mittelwert	5

**Table 9.1:** Spitzenbegrenzungskategorien nach den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900).

TVOC-Anteil (%Mass.)	Stoffe	
32	p-Xylol	n-Butylacetat
3,2	n-Hexan	n-Nonan
	n-Decan	1-Decen
	Ethylbenzol	α-Pinen
	1,1-Dichlorethan	Ethoxyethylacetat
	n-Hexanal	n-Butanol
0,32	n-Endecan	n-Propylbenzol
	1.2.5-Trimethylbenzol	Cyclohexan
	2-Butanon	3-Methyl-2-butanon
	iso-Propanol	n-Pentanal
	5-Methyl-2-pentanon	
0,032	1-Octen	

**Table 9.2:** Mølhav -VOC-Gemisch (MØLHAVE, 1997)

Stoffgruppe	Masse [%]
SiO <sub>2</sub>	55
CaO	27
MgO	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
Alkalien	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
Glühverlust	10
Sonstige	2

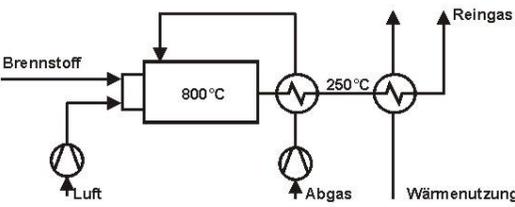
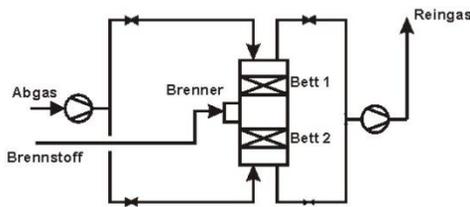
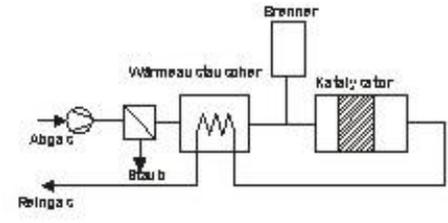
**Table 9.3:** *Chemische Analyse von Absolyt<sup>®</sup> (TAMM, 2002)*

	Kondensation	Absorption	Adsorption
<b>Schema:</b>			
<b>Vorteile:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Das wiedergewonnene Lösemittel kann direkt in den Prozess zurückgeführt werden.</li> <li>- Bei der direkten Kondensation ist eine geringe Menge von Kühlungshilfsmittel erforderlich.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rückgewinnung der Lösemittel</li> <li>- Auch bei hochbeladenen Abgasvolumenströmen (<math>&gt; 20 \text{ g/Nm}^3</math>) und Gemischen organischer und anorganischer Verbindungen einsetzbar.</li> <li>- Unempfindlichkeit des Verfahrens gegenüber schwankenden Schadstoffbelastungen</li> <li>- Keine Probleme bei der Entfernung von polymerisierbaren Verbindungen</li> <li>- Mit Wasser gesättigtes Abgas verursacht keine Betriebsstörungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rückgewinnung der Lösemittel,</li> <li>- die Adsorption kann für Abgase mit schwankenden VOC-Konzentrationen und diskontinuierlichen Prozessen angewandt werden,</li> <li>- die Adsorption ist z.T. für chlorierte und fluorierte Kohlenwasserstoffe, die nicht verbrannt werden können, geeignet.</li> </ul>
<b>Nachteile:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eine selektive Kondensation ist meistens nicht möglich.</li> <li>- Bei der direkten Kondensation ist zusätzlich ein weiterer Prozessschritt notwendig, um die Flüssigkeit vom wiedergewonnenen Lösemittel zu trennen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Komplexe Anlagentechnik und Handhabung,</li> <li>- die Anlagenkonzeption ist lösemittelspezifisch; damit steigt der Anpassungsaufwand bei Prozessänderungen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- begrenzte Anwendung bei manchen VOC (z.B. Styrol).</li> <li>- Verbindungen mit einem Siedepunkt von über <math>200 \text{ }^\circ\text{C}</math>, mit einer hohen Polarität oder einer hohen Reaktivität sollten nicht behandelt werden.</li> <li>- Stäube und Aerosole verstopfen die Poren des aktiven Stoffs und müssen zuvor entfernt werden.</li> </ul>

**Tabelle 9.4:** VOC-Behandlungsmethoden: Rückgewinnende Verfahren

	<b>Biofilter</b>	<b>Biowäscher</b>
<b>Schema:</b>		
<b>Vorteile:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Besonders gut geeignet zur Reinigung von Abgasmengen mit geringen VOC-Konzentrationen.</li> <li>- Wirkungsgrade –bis 99 % sind realisierbar.</li> <li>- In der Regel sind geringere spezifische Investitionen als für die anderen Abgasreinigungsverfahren erforderlich..</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauch deutlich niedriger als für nicht-biologische Prozesse.</li> <li>-Relativ geringer Platzbedarf.</li> <li>- Besonders geeignet für große Abgasvolumenströme (bis 1 000 000 Nm3/h)</li> </ul>
<b>Nachteile:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Großer Flächenbedarf, außer z.B. Flächenfilter in Etagenbauweise</li> <li>- Sauerstoffmangel und Mangel an Nährstoffen fördern die Bildung anaerober Zonen.</li> <li>- Die Mikroorganismen sind auf den Abbau bestimmter Stoffe spezialisiert, daher kommt es bei Verfahrensumstellungen zu Adaptionzeiten.</li> <li>- Geringe Möglichkeit steuernde Maßnahmen während des Betriebs vorzunehmen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Investitionskosten höher als beim Biofilter aufgrund des zweistufigen Prozesses</li> <li>- Hoher Wartungs- und Überwachungsaufwand</li> <li>- Nicht oder nur bedingt für schlecht wasserlösliche Abluftinhalstoffe geeignet</li> </ul>

**Tabelle 9.5: VOC-Behandlungsmethoden: Biologische Verfahren**

	<b>Thermische Nachverbrennung mit rekuperativer Abluftvorwärmung (TNV)</b>	<b>Thermische Nachverbrennung mit regenerativer Abluftvorwärmung (RNV)</b>	<b>Katalytische Nachverbrennung (KNV)</b>
<b>Schema:</b>			
<b>Vorteile:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Breites Anwendungsspektrum</li> <li>- Unempfindlich gegen Konzentrationsschwankungen</li> <li>- Geringer Wartungsaufwand</li> <li>- Verbrennung von Lösemitteln, Partikeln und geruchsintensiven Verbindungen.</li> <li>- Technologie einsetzbar auch für VOC-Rohgaskonzentrationen über 15 g/Nm<sup>3</sup>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Autotherme Betriebsweise möglich schon ab 1-2 g/Nm<sup>3</sup> VOC.</li> <li>- Niedriger Bedarf an Primärenergie dank dem effizienten Wärmetausch, niedrigere Energiekosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Geeignet für verschiedene Gemische von VOC, Diskontinuierliche Prozesse sowie niedrige VOC-Konzentrationen im Abgas, schwankende Lösemittelkonzentrationen und -qualität.</li> <li>- Niedrigere Arbeitstemperaturen als bei der thermischen Nachverbrennung, d.h. geringerer Brennstoffbedarf, und somit vergleichsweise niedrige Energiekosten;</li> <li>- Emissionen von Verbrennungsprodukten (z.B. NOx) sind grundsätzlich niedriger als bei der thermischen Verbrennung.</li> </ul>
<b>Nachteile:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hoher Primärenergieverbrauch</li> <li>- Abwärmenutzungsmöglichkeit muss vorhanden sein.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Der Verbrennungsprozess ist mit der Bildung von NOx und CO verbunden</li> <li>- Investitionskosten höher als bei TNV, größere und schwerere Anlage benötigt.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Engerer Einsatzbereich – Abluft muss frei von Partikel, Russ und Katalysatorgiften sein.</li> <li>- Die Alterung des Katalysators erfordert einen Austausch.</li> <li>- Hohe thermische und mechanische Beanspruchungen schaden dem Katalysator.</li> </ul>

**Tabelle 9.6: VOC-Behandlungsmethoden: Verbrennungsverfahren**

Quelle	Trägermaterial	Ausgangsverbindung	Herstellungsmethode	Anwendung
Marion 1990	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			Kat. Nachverbrennung von Methan
(LARSSON, 1996)	Titania	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nassimprägnierung	Kat. Nachverbrennung von Toluol und CO
(LARSSON, 1997)	$\text{TiO}_2$ (anatase), $\text{SiO}_2$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Nassimprägnierung	Kat. Nachverbrennung von Toluol und CO
(LARSSON, 1998)	$\text{TiO}_2$ und Ce-Modifizierter $\text{TiO}_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Nassimprägnierung unter niedrigem Druck	Kat. Nachverbrennung von CO, Ethanol und Ethylacetat
(ARTIZZU, 1999)	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Nassimprägnierung	Kat. Nachverbrennung von Methan
(EL-SHOBAKY, 2000)	MgO	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Nassimprägnierung	Kat. Nachverbrennung von Ethanol
Wang 2003	$\text{SiO}_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nassimprägnierung, Sol-Gel	Dehydrogenation von 2-Butanol
(SILVA, 2005)	Aktivkohle	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nassimprägnierung	Kat. Nachverbrennung von Methylenblau
Blanco 2004	Keramikmonolithen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$ , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nassimprägnierung	$\text{NO}_x$ - Beseitigung
Chang 2006	Reishülsenasche	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nassimprägnierung	Ethanol Dehydrogenation
(YANG, 2006)	$\text{CeO}_2$ and/or $\text{ZrO}_2$ modified titania	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Nassimprägnierung	Kat. Nachverbrennung von Ethylacetat

Tabelle 9.7: Kupferkatalysator – Herstellungsmethoden

Quelle	Trägermaterial	Ausgangsverbindung	Herstellungsmethode	Anwendung
(KHAIRULIN, 1997)	$\gamma$ - and $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Nassimprägnierung	Katalytische Nachverbrennung von Methan
(WANG, 2000)	-	-		Kat. Nachverbrennung von Benzol, n-Hexan und Abgas von einer Ö raffinerie
(KANG, 1994)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Trockenimprägnierung	Kat. Nachverbrennung von CO und EtOH
(PRADIER, 2000)	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MCM-41	Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub>	Nassimprägnierung	V, Nb, Ti, Mo, W, Zr, Hf, Dy, Mn im Vergleich zu Cr und Cu Kat. Nachverbrennung von n-Butan und Ethylacetat
(ROTTER, 2004)	-	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O		Kat. Nachverbrennung von Ethylacetat
(ZUHAI RI, 2005)	H-ZSM-5	?	?	Kat. Nachverbrennung von Ethylacetat und Benzol
(SINHA, 2006)	F-127 Tri-block copolymer (HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>106</sub> (CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )O) <sub>70</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>106</sub> H)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O		Kat. Nachverbrennung von Toluol

**Tabelle 9.8:** Chromkatalysatoren - Herstellungsmethoden

Quelle	Trägermaterial	Ausgangsverbindung	Herstellungsmethode	Anwendung
(CHOI K.-M., 2005)	DEGUSSA AEROSIL 200	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Nassimprägnierung	Katalytische Oxidation von Toluol und hydrophobe Alkohole
(MARTÍNEZ-MÉNDEZ, 2006)	SiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> · 2THF	Nassimprägnierung	Katalytische Nachverbrennung von Methan

**Tabelle 9.9:** Titankatalysatoren - Herstellungsmethode

### 9.3 DTA-Analysen

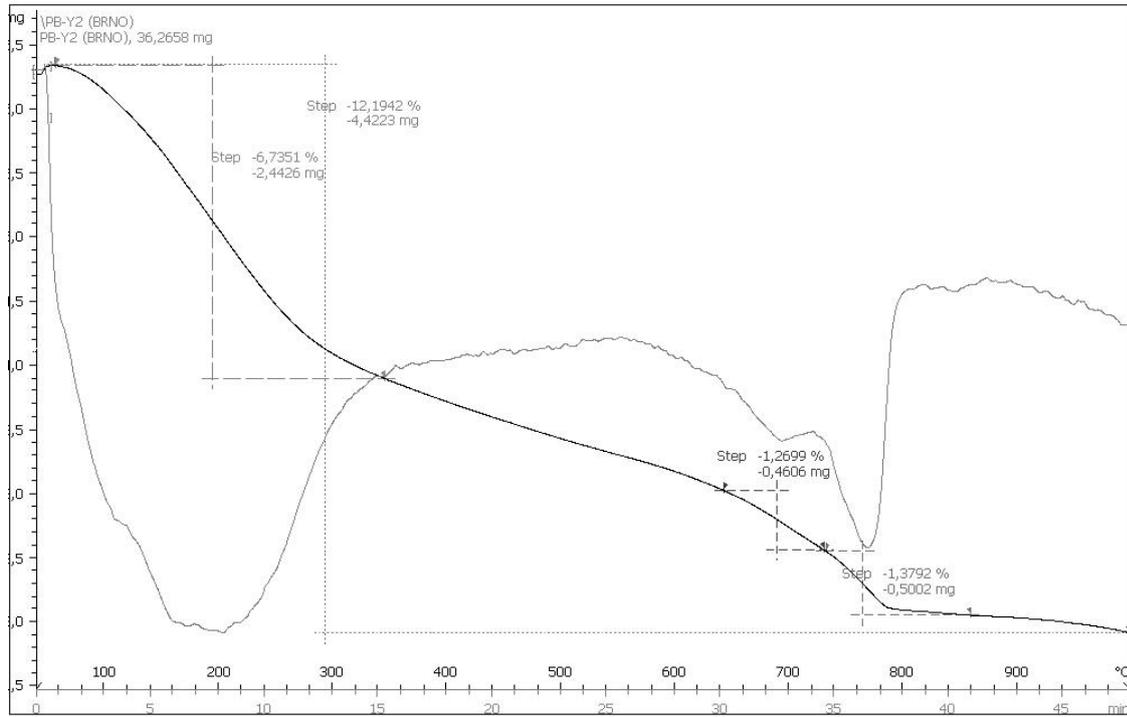


Abbildung 9.1: DTA-Analyse: Porenbetonprobe, 1-2 mm

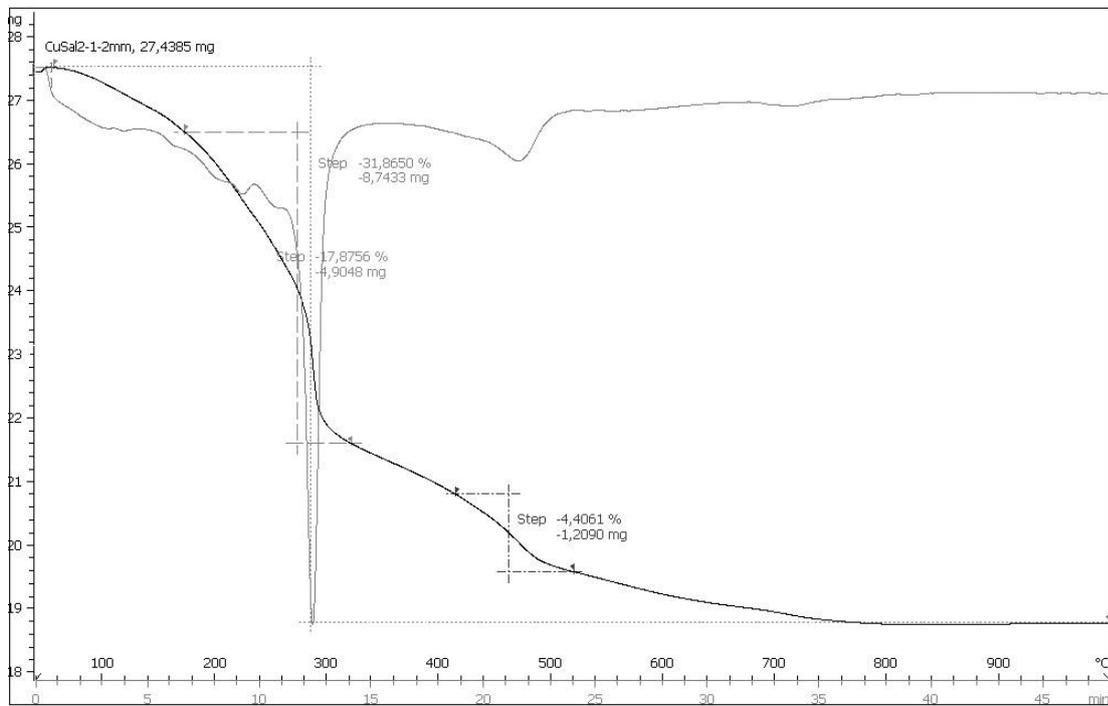


Abbildung 9.2: DTA-Analyse: CuS NK3F2-probe

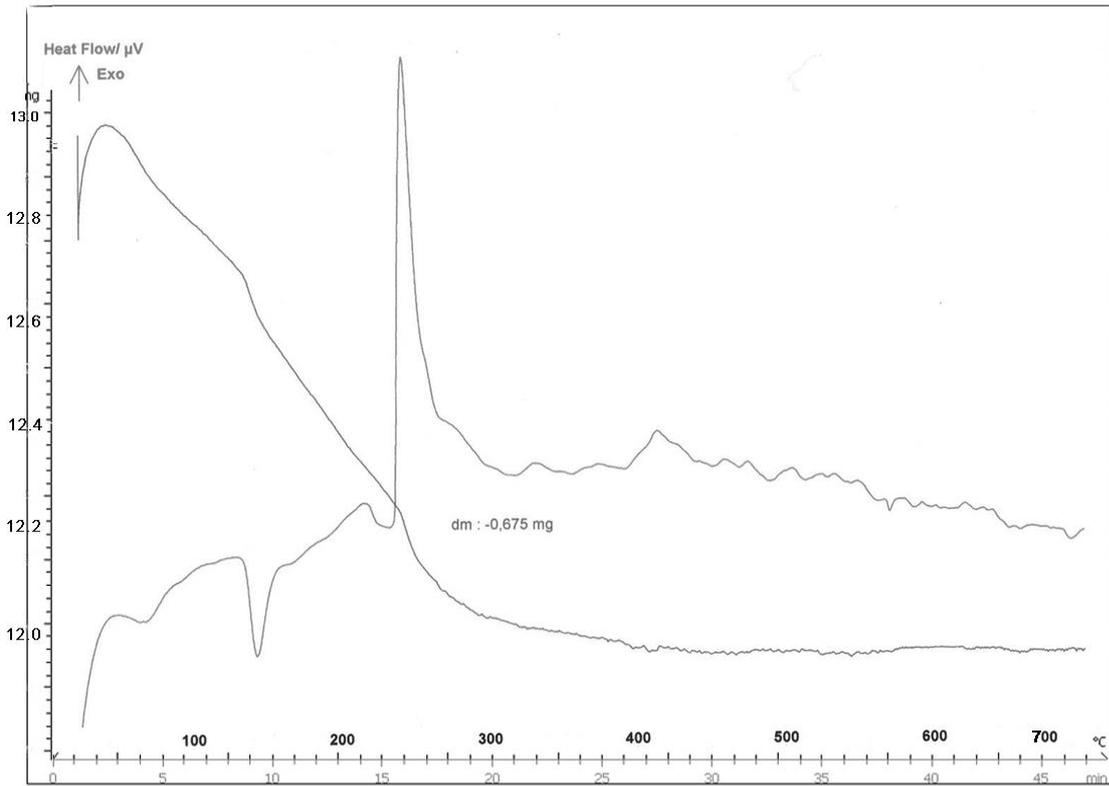


Abbildung 9.3: DTA-Analyse: CrS NK3F2-probe

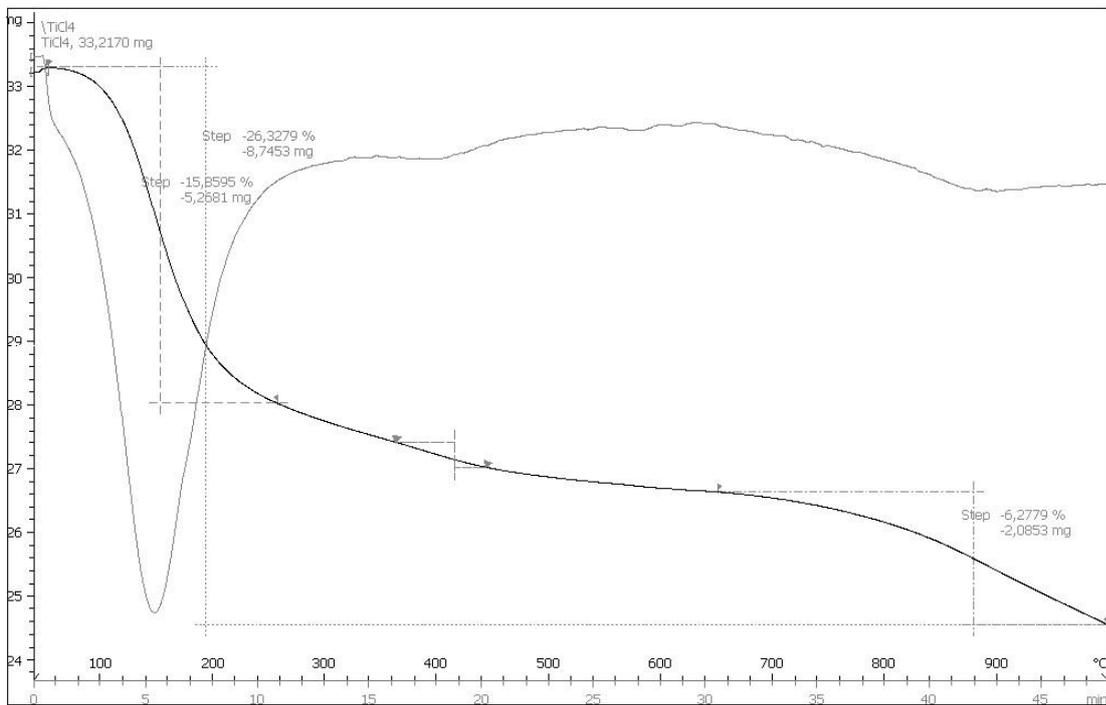


Abbildung 9.4: DTA-Analyse: TiS NF2-probe

## 9.4 Röntgendiffraktometrie (XRD) - Daten

Quartz	HKL	2 $\theta$ (deg)	I(%)
	1 0 0	20,856	19,8
SiO <sub>2</sub>	1 0 1	26,638	100
Trigonal	1 1 0	36,541	7,1
	1 0 2	39,465	7,4
	2 0 0	42,447	5,4
	1 1 2	50,136	13,8
	2 1 1	59,951	10,2
	2 1 2	67,736	6,5
	2 0 3	68,139	7,9
	3 0 1	68,303	4,9

*Tabelle 9.10: XRD-Daten: Quartz*

Tobermorit	HKL	2 $\theta$ (deg)	I(%)
	0 0 2	7.86	100
	1 0 1	16.22	20.53
	1 0 5	25.34	18.22
	-2 2 0	28.91	24.95
	0 2 0	28.91	24.51
	2 -2 2	30,10	24.14
	0 2 2	30,10	24.31
	2 0 0	31.77	18.11
	1 0 7	32.08	25.56
	0 0 10	40.10	11.1
	-2 4 0	49.36	13.62

*Tabelle 9.11: XRD-Daten: Tobermorit*

Kalzit	HKL	2 $\theta$ (deg)	I(%)
	1 0 2	23,053	16,5
CaCO <sub>3</sub>	1 0 4	29,399	100
Trigonal	1 1 3	39,408	27,9
	1 0 8	47,504	21,9
	1 1 6	48,503	29,6

*Tabelle 9.12: XRD-Daten: Kalzit*

Anhydrit	HKL	2 $\theta$ (deg)	I(%)
	0 2 0	25,445	98,7
CaSO <sub>4</sub>	2 0 0	25,453	100
Orthorhombisch	1 0 2	31,347	60,8
	2 0 2	38,621	33,6
	1 2 2	40,798	39,9
	3 0 2	48,708	28
	3 2 2	55,742	28,2

*Tabelle 9.13: XRD-Daten: Anhydrit*

<b>Gips</b>	<b>HKL</b>	<b>2θ (deg)</b>	<b>I(%)</b>
	0 2 0	11,632	75,7
CaSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1 2-1	20,730	100
β-Monoklinisch	1 4-1	29,115	74,9
	1 2 1	31,089	51,2
	0 2 2	33,367	39,2
	2 4 0	43,320	16,6

*Tabelle 9.14: XRD-Daten: Gips*

<b>Likasit</b>	<b>HKL</b>	<b>2θ (deg)</b>	<b>I(%)</b>
	0 0 2	8,137	90,1
Cu <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> )(OH) <sub>5</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0 1 2	15,403	100
Orthorhombisch	1 0 1	15,718	25,6
		32,983	16,3
		33,686	16,3
	0 1 8	35,606	27,5

*Tabelle 9.15: XRD-Daten: Likasit*

<b>Tenorit</b>	<b>HKL</b>	<b>2θ (deg)</b>	<b>I(%)</b>
	0 0 2	35,467	28,8
CuO	1 1-1	35,558	77,8
β-monoklinisch	1 1 1	38,752	100
	2 0 0	38,965	23,1
	2 0-2	48,753	31,4
	1 1-3	61,569	25,7

*Tabelle 9.16: XRD-Daten: Tenorit*

<b>Gerhardt</b>	<b>HKL</b>	<b>2θ (deg)</b>	<b>I(%)</b>
	0 0 1	12,866	100
Cu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )(OH) <sub>3</sub>	0 0 2	25,898	26,1
β-monoklinisch	2 0-1	33,796	34,8
	1 2 1	36,684	36,5
	1 2 2	43,801	27,4

*Tabelle 9.17: XRD-Daten: Gerhardt (β-monoklinisch)*

<b>Gerhardt</b>	<b>HKL</b>	<b>2θ (deg)</b>	<b>I(%)</b>
	0 2 0	12,807	100
Cu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )(OH) <sub>3</sub>	0 4 0	25,777	26,1
orthorhombisch	2 1 1	34,128	34,8
	2 3 1	38,918	36,5

*Tabelle 9.18: XRD-Daten: Gerhardt (orthorhombisch)*

<b>Eskolait</b>	<b>HKL</b>	<b>2<math>\theta</math> (deg)</b>	<b>I(%)</b>
	1 0 4	24,489	68,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 0 4	33,587	100
Hexagonal	1 1 0	36,184	92,7
	1 1 3	41,464	29,5
	2 0 4	50,198	39,6
	1 1 6	54,821	93,3
	2 1 4	63,432	32,2
	3 0 0	65,082	42,5

*Tabelle 9.19: XRD-Daten: Eskolait*

<b>Chromatit</b>	<b>HKL</b>	<b>2<math>\theta</math> (deg)</b>	<b>I(%)</b>
		24,6	100
CaCrO <sub>4</sub>		31,5	18
Ditetragonal		33,4	54,5
Dipyramidal		35,1	17,5
		49,2	45,4
		50,1	19
		60,0	18,2

*Tabelle 9.20: XRD-Daten: Chromatit*

<b>Guyanait</b>	<b>HKL</b>	<b>2<math>\theta</math> (deg)</b>	<b>I(%)</b>
	1 1 0	27,527	100
CrO(OH)	1 0 1	35,426	35,4
Orthorhombisch	0 1 1	36,717	52
	2 0 0	36,859	17,1
	2 1 1	53,007	27,9
	1 2 1	55,812	38,4

*Tabelle 9.21: XRD-Daten: Guyanait*

<b>Anatas</b>	<b>HKL</b>	<b>2<math>\theta</math> (deg)</b>	<b>I(%)</b>
	1 0 1	25,303	100
TiO <sub>2</sub>	0 0 4	37,791	19,8
Tetragonal	2 0 0	48,035	29,3
	1 0 5	53,882	19,2
	2 1 1	55,060	18,8

*Tabelle 9.22: XRD-Daten: Anatas*

<b>Rutil</b>	<b>HKL</b>	<b>2θ (deg)</b>	<b>I(%)</b>
	1 1 0	27,439	100
TiO <sub>2</sub>	1 0 1	36,077	46
Tetragonal	1 1 1	41,238	17,9
	2 1 1	54,321	56
	2 2 0	56,632	16,5
	3 0 1	69,008	19,6

*Tabella 9.23: XRD-Daten: Rutil*

**9.5 XRD-Kalzinationstemperatur**

i	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
15,1	17,5	8,0	30,3	8	29,9	8,1	18,6
17,0	19	16,5	11,5	16,6	11,3	11,8	13,9
20,7	17						
20,9	19	21,0	26,3	21	38,4	21,0	69,7
21,3							
22,2							
25,8	100	25,6	29,5	25,6	30,5	25,6	41,5
26,6	93	26,8	100	26,7	100,0	26,6	100,0
27,6	11,8						
27,7	19,6					27,7	24,3
27,9	16,2			28,1	26,4	28,1	35,5
28,9	66,7						
29,4	17,2	29,2	60,2	29,4	52,6	29,5	32,9
30,0	20,5						
31,0	48,4	30,3	32,6	30,4	26,9	30,2	40,3
31,7	33,2	31,7	13,4	31,6	10,8	31,6	19,8
33,8	7,1	32,2	32,9	32,3	22,9	32,7	21,2
		35,7	28,7	35,7	31,3	35,7	42,7
36,3	18,0						
36,6	20,8	36,7	15,8	36,7	12,8	36,7	25,0
		39,0	26,2	38,9	29,5	38,9	42,4
39,4	13,9	39,6	18,6	39,6	23,9	39,7	18,2
						40,5	12,9
						41,5	11,3
42,4	15,7	42,6	14,2	42,6	17,2	42,6	30,3
43,5	18,6	43,7	6,6	43,5	6,6	43,5	8,9
45,2	24,0	45,7	9,5	45,9	10,1	46,0	10,8
		48,9	7,5	49	9,7	49,0	15,0
49,3	19,2	49,7	15,0	50	12,5		
50,1	22,4	50,3	27,8	50,3	21,8	50,3	25,5
52,9	26,2						
53,0	18,4						
53,4	23,6						
54,9	16,6	55,5	9,5	55,8	4,6	55,2	9,2
59,9	21,5	60,0	17,2	60,1	16,1	60,1	24,6

(a) CuS\_NK3F2

(b) Kalz.-T.: 300°C

(c) Kalz.-T.: 500°C

(d) Kalz.-T.: 700°C

**Tabelle 9.24:** XRD-Reflexe einer CuS NK3F2-Probe vor der Kalzination (a) und nach einer Kalzination bei 300 (b), 500 (c) und 700°C (d).

2θ	I								
8,0	22,0	7,9	18,7	8,1	18,1				
9,0	100,0								
11,7	7,6								
14,0	16,7								
17,9	22,7	16,4	9,4						
21,0	40,1	20,9	56,1	21,0	57,7	21	29,0	20,9	37,0
22,3	20,9							23,2	14,0
24,7	32,4	24,7	74,8	24,8	100,0	24,8	100,0	24,6	97,5
25,6	21,4	25,5	32,5	25,6	33,3	25,5	34,0	25,5	43,7
26,7	93,4	26,7	100,0	26,8	100,0	26,8	96,8	26,6	100,0
						27,6	50,9	27,6	16,5
29,0	34,5								
29,5		29,1	29,5	29,3	26,5	29,4	20,6	29,0	12,8
30,2	22,5	30,2	19,5	30,4	17,2	30,5	13,9	30,0	73,2
31,3	21,8	31,5	13,3	31,4	13,7	31,2	15,9	31,4	12,2
32,1	17,4	32,1	17,0	32,4	13,1	32,3	12,4		0,0
33,6	21,3	33,5	24,5	33,5	32,9	33,6	41,7	33,6	45,0
				35,3	6,5	35,4	7,6	35,1	10,3
36,0	7,7			36,3	7,2	36,3	10,8		0,0
36,7	9,5	36,6	8,6	36,6	12,3	36,6	16,2	36,6	37,4
		38,0	6,5	38,1	7,5	38	7,5	38,3	11,2
39,5	8,2	39,6	9,6			39,6	10,3	39,5	13,7
		40,4	12,8	40,4	10,7	40,5	9,3	40,4	8,9
								41,5	14,7
42,6	8,0	42,6	14,4	42,6	10,8	42,7	6,3	42,5	7,6
44,7	7,9								0,0
		46,0	5,3	46,0	7,7	45,9	10,2	45,9	7,0
49,5	12,3	49,5	17,3	49,4	20,4	49,4	25,7	49,5	9,7
50,3	21,4	50,2	34,0	50,6	37,1	50,6	31,8	50,3	35,5
								52,2	6,0
								53,5	7,2
55,1	8,9	55,4	5,7	55,2	9,4	55	15,2	55,0	27,6

(a) CrS NK3F2

(b) Kalz.-T.: 300°C

(c) Kalz.-T.: 500°C

(d) Kalz.-T.: 700°C

(e) Kalz.-T.: 900°C

**Tabelle 9.25:** XRD-Reflexe einer CrS NK3F2-Probe vor der Kalzination (a) und nach einer Kalzination bei 300 (b), 500 (c), 700 (d) und 900°C (e).

2θ	I								
						5,9	8,9	6,1	7,7
7,9	10,0	7,9	11,5	8,1	9,8				
						9,4	4,8	9,6	5,1
12,5	5,0	12,5	0,9	11,8	8,8				
						18,1	6,9	18,1	9,9
20,8	28,8	21,0	36,3	21	84,2	21,0	58,1	21,0	50,0
22,2	7,0	22,5	4,4						
		23,7	8,1	23,4	9,6	23,1	6,2	23,4	5,4
								24,2	5,2
25,4	19,9	25,6	26,9	25,6	53,9	25,5	48,8	25,6	38,7
26,5	100	26,7	100	26,7	100	26,7	100	26,9	100
				27,6	23,7	28,0	23,2	27,7	82,6
28,9	9,3							29,1	8,0
29,4	5,7	29,5	25,0	29,5	34,9	29,9	30,3	30,1	43,3
30,1	8,8	30,1	7,7	30,5	9,9	31,0	8,3		
31,4	9,1	31,4	12,5	31,6	17,8	31,6	13,6	31,6	13,9
31,9	11,3	32,3	9,6					32,0	23,0
				33,7	8,3				
						34,5	18,4	34,5	27,3
36,5	15,7	36,7	18,7	36,7	15,4	36,7	17,7	36,7	13,7
								38,0	9,5
38,7	2,5	38,9	5,4	38,9	5,2	38,9	7,0	38,8	7,4
39,4	6,9	39,6	14,4	39,7	16,9	39,6	23,2	39,6	26,0
40,2	4,6	40,4	11,7	40,6	7,2	40,5	8,3	40,6	7,3
		41,0	4,3	41	5,6	41,0	8,3	41,0	7,2
42,5	19,1	42,6	10,4	42,7	35,0	42,7	11,7	42,7	11,4
		43,5	2,4	43,5	5,6	43,5	7,0	44,0	9,8
		45,9	6,0	46	7,3	46,0	4,3	46,0	20,6
		47,5	1,6	47,5	2,2				
		48,8	2,0	48,8	3,3	48,9	3,3	48,9	4,0
50,2	18,4	50,3	14,5	50,3	40,8	50,3	22,3	50,4	21,0
						54,0	4,4	53,9	7,3
55,0	8,6	55,3	9,1	55,2	9,2				
						55,9	7,9	56,0	10,4
60,0	7,1	60,0	13,6	60	14,2	60,0	17,4	60,1	19,4

(a) TiS\_NF2

(b) Kalz.-T.: 300°C

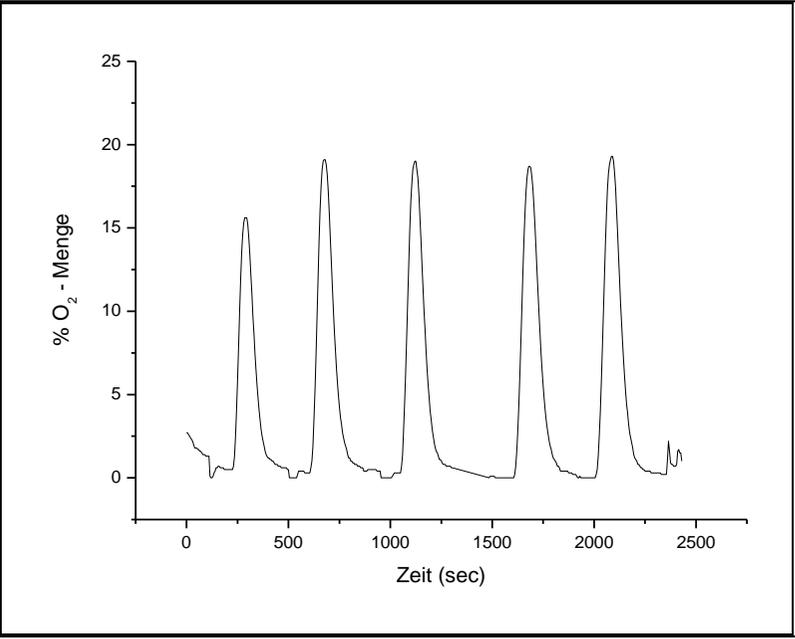
(c) Kalz.-T.: 500°C

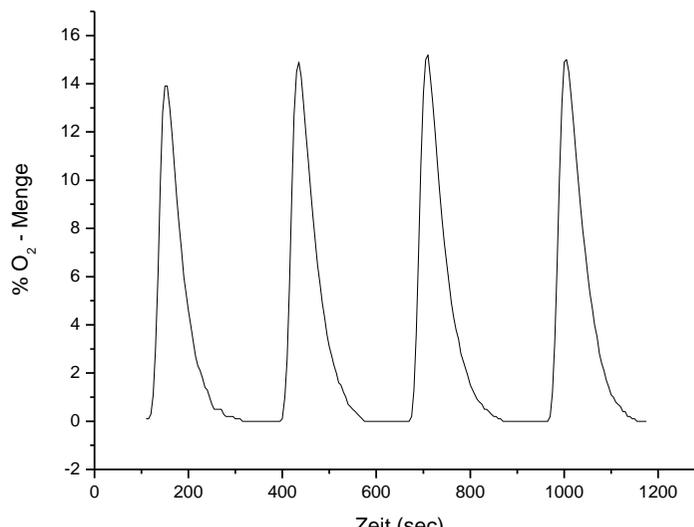
(d) Kalz.-T.: 700°C

(e) Kalz.-T.: 900°C

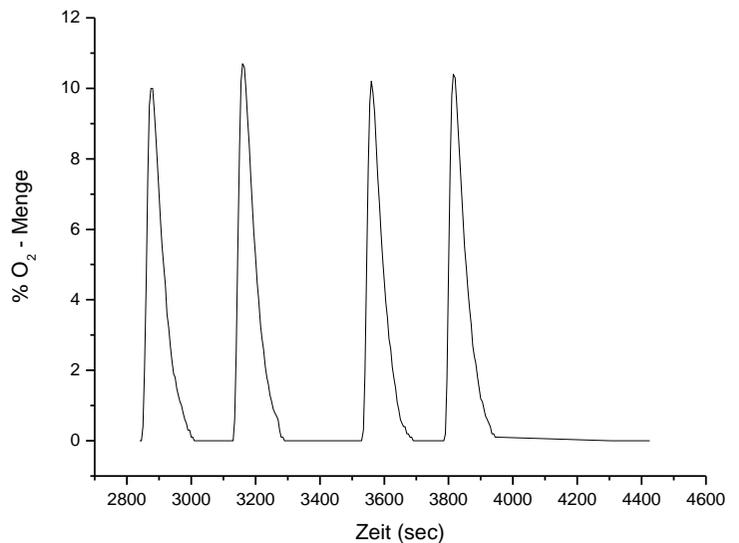
**Tabelle 9.26:** XRD-Reflexe einer TiS NF2-Probe vor der Kalzination (a) und nach einer Kalzination bei 300 (b), 500 (c), 700 (d) und 900°C (e).

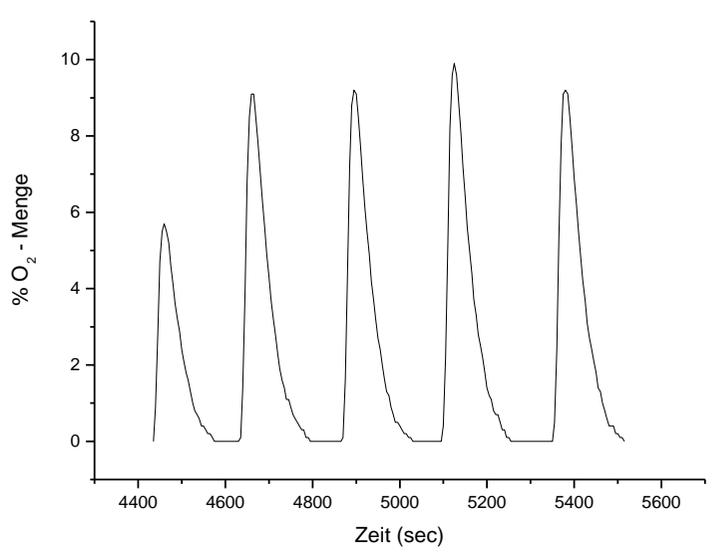
**9.6 Katalytische Nachverbrennung: Ergebnisse**

<b>Datum:</b>	03.10.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	-						
<b>Menge:</b>	79 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	28°C						
											
						<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>			
						<b>1</b>	15,6	1459,5			
						<b>2</b>	19,1	1825,5			
						<b>3</b>	19,0	1840			
						<b>4</b>	18,7	1827,5			
<b>5</b>	19,3	1897									
<p><i>Abbildung 9-5: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Blank (ohne Aktivstoff) - Raumtemperatur</i></p>											

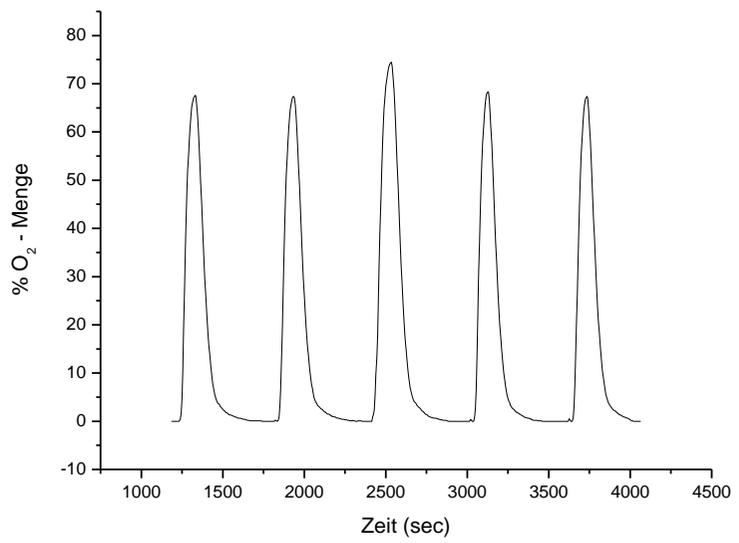
<b>Datum:</b>	03.10.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	-	
<b>Menge;</b>	79 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	380°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	14,1	806
				<b>2</b>	14,9	899
				<b>3</b>	15,2	943
	<b>4</b>	15,0	945			

**Abbildung 9-6:** *Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Blank (ohne Aktivstoff) - 380°C*

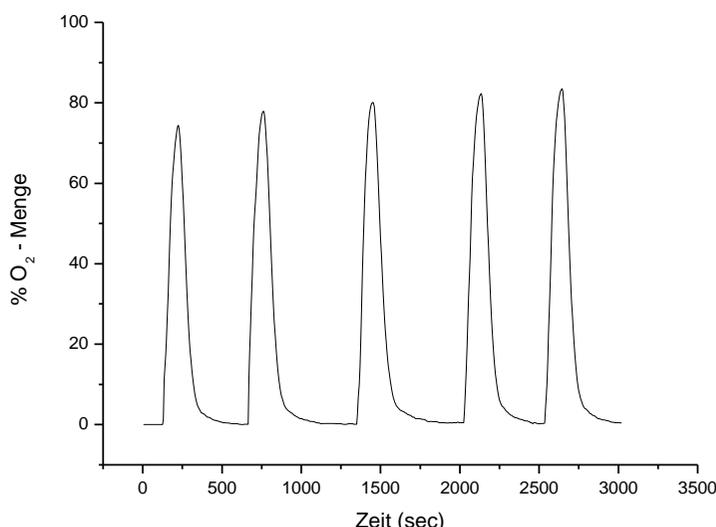
<b>Datum:</b>	03.10.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	-	
<b>Menge;</b>	79 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	510°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	10,2	605
				<b>2</b>	10,7	649
				<b>3</b>	10,2	573,5
	<b>4</b>	10,4	633			
<b>Abbildung 9-7: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Blank (ohne Aktivstoff) - 540°C</b>						

<b>Datum:</b>	03.10.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	-	
<b>Menge;</b>	79 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	540°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	5,7	313
				<b>2</b>	10,2	605
				<b>3</b>	10,7	649
				<b>4</b>	10,2	573,5
<b>5</b>	10,4	633				

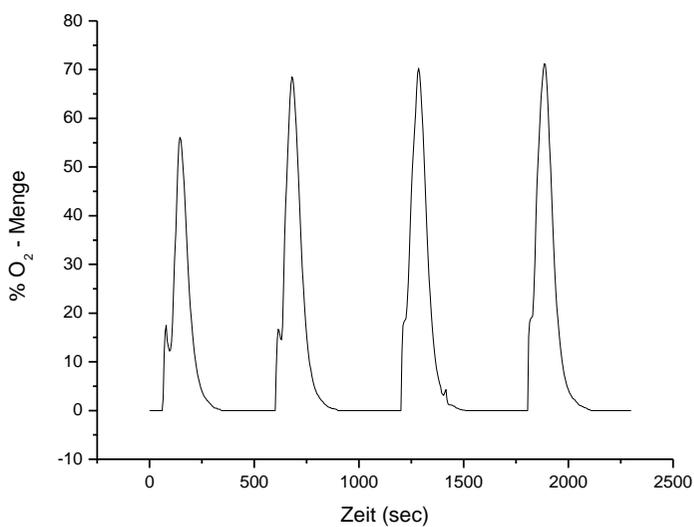
**Abbildung 9-8:** *Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Blank (ohne Aktivstoff) - 510°C*

<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	21°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	67.6	8259,5
				<b>2</b>	66	8227
				<b>3</b>	74,0	9934
				<b>4</b>	68.3	7678,5
<b>5</b>	67.4	7629				

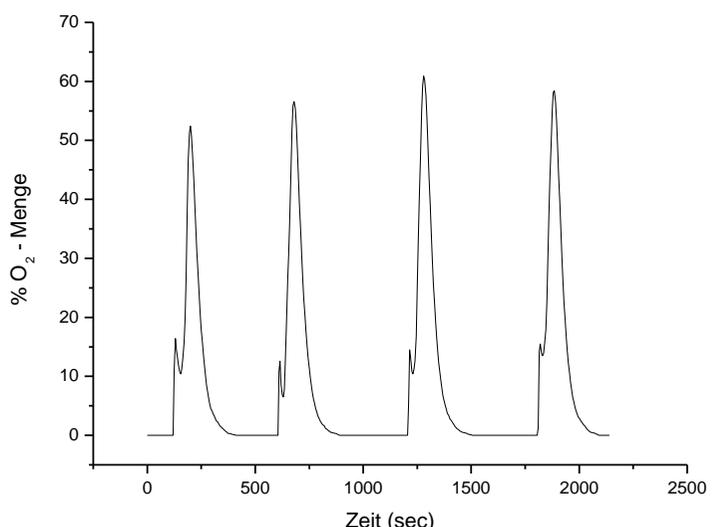
**Abbildung 9-9:** *Versuchsprotokoll und Ergebnisse Kupferoxid 1-2 mm - Raumtemperatur*

<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	200°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	74,4	8853
				<b>2</b>	78,0	10036
				<b>3</b>	80,1	10589,5
				<b>4</b>	82,3	10620
				<b>5</b>	83,5	10748

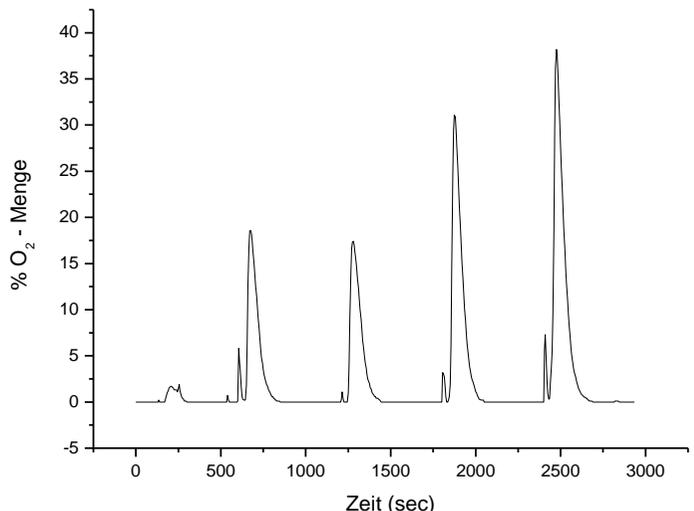
**Abbildung 9-10: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm - 200°C**

<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	250°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	4350,5	56,3
				<b>2</b>	5814	68,7
				<b>3</b>	6447	70,3
	<b>4</b>	6639	71,4			

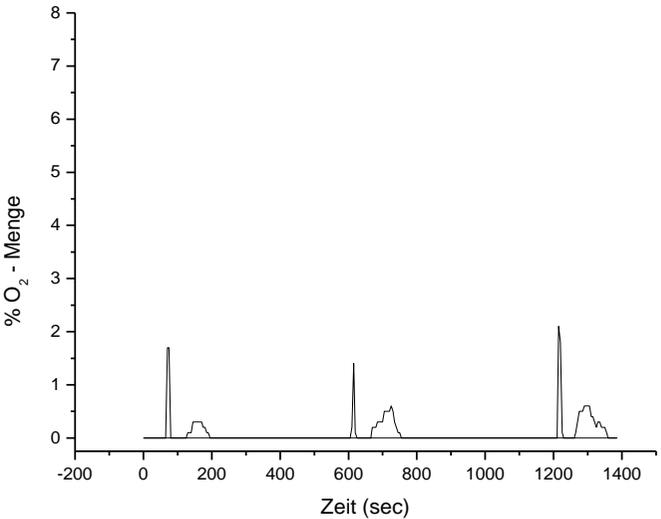
**Abbildung 9-11:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm - 250°C

<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	300°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	52,4	3649
				<b>2</b>	56,6	4238
				<b>3</b>	60,9	4612
	<b>4</b>	58,4	4515			

**Abbildung 9-12:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm - 320°C

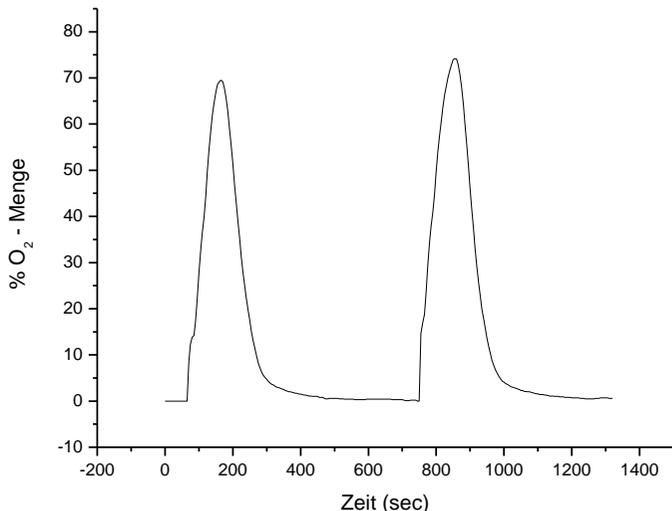
<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	360°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	18,6	1253
				<b>2</b>	17,4	1248
				<b>3</b>	31,2	2032
	<b>4</b>	38,2	2586			
				<b>Kommentare:</b>		

**Abbildung 9-13:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm - 360°C

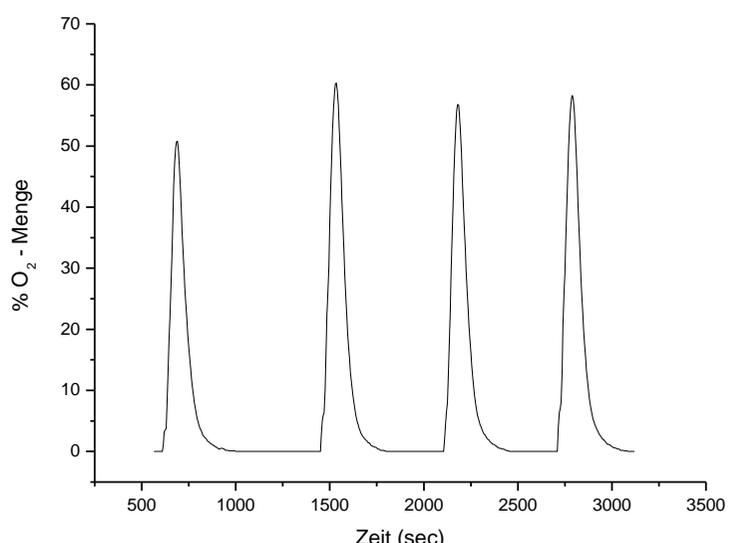
<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	420°C	
 <p>The chromatogram displays the percentage of oxygen gas over time. The y-axis is labeled '% O<sub>2</sub> - Menge' and ranges from 0 to 8. The x-axis is labeled 'Zeit (sec)' and ranges from -200 to 1400. Three distinct peaks are observed: Peak 1 at approximately 100 seconds, Peak 2 at approximately 600 seconds, and Peak 3 at approximately 1250 seconds. Each peak is accompanied by a smaller, broader peak at a later time.</p>						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	0.3	13,5
				<b>2</b>	0.6	28
<b>3</b>	0.6	34,5				
<b>Kommentare:</b>						

**Abbildung 9-14:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm - 420°C

<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	480°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	69,6	8718
				<b>2</b>	74,3	10050
<b>Abbildung 9-15: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm - 480°C</b>						

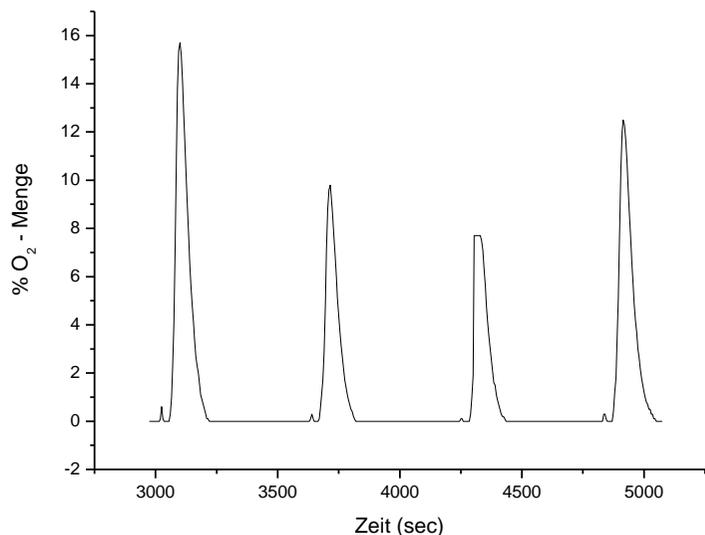
<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	MAT. B	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	100°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	69,6	8718
				<b>2</b>	74,3	10050
				<b>3</b>		
				<b>4</b>		
<b>5</b>						

**Abbildung 9-16:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm mit Mat.B als Träger - 100°C

<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	MAT. B	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	250°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	50,8	4660
				<b>2</b>	60,3	5765
				<b>3</b>	56,9	5305
<b>4</b>	58,1	5636				

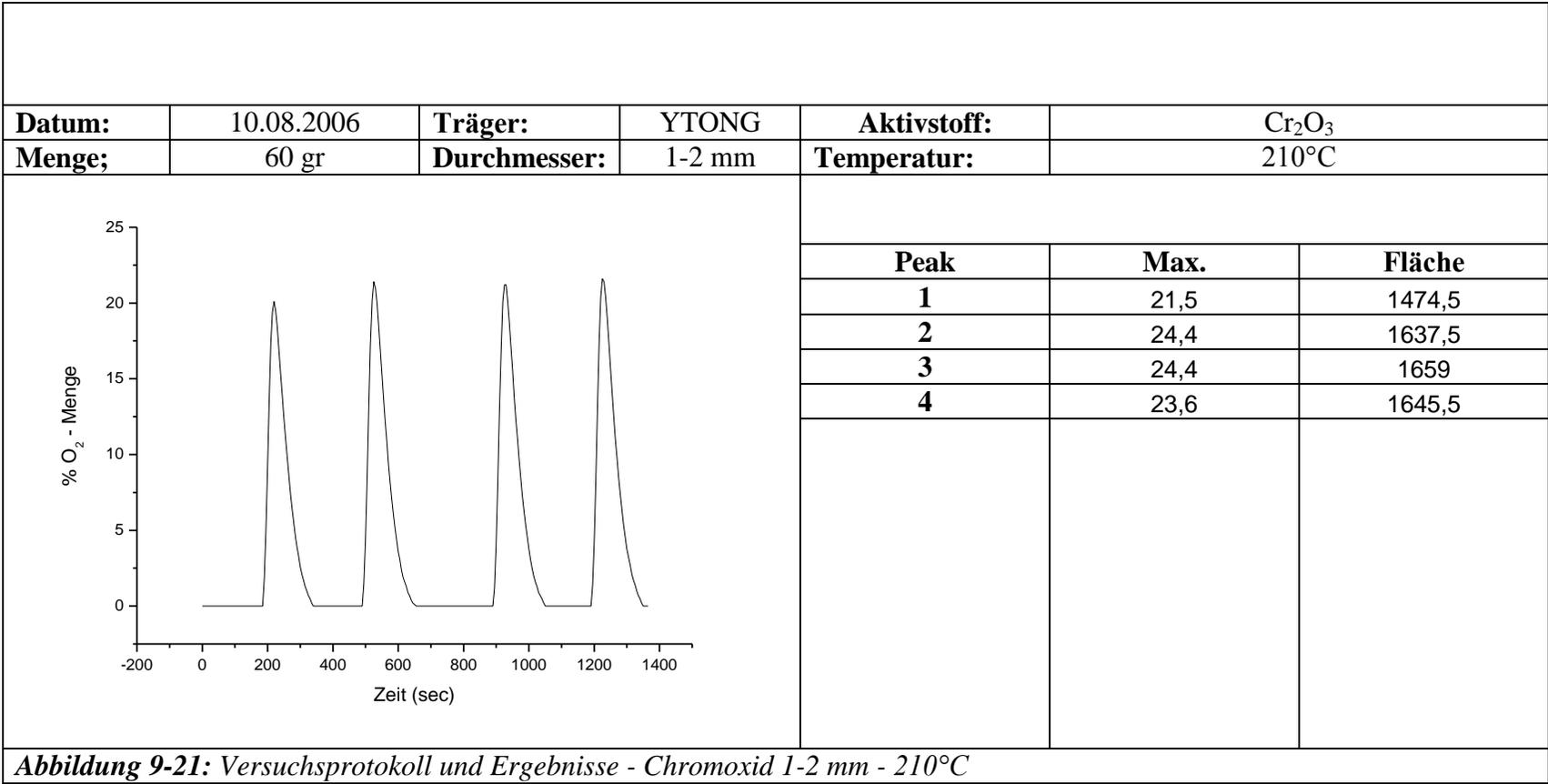
**Abbildung 9-17:** *Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm mit Mat.B als Träger - 250°C*

<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	MAT. B	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	360°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>		
				<b>2</b>		
				<b>3</b>		
				<b>4</b>		
				<b>5</b>		
<i>Abbildung 9-18: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm mit Mat.B als Träger - 360°C</i>						

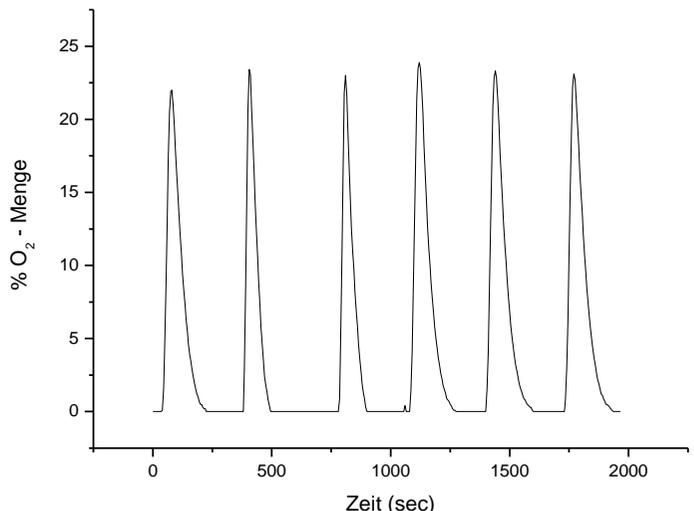
<b>Datum:</b>	07.12.2006	<b>Träger:</b>	MAT. B	<b>Aktivstoff:</b>	CuO	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	500°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	15,7	939,5
				<b>2</b>	9,8	565,5
				<b>3</b>	7,7	515,5
	<b>4</b>	12,5	786			
<p><b>Abbildung 9-19:</b> Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Kupferoxid 1-2 mm mit Mat.B als Träger - 500°C</p>						

<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	160°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	23,8	1589
				<b>2</b>	23,7	1698
			<b>3</b>	23,9	1686,5	

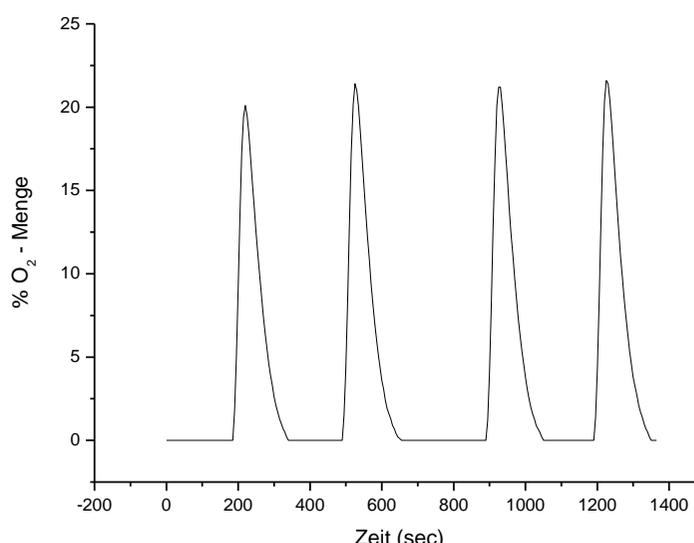
**Abbildung 9-20:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 160°C



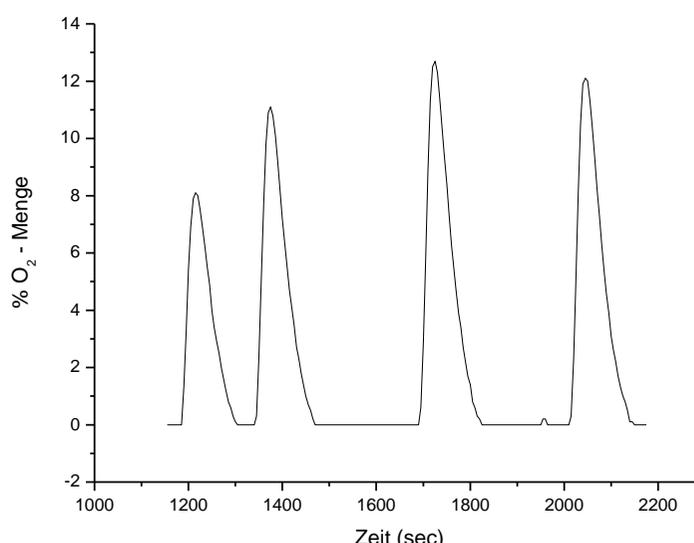
**Abbildung 9-21:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 210°C

<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	230°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	22	1485
				<b>2</b>	23,4	1119,5
				<b>3</b>	23	1100,5
				<b>4</b>	23,9	1601
				<b>5</b>	23,3	1589,5
<b>6</b>	23,1	1591,5				

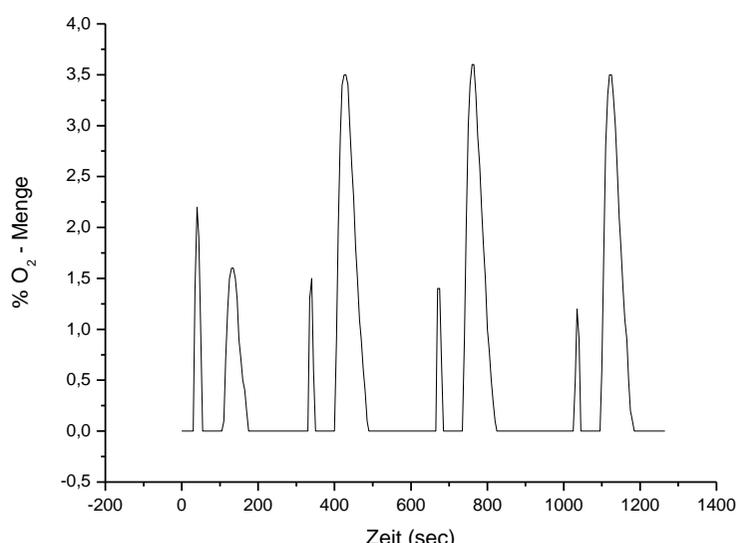
**Abbildung 9-22:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 230°C

<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	260°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	20,1	1268,5
				<b>2</b>	21,4	1354,5
				<b>3</b>	21,2	1362,5
				<b>4</b>	21,6	1387,5
<b>5</b>						

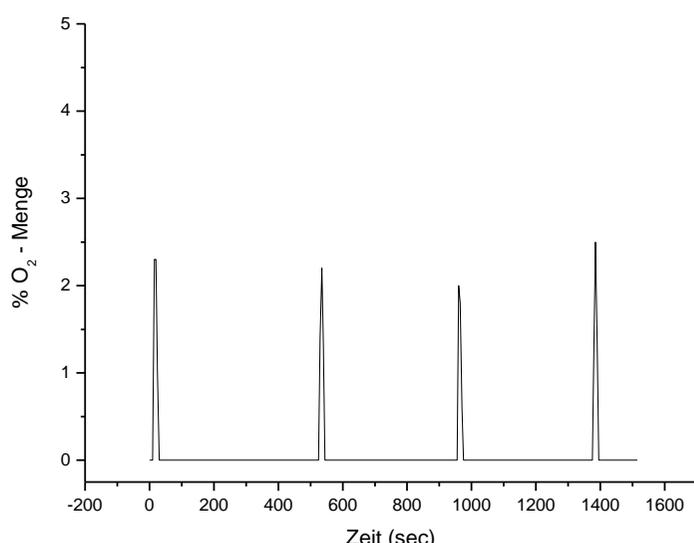
**Abbildung 9-23:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 260°C

<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	290°C	
 <p>The chromatogram displays the percentage of oxygen release over time. The y-axis is labeled '% O<sub>2</sub> - Menge' and ranges from -2 to 14. The x-axis is labeled 'Zeit (sec)' and ranges from 1000 to 2200. Four distinct peaks are observed and numbered 1 through 4. Peak 1 occurs at approximately 1200s, peak 2 at 1350s, peak 3 at 1750s, and peak 4 at 2050s.</p>						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	10,2	593,5
				<b>2</b>	11,1	636
				<b>3</b>	12,7	738
<b>4</b>	12,1	712,5				

**Abbildung 9-24:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 290°C

<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	310°C	
 <p>The chromatogram displays the percentage of oxygen over time. The y-axis is labeled '% O<sub>2</sub> - Menge' and ranges from -0.5 to 4.0. The x-axis is labeled 'Zeit (sec)' and ranges from -200 to 1400. Four distinct peaks are observed and numbered 1 through 4. Peak 1 is at approximately 50 seconds, peak 2 at 150 seconds, peak 3 at 350 seconds, and peak 4 at 750 seconds. The peak heights are approximately 2.2, 1.6, 3.5, and 3.5 respectively.</p>						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	1,6	61
				<b>2</b>	3,5	169,5
				<b>3</b>	3,6	167,5
<b>4</b>	3,5	167,5				

**Abbildung 9-25:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 310°C

<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	330°C	
 <p>The chromatogram displays five distinct peaks. The y-axis represents the percentage of oxygen (% O<sub>2</sub> - Menge) ranging from 0 to 5. The x-axis represents time (Zeit (sec)) ranging from -200 to 1600. The peaks are labeled 1 through 5, with their respective maximum values and areas listed in the adjacent table.</p>						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	2,3	28
				<b>2</b>	2,2	24,5
				<b>3</b>	1,8	22
				<b>4</b>	2,5	25,5
<b>5</b>						

**Abbildung 9-26:** *Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 330°C*

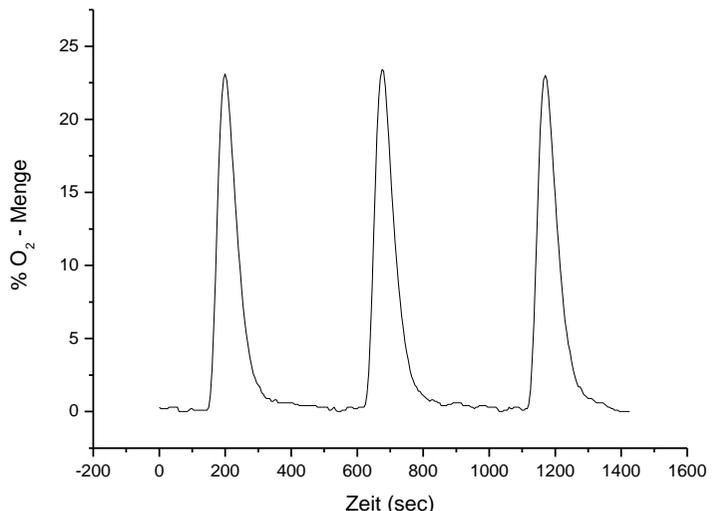
<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	360°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	2,2	22
				<b>2</b>	1,5	13
				<b>3</b>	1,3	11,5
				<b>4</b>	1,4	12
<i>Abbildung 9-27: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 360°C</i>						

<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	370°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	0,5	3,5
				<b>2</b>	0,7	5
<i>Abbildung 9-28: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 370°C</i>						

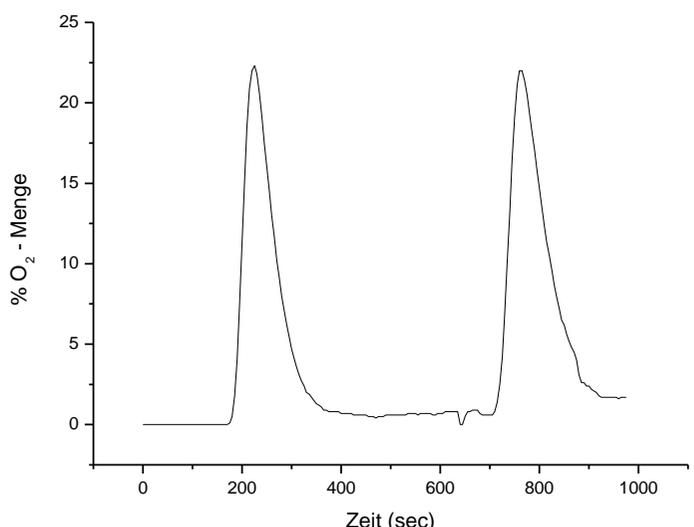
<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	400°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>		
				<b>2</b>		
				<b>3</b>		
				<b>4</b>		
				<b>5</b>		
<i>Abbildung 9-29: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 400°C</i>						

<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	450°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>		
				<b>2</b>		
				<b>3</b>		
				<b>4</b>		
				<b>5</b>		
<i>Abbildung 9-30: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 450°C</i>						

<b>Datum:</b>	10.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	<b>Temperatur:</b>	500°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>		
				<b>2</b>		
				<b>3</b>		
				<b>4</b>		
				<b>5</b>		
<i>Abbildung 9-31: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 1-2 mm - 500°C</i>						

<b>Datum:</b>	14.09.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	20°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	23,1	1774
				<b>2</b>	23,4	1828
				<b>3</b>	23	1739,5
				<b>4</b>		
<b>5</b>						

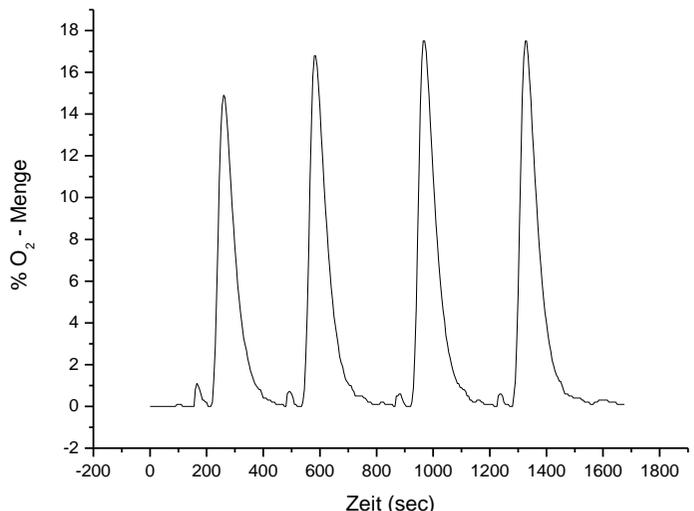
**Abbildung 9-32:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 2-4 mm - Raumtemperatur

<b>Datum:</b>	14.09.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	220°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	22,3	1751,5
				<b>2</b>	22	1892
				<b>3</b>		
				<b>4</b>		
<b>5</b>						

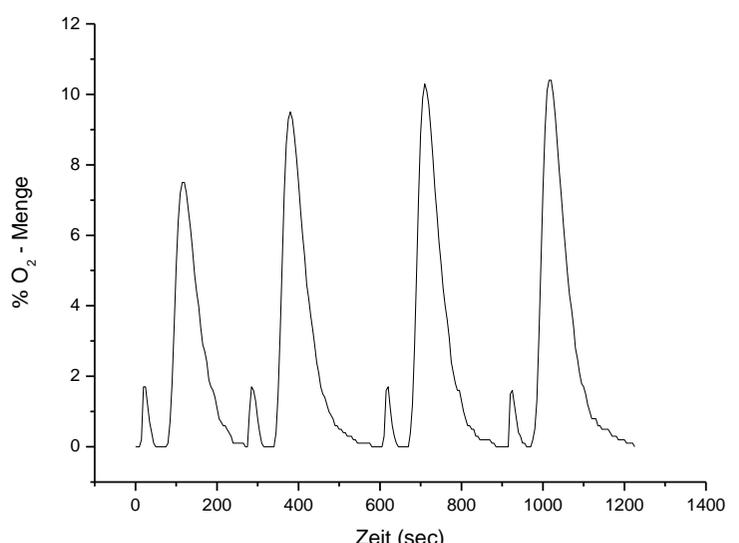
*Abbildung 9-33: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 2-4 mm - 220°C*

<b>Datum:</b>	14.09.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	260°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	20,1	1477
				<b>2</b>	20,9	1474,5
				<b>3</b>	21,6	1474,75
				<b>4</b>		
<b>5</b>						

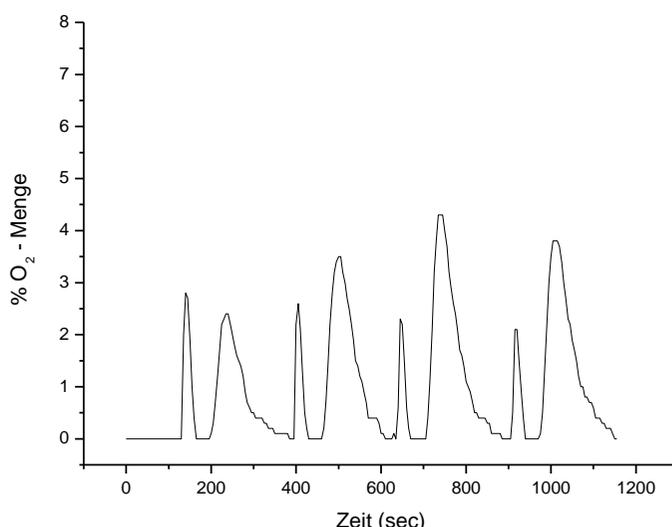
*Abbildung 9-34: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 2-4 mm - 260°C*

<b>Datum:</b>	14.09.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	290°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	14,7	1018
				<b>2</b>	16,6	1185,5
				<b>3</b>	17,3	1243,5
				<b>4</b>	17,3	1257
				<b>5</b>		

**Abbildung 9-35:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 2-4 mm - 290°C

<b>Datum:</b>	14.09.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	315°C	
 <p>The chromatogram displays the percentage of oxygen over time. The x-axis represents time in seconds from 0 to 1400, and the y-axis represents the percentage of oxygen from 0 to 12. Five distinct peaks are observed and labeled 1 through 5. Peak 1 is at approximately 100s, peak 2 at 150s, peak 3 at 400s, peak 4 at 700s, and peak 5 at 1000s.</p>						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	7,5	511,5
				<b>2</b>	9,5	667,5
				<b>3</b>	10,3	697
				<b>4</b>	10,4	757,5
<b>5</b>						

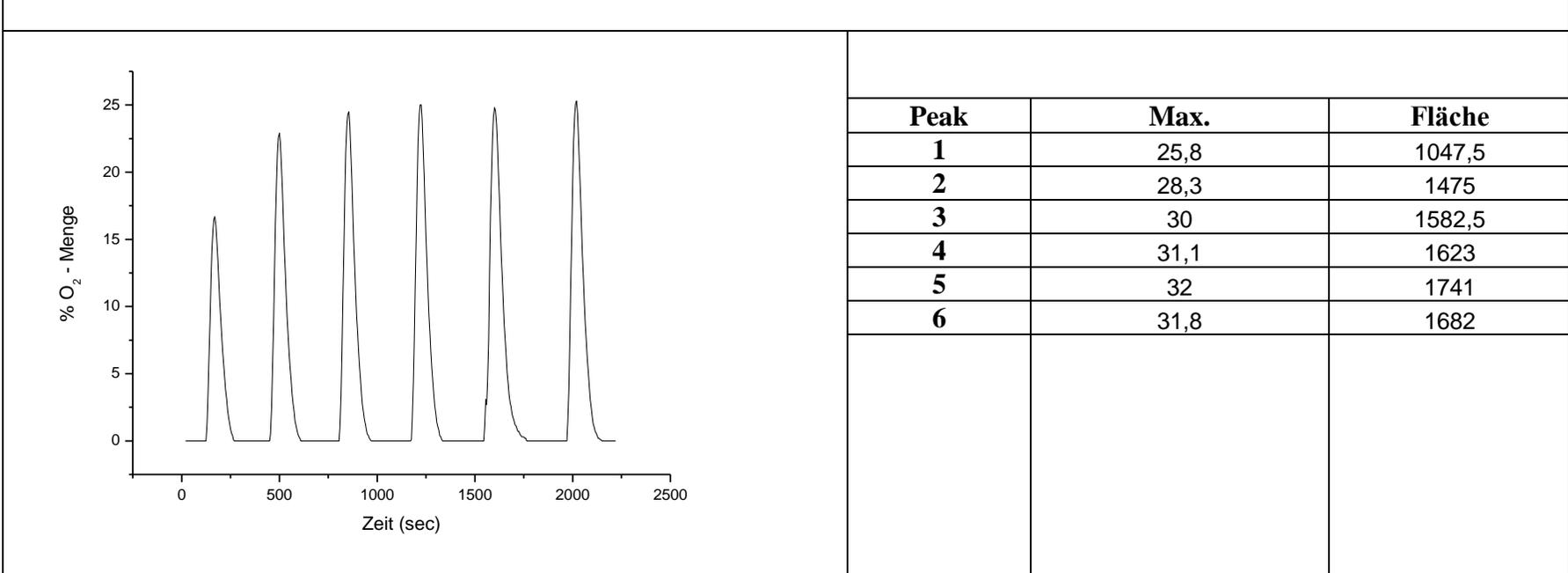
**Abbildung 9-36:** *Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 2-4 mm - 315°C*

<b>Datum:</b>	14.09.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	325°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	2,4	158,5
				<b>2</b>	3,5	228,5
				<b>3</b>	4,3	282,5
				<b>4</b>	3,8	268,5
<b>5</b>						

*Abbildung 9-37: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 2-4 mm - 325°C*

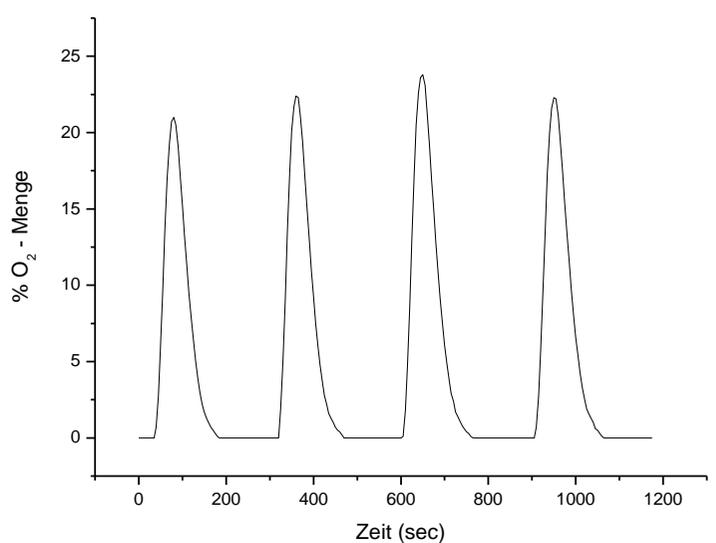
<b>Datum:</b>	14.09.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Menge;</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	360°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>		
				<b>2</b>		
				<b>3</b>		
				<b>4</b>		
				<b>5</b>		
<i>Abbildung 9-38: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - Chromoxid 2-4 mm - 360°C</i>						

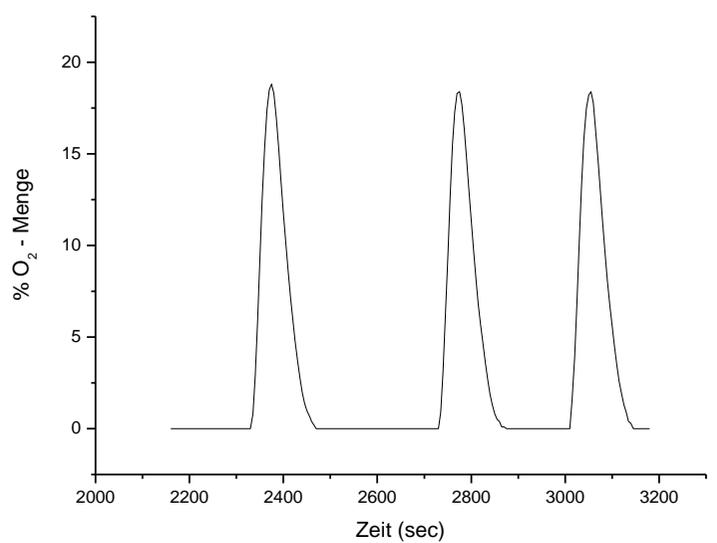
<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Temperatur:</b>	30°C	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm

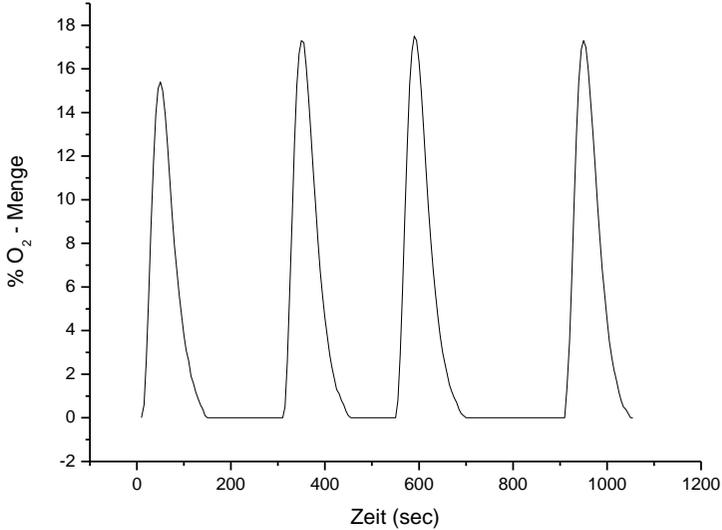


**Abbildung 9-39:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 1-2 mm - 30°C

:

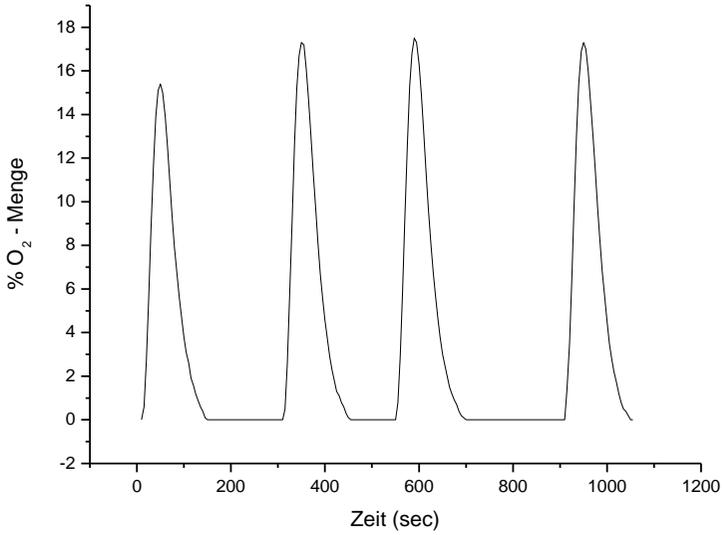
<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Temperatur:</b>	100°C	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	20,7	1254,5
				<b>2</b>	22,4	1359
				<b>3</b>	23,8	1489,5
	<b>4</b>	22,3	1405,5			
<b>Abbildung 9-40: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 1-2 mm - 100°C</b> :						

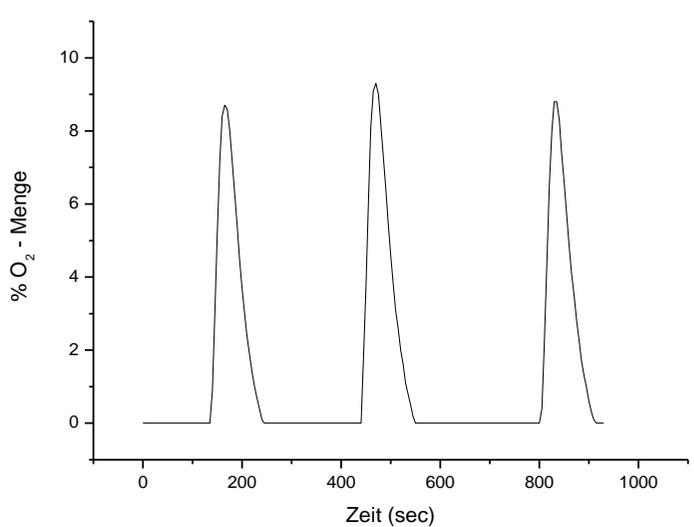
<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Temperatur:</b>	170°C	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	18,8	1130
				<b>2</b>	18,4	1107
			<b>3</b>	18,4	1120	
<p><b>Abbildung 9-41: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 1-2 mm - 170°C</b></p> <p>:</p>						

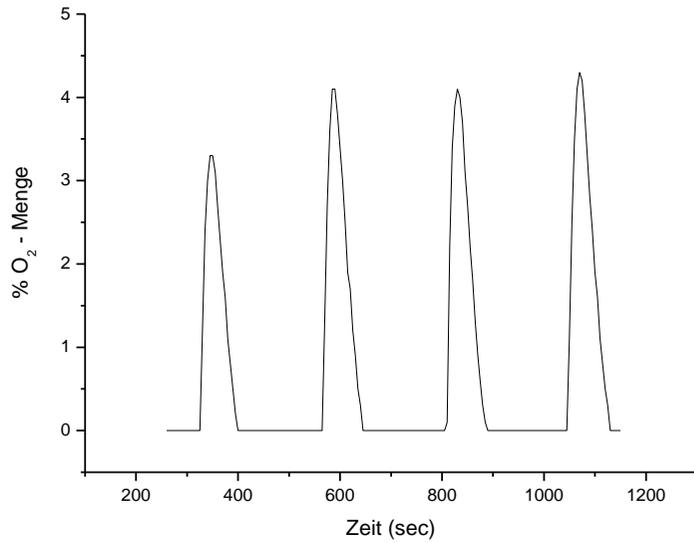
<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Temperatur:</b>	200°C	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	15,4	881,5
				<b>2</b>	17,3	1009,5
				<b>3</b>	17,5	1026,5
	<b>4</b>	17,3	1020			

**Abbildung 9-42:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 1-2 mm - 200°C

:

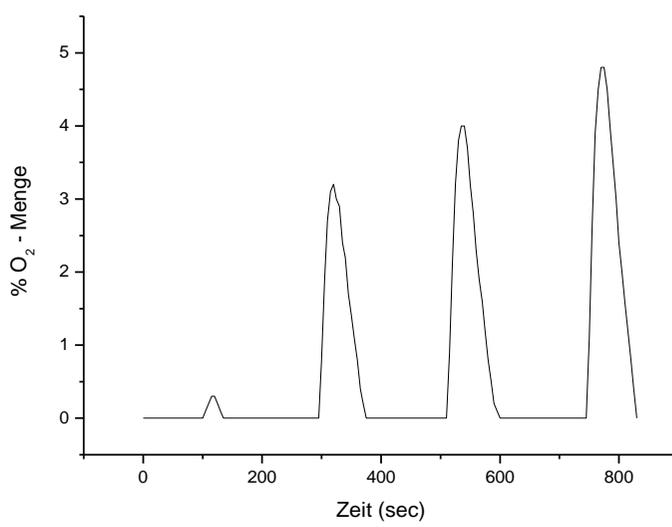
<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Temperatur:</b>	250°C	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	15,4	881,5
				<b>2</b>	17,3	1009,5
				<b>3</b>	17,5	1026,5
	<b>4</b>	17,3	1020			
<b>Abbildung 9-43: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 1-2 mm - 250°C</b> :						

<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Temperatur:</b>	300°C	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm
					
			<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
			<b>1</b>	8,7	439,5
			<b>2</b>	9,3	473,5
			<b>3</b>	8,8	447,5
<b>Abbildung 9-44: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 1-2 mm - 300°C</b> :					

<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )			
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Temperatur:</b>	350°C	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm			
								
						<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
						<b>1</b>	3,3	137
						<b>2</b>	4,1	175
						<b>3</b>	4,1	172
<b>4</b>	4,3	191						

**Abbildung 9-45:** Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 1-2 mm - 350°C

:

<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Temperatur:</b>	370°C	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	-	-
				<b>2</b>	3,2	139
				<b>3</b>	3,8	181,5
<b>4</b>	4,8	226				

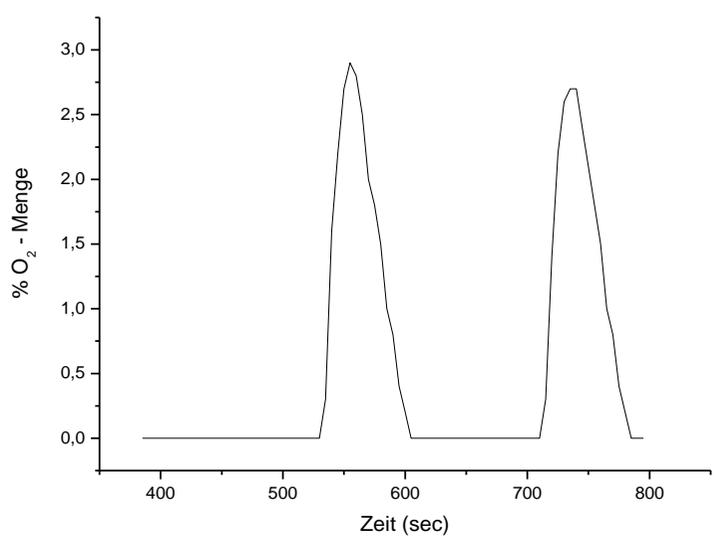
**Abbildung 9-46:** *Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 1-2 mm - 370°C*

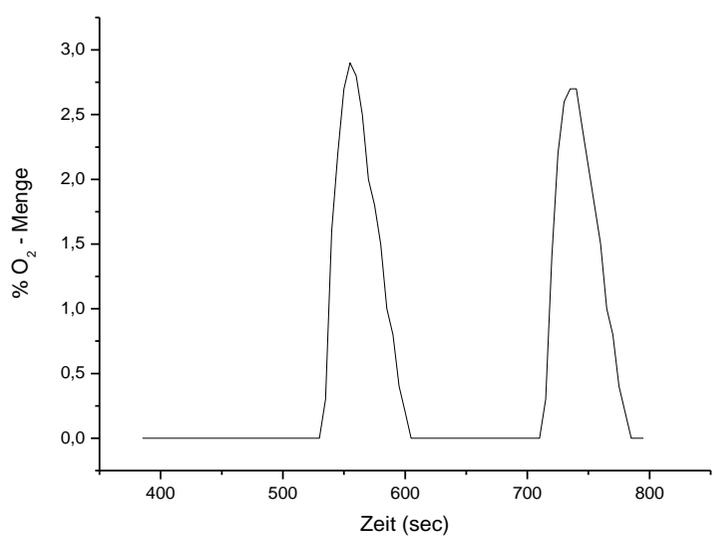
:

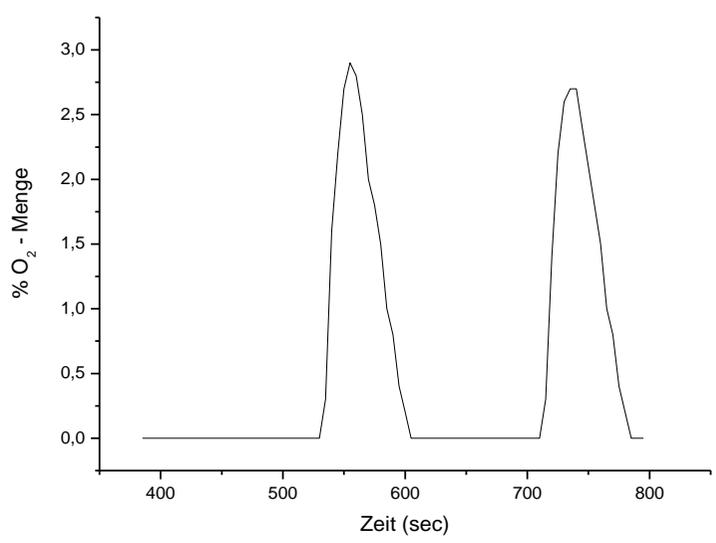
<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Temperatur:</b>	400°C	<b>Durchmesser:</b>	1-2 mm	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	2,9	113,5
				<b>2</b>	2,7	110,5
<b>Abbildung 9-47: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 1-2 mm - 400°C</b> :						

<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>		
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	2,9	113,5
				<b>2</b>	2,7	110,5
<b>Abbildung 9-48: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 2-4 mm - Raumtemperatur</b> :						

<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	200°C	
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	2,9	113,5
				<b>2</b>	2,7	110,5
<p><b>Abbildung 9-49: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 2-4 mm - 200°C</b></p> <p>:</p>						

<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	380°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	2,9	113,5
				<b>2</b>	2,7	110,5
<b>Abbildung 9-50: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 2-4 mm - 380°C</b> :						

<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	410°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	2,9	113,5
				<b>2</b>	2,7	110,5
<b>Abbildung 9-51: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 2-4 mm - 410°C</b> :						

<b>Datum:</b>	03.08.2006	<b>Träger:</b>	YTONG	<b>Aktivstoff:</b>	TitaniumOxid (TiO <sub>2</sub> )	
<b>Menge:</b>	60 gr	<b>Durchmesser:</b>	2-4 mm	<b>Temperatur:</b>	510°C	
						
				<b>Peak</b>	<b>Max.</b>	<b>Fläche</b>
				<b>1</b>	2,9	113,5
				<b>2</b>	2,7	110,5
<b>Abbildung 9-52: Versuchsprotokoll und Ergebnisse - TiO<sub>2</sub> 2-4 mm - 510°C</b> :						

## 10 Literatur

- TRGS 900. Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsgrenzwerte (TRGS 900)
- AGUADO, J., R. VAN GRIEKEN, M. J. LÓPEZ-MUÑOZ, AND J. MARUGÁN. 2002. Removal of Cyanides in Wastewater by Supported TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts. *Catalysis Today* 75: 95–102.
- AL-WAKEEL, E. I., S. A. EL-KORACHY, S. A. EL-HEMALY, AND M. A. RIZK 2001. Divalent Ion Uptake of Heavy Metal Cations by (Aluminum + Alkali Metals) – Substituted Synthetic 1.1 nm-Tobermorites. *Journal of Material Science* 36: 2405 – 2415.
- ALANDJIYSKA, M. 2003a. Entwicklung neuer Modellkatalysatoren auf Porenbetonbasis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- ALANDJIYSKA, M., T. EDELMANN, AND L. MÖRL. 2003b. Polymerisationskatalysatoren auf Porenbetonbasis, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung. *In D. Patentanmeldung [ed.]*, Deutschland.
- \_\_\_\_\_. 2003c. Porenbetonadsorbentien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. *In D. Patentanmeldung [ed.]*.
- ALANDJIYSKA, M., T. EDELMANN, M. KOSTOVA, L. MÖRL, E. REIMANN, AND M. SCHMIDT. 2003d. Heterogenkatalysatoren auf der Basis von Porenbetonmaterialien, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung. *In D. Patentanmeldung [ed.]*, Deutschland.
- ALTENHEIN-HAESE, C., H. BISCHOFF, L. FU, J. MAO, AND G. MARX. 1994. Adsorption of Actinides on Cement Compounds. *Journal of Alloys and Compounds* 213/214: 554-556.
- ARTIZZU, P., E. GARBOWSKI, M. PRIMET, Y. BRULLE, AND J. SAINT-JUST. 1999. Catalytic Combustion of Methane on Aluminate-Supported Copper Oxide. *Catalysis Today* 47: 83-93.
- AYLSWORTH, J. W., AND F. L. DYER. 1914. Porous Artificial Stone and its Production. *In U. S. p. office [ed.]*, USA.
- AZAROFF, L. V. 1963. The Physics and Chemistry of Ceramics Gordon and Breach, London.
- BAE, D.-S., D.-S. CHEONG, K.-S. HAN, AND S.-H. CHOI. 1998. Fabrication and Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Composite Membranes with Ultrafine Pores. *Ceramics International* 24: 25-30.
- BAERNS, M., A. BEHR, A. BREHM, J. GMEHLING, H. HOFMANN, AND U. ONKEN. 2006. Technische Chemie. Wiley-VCH Verlag.
- BAILEY, S. E., T. J. OLIN, R. M. BRICKA, AND D. D. ADRIAN. 1999. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals. *Water Research* 33: 2469-2479.
- BANK, M. 1995. Basiswissen Umwelttechnik. Vogelverlag 1995.
- BARANEK, J., K. ROSE, AND G. WINTERSTEIN. 1975. Grundlagen der Wirbelschichttechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- BARRACLOUGH, C. G., J. LEWIS, AND R. S. NYHOLM. 1959. The Stretching Frequencies of Metal–Oxygen Double Bonds. *Journal of the Chemical Society*: 3552-3555.
- BAUMBACH, G. 1993. Luftreinhaltung. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- BECK, J. S., J. C. VARTULI, W. J. ROTH, M. E. LEONOWICZ, C. T. KRESGE, K. D. SCHMITT, C. T.-W. CHU, D. H. OLSON, E. W. SHEPPARD, S. B. MCCULLEN, J. B. HIGGINS, AND J. L. SCHLENKER. 1992. A new Family of Mesoporous Molecular Sieves prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of American Chemical Society* 114: 10834 - 10843.
- BEDNÁŘ, J., J. BRECHLER, T. HALENKA, AND J. KOPÁČEK. 2001. Modelling of Summer Photochemical Smog in the Prague Region. *Physics and Chemistry of the Earth (B): Hydrology, Oceans and Atmosphere* 26: 129-136.

- BERG, U., D. DONNERT, P. G. WEIDLER, E. KASCHKA, G. KNOLL, AND R. NÜESCH. 2006. Phosphorus Removal and Recovery from Waste Water by Tobermorite-seeded Crystallisation of Calcium Phosphate. *Water Science and Technology* 53: 131-138.
- BERG, U., D. DONNERT, A. EHBRECHT, W. BUMILLER, I. KUSCHE, P. G. WEIDLER, AND R. NÜSCH. 2005a. "Active Filtration" for the Elimination and Recovery of Phosphorus from Waste Water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 265: 141-148.
- BERG, U., D. DONNERT, P. G. WEIDLER, A. EHBRECHT, I. KUSCHE, W. BUMILLER, E. VILLA, AND R. NÜESCH. 2005b. Phosphate Elimination and Recovery from Wastewater by Active Filtration using Crushed Gas Concrete. *Environmental Technology* 26: 219-230.
- BI, M., H. LI, W.-P. PAN, W. G. LLOYD, AND B. H. DAVIS. 1996. Thermal Studies of  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , and  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Deposited on  $\text{ZrO}_2$ . *Thermochimica Acta* 284: 153-160.
- BIMSchV. BImSchV 2001. Bundes-Immissionsschutzgesetz: 31. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen)
- BOEHM, H. P., AND H. KNIJZINGER. 1983. *Catalysis: Science and Technology*. Springer Verlag, Berlin.
- BOJINOVA, D., AND I. GRUNCHAROV. 2004. An Investigation of the Phase Transformations in a  $\text{CaSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  System, directed at the Preparation of a Fine Dispersed Purified Phosphogypsum. *Chemical Engineering & Technology* 19: 75-78.
- BREIHOFFER, D., A. MIELENZ, AND O. RENTZ. 1991. Maßnahmen zur Minderung der Emissionen von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und VOC bei stationären Quellen in der Bundesrepublik Deutschland, Karlsruhe.
- CHANG, F.-W., W.-Y. KUO, AND H.-C. YANG. 2005. Preparation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Promoted Copper Catalysts on Rice Husk Ash by Incipient Wetness Impregnation. *Applied Catalysis A: General* 288: 53-61.
- CHOI K.-M., S. IKEDA, S. ISHINO, K. IKEUE, M. MATSUMURA, AND B. OHTANI. 2005. Oxidation of Hydrophobic Alcohols using Aqueous Hydrogen Peroxide over Amphiphilic Silica Particles loaded with Titanium(IV) Oxide as a Liquid-Liquid Phase-Boundary Catalyst. *Applied Catalysis A: General* 278: 269-274.
- COLEMAN, N. J. 2006. Interactions of Cd(II) with Waste-Derived 11 Å Tobermorites. *Separation and Purification Technology* 48: 62-70.
- COLEMAN, N. J., AND D. BRASSINGTON. 2003. Synthesis of Al-Substituted 11 Å Tobermorite from Newsprint Recycling Residue: A Feasibility Study. *Materials Research Bulletin* 38: 485-497.
- CORINAIR'94. Corinair 1994 (1998). Corinair 1994 Inventory. European Topic Centre on Air Emissions, Copenhagen.
- CRUTZEN, P. J. 1994. *Global Budgets for non- $\text{CO}_2$  Greenhouse Gases*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- D'ALNONCOURT, R. N., M. BECKER, J. SEKULIC, R. A. FISCHER, AND M. MUHLER. 2007. The Preparation of  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts via CVD in a Fluidized-Bed Reactor. *Surface and Coatings Technology* 201: 9035-9040
- DESPORTES, S., D. STEINMETZ, M. HÉMATI, K. PHILIPPOT, AND B. CHAUDRET. 2005. Production of Supported Asymmetric Catalysts in a Fluidised Bed. *Powder Technology* 157: 12-19.
- DUMONT, E. 2003. Mass Transfer Enhancement of Gas Absorption in Oil-Water Systems: a Review. *Chemical Engineering Proceedings* 42: 419-438.

- DWIVEDI, P., V. GAUR, A. SHARMA, AND N. VERMA. 2004. Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber. *Separation and Purification Technology* 39: 23-37.
- EDWARDS, F. G., AND N. NIRMALAKHANDAN. 1996. Biological Treatment of Airstreams Contaminated with VOCs: an Overview. *Water Science and Technology* 34: 565-571.
- EKLUND, K. I. A. 1937. Manufacture of Light Concrete. In U. S. P. Office [ed.], U.S.A.
- EL-SHOBAKY, H. G., H. A. EL-BOOHY, AND M. M. DOHEIM. 2000. Catalytic Conversion of Ethanol over  $\gamma$ -Irradiated CuO/MgO. *Adsorption Science and Technology* 18: 749-759.
- ERIKSSON, J. A. 1923. Deutschland.
- \_\_\_\_\_. 1924. Deutschland.
- \_\_\_\_\_. 1925.
- ERTL, G., H. KNÖZINGER, AND J. WEITKAMP. 1999. Preparation of Solid Catalysts. Wiley-VCH.
- FANG, C.-S., AND Y.-W. CHEN. 2003. Preparation of Titania Particles by Thermal Hydrolysis of  $TiCl_4$  in n-Propanol Solution. *Materials Chemistry and Physics* 78: 739-745.
- FAUCON, P., J. C. PETIT, T. CHARPENTIER, J. F. JACQUINOT, AND F. ADENOT. 1999. Silicon Substitution for Aluminum in Calcium Silicate Hydrates. *Journal of the American Ceramic Society* 82: 1307.
- FAUST, S. D., AND M. A. OSMAN. 1998 Chemistry of water treatment
- FORSYTHE, W. L., AND W. R. HERTWIG. 1949. Attrition Characteristics of Fluid Cracking Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry* 41: 1200-1206.
- FRITZ, W., AND H. KERN. 1992. Reinigung von Abgasen. Vogel Verlag, Würzburg.
- GARBEV, K. 2004. Struktur, Eigenschaften und Quantitative Rietveldanalyse von Hydrothermal Kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen), Forschungszentrum Karlsruhe, von der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg genehmigte Dissertation, Karlsruhe.
- GASPAR, A. B., J. L. F. BRITO, AND L. C. DIEGUEZ. 2003. Characterization of Chromium Species in Catalysts for Dehydrogenation and Polymerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 203 251-266.
- GHIOTTI, G., A. CHIORINO, AND F. BOCCUZZI. 1991. Infrared Study of Surface Chromium Species on a  $CrO_x/ZrO_2$  Catalyst. *Surface Science* 251-252: 1100-1105.
- GIRL. 2004. Feststellung und Beurteilung von Geruchsimmissionen (Geruchsimmissions-Richtlinie - GIRL - ) i. d. Fassung vom 21. September 2004 mit Begründung und Auslegungshinweisen.
- GRUTZECK, M., A. BENESI, AND B. FANNING. 1989. Silicon-29 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Calcium Silicate Hydrates. *Journal of the American Ceramic Society* 72: 665-668
- GUNDLACH, H. 1973. Dampfgehärtete Baustoffe. Bauverlag GmbH, Wiesbaden.
- GUPTA, V. K., AND N. VERMA. 2002. Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption. *Chemical Engineering Science* 57: 2679-2696.
- HAAGEN-SMIT, A. J., C. E. BRADLEY, AND M. M. FOX. 1953. Ozone Formation in Photochemical Oxidation of Organic Substances. *Industrial and Engineering Chemistry* 45: 2086.
- HAMID, S. A. 1981. The Crystal Structure of the 11Å Natural Tobermorite  $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}] \cdot 2H_2O$ . *Kristallographie Zeitschrift* 154: 189-198.
- HARTMANN, A. 2004. Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten und zur Morphologie von 11Å Tobermorit in Abhängigkeit von der Reaktivität der Kieselsäurequelle und dem Ionenbestand der Hydrothermallösung, Universität Hannover, Hannover.
- HAY, J. N., AND H. M. RAVAL. 2001. Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process. *Chemistry of Materials* 13: 3396 -3403.

- HEDDLE, M. F. 1880. Preliminary Notice of Substances which may Prove to be new Minerals. *Mineralogy Magazine* 4: 119-123.
- HENCK, L. L., AND J. K. WEST. 1990. The Sol-Gel Process. *Chemistry Reviews* 90: 33-72.
- HEYMES, F., P. MANNO-DEMOUSTIER, F. CHARBIT, J. L. FANLO, AND P. MOULIN. 2006a. A new Efficient Absorption Liquid to Treat Exhaust Air Loaded with Toluene. *Chemical Engineering Journal* 115: 225-231.
- HEYMES, F., P. MANNO DEMOUSTIER, F. CHARBIT, J. L. FANLO, AND P. MOULIN. 2006b. Recovery of Toluene from High Temperature Boiling Absorbents by Pervaporation. *Journal of Membrane Science* 284: 145-154.
- HOBBS, W. E. 1958. Infrared Absorption Spectra of Chromyl Fluoride and Chromyl Chloride. *Journal of Chemical Physics* 28: 1220-1222.
- HOFFMANN, C., AND T. ARMBRUSTER. 1997. Clinotobermorite,  $\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , a Natural C-S-H(I) Type Cement Mineral: Determination of the Substructure. *Z. Kristallogr.* 212: 864-873.
- HOSKINS, E. A. 1993. Current level of air contaminants in Indoor Air in Europe: A review of real situations. *Indoor Air*: 246-256.
- INDOOR-AIR'90. 1990. Proceedings of the 5th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Mortgate Housing Company, Ottawa, Canada.
- INDOOR-AIR'93. 1993. Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Helsinki, Finland.
- JOHNSEN, K., AND J. R. GRACE. 2007. High-Temperature Attrition of Sorbents and a Catalyst for Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming in a Fluidized Bed Environment. *Powder Technology* 173: 200-202.
- KANECO, S. 2003. Removal of Natural Organic Polyelectrolytes by Adsorption onto Tobermorite. *Environmental Science and Technology* 37: 1448-1451.
- KANG, Y.-M., AND B.-Z. WAN. 1994. Effects of Acid or Base Additives on the Catalytic Combustion Activity of Chromium and Cobalt Oxides. *Applied Catalysis A: General* 114: 35-49.
- KARGE, H. G., H. K. BEYER, AND J. WEITKAMP. 2002. Molecular Sieves – Science and Technology. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- KATSUMATA, H., AND S. KANECO. 2003. Removal of Heavy Metals in Rinsing Wastewater from Plating Factory by Adsorption with Economical Viable Materials. *Journal of Environmental Management* 69: 187-191.
- KHAIRULIN, S., B. BÉGUIN, E. GARBOWSKI, AND M. PRIMET. 1997. Catalytic Properties of Chromium–Palladium Loaded Alumina in the Combustion of Methane in the Presence of Hydrogen Sulfide. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 93: 2217-2223.
- KLEINSCHMIDT, O. 2001. Photokatalytische Oxidation von Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid, Hannover.
- KOMARNENI, S. 1985a. Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions by Tobermorites and Zeolites. *Nuclear and Chemical Waste Management* 5: 247-250.
- KOMARNENI, S., AND R. ROY. 1982. Use of Zirconium Phosphate for Cs Removal from Radioactive Waste. *Nature (London)* 299: 707-708.
- KOMARNENI, S., AND M. TSUJI. 1989. Alkali Metal Ion Exchange. Selectivity of Al-Substituted Tobermorite. *Journal of American Ceramic Society* 4: 698-703.
- KOMARNENI, S., R. ROY, AND D. M. ROY. 1985b. Al-Substituted Tobermorite —The Coordination of Aluminum as Revealed by Solid-state  $^{27}\text{Al}$  Magic Angle Spinning (MAS) NMR. *Cement and Concrete Research* 15: 723-728.
- KOMARNENI, S., R. ROY, AND M. R. DELLA. 1986. Pseudomorphism in Xonotlite and Tobermorite with  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  exchange for  $\text{Ca}^{2+}$  at 25 degrees C. *Cement Concrete Research* 16: 47.

- KOMARNENI, S., E. BREVAL, D. M. ROY, AND R. ROY. 1988. Reactions of some Calcium Silicates with Metal Cations. *Cement and Concrete Research* 18: 204-220.
- KRILL, H. 1996. VOC Control technology - An Overview. Sixth Seminar on Control Technology for Emissions from Stationary Sources, Budapest, Hungary.
- KUS, H., AND T. CARLSSON. 2003. Microstructural Investigations of Naturally and Artificially Weathered Autoclaved Aerated Concrete. *Cement and Concrete Research* 33: 1423-1432.
- LABHASETWAR, N., AND O. P. SHRIVASTAVA. 1989.  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  Exchange Reaction of Calcium Silicate Hydrate:  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Materials Science* 24: 4359 - 4362.
- LARSSON, P.-O., AND A. ANDERSSON. 1998. Complete Oxidation of CO, Ethanol, and Ethyl Acetate over Copper Oxide Supported on Titania and Ceria Modified Titania. *Journal of Catalysis* 179: 72-89.
- LARSSON, P.-O., A. ANDERSSON, L. R. WALLENBERG, AND B. SVENSSON. 1996. Combustion of CO and Toluene; Characterisation of Copper Oxide Supported on Titania and Activity Comparisons with Supported Cobalt, Iron, and Manganese Oxide. *Journal of Catalysis* 163: 279-293.
- LARSSON, P.-O., H. BERGGREN, A. ANDERSSON, AND O. AUGUSTSSON. 1997. Supported Metal Oxides for Catalytic Combustion of CO and VOCs Emissions: Preparation of Titania Overlayers on a Macroporous Support. *Catalysis Today* 35: 137-144.
- LÉAUSTIC, A., F. BABONNEAU, AND J. LIVAGE. 1989. Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  (OR = OPr-iso, OEt) modified by acetylacetone. 2. From the modified precursor to the colloids. *Chemistry of Materials* 1: 248-252.
- LIEBAU, F. 1956. Bemerkungen zur Systematik der Kristallstrukturen von Silikaten mit hochkondensierten Anionen. *Physikal. Chem* 206: 73-92.
- MÁRKI, E., B. LENTI, G. VATAI, AND E. BÉKÁSSY-MOLNÁR. 2001. Clean Technology for Acetone Absorption and Recovery. *Separation and Purification Technology* 22-23: 377-382.
- MARTÍNEZ-MÉNDEZ, S., Y. HENRÍQUEZ, O. DOMÍNGUEZ, L. D'ORNELAS, AND H. KRENTZIEN. 2006. Catalytic Properties of Silica Supported Titanium, Vanadium and Niobium Oxide Nanoparticles towards the Oxidation of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252: 226-234.
- MARTYANOV, I. N., AND K. J. KLABUNDE. 2004. Comparative Study of  $\text{TiO}_2$  Particles in Powder Form and as a Thin Nanostructured Film on Quartz. *Journal of Catalysis* 225: 408-416.
- MEGAW, H. D., AND C. H. KELSEY. 1956. Crystal Structure of Tobermorite. *Nature (London)* 177.
- MERLINO, S., E. BONACCORSI, AND T. ARMBRUSTER. 1999. Tobermorites: Their Real Structure and Order-Disorder (OD) Character. *American Mineralogist* 84: 1613/1621.
- MERLINO, S., E. BONACCORSI, AND A. R. KAMPF. 2000. Tobermorite 14Å: Crystal Structure and OD character. Proceedings of the 6th International Congress ICAM 2000, Gottingen: 859-861.
- MERLINO, S., E. BONACCORSI, AND T. ARMBRUSTER. 2001. The Real Structure of Tobermorite 11Å: Normal and Anomalous Forms, OD Character and Polytypic Modifications. *European Journal of Mineralogy* 13: 577-590.
- MICHAELIS, W. 1881. In DRP [ed.], Deutschland.
- MITSUDA, T., AND H. F. W. TAYLOR. 1978. Normal and Anomalous Tobermorites. *Mineralogy Magazine* 42: 229-235.
- MØLHAVE, L., G. CLAUSEN, B. BERGLUND, J. DE CEARRIZ, A. KETTRUP, T. LINDVALL, M. MARONI, A. C. PICKERING, U. RISSE, H. ROTHWEILER, B. SEIFERT, AND M. YOUNES.

1997. Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations. *Indoor Air* 7: 225-240.
- MONTAGNARO, F., M. NOBILI, P. SALATINO, A. TELESKA, AND G. L. VALENTI. 2007. Hydration Products of FBC Wastes as SO<sub>2</sub> Sorbents: Comparison between Ettringite and Calcium Hydroxide in press.
- MORIYAMA, K., T. KOJIMA, Y. MINAWA, S. MATSUMOTO, AND K. NAKAMACHI. 2001. Development of Artificial Seed Crystal for Crystallization of Calcium Phosphate. *Environmental Technology* 22: 1245-1252.
- \_\_\_\_\_. 2003. Crystallization Process Using Calcium Silicate Hydrate for Phosphorus Removal. *Environmental Engineering Research* 40: 389.
- MUSIC, S., M. MALJKOVIC, S. POPOVIC, AND R. TROJKO. 1999. Formation of Chromia from Amorphous Chromium Hydroxide. *Croatia Chemica Acta* 72: 789-802.
- NARAYANAN, N., AND K. RAMAMURTHY. 2000. Structure and Properties of Aerated Concrete: a Review. *Cement & Concrete Composites* 22: 321-329.
- NIEDERBERGER, M., M. H. BARTL, AND G. D. STUCKY. 2002. Benzyl Alcohol and Titanium Tetrachlorides: A Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Preparation of Crystalline and Luminescent Titania Nanoparticles. *Chemistry of Materials* 14: 4364-4370.
- ÖAW. 1997. ÖAW (Österreichische Akademie der Wissenschaften) - Kommission für Reinhaltung der Luft. Luftverunreinigung-Immissionsmessung Richtlinie 16 - Flüchtige Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - Entstehung, Verhalten und Wirkungen - Luftqualitätskriterien VOC. Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie.
- ÖBIG. 1995. Österreichisches Bundesinstitut für Gesundheitswesen (ÖBIG): W.Theuer, G.Sprinzl, P.Tappler. Luftverunreinigung in Innenräumen, Wien.
- OGUZ, E., AND A. C. AYDIN. 2003. Prediction of Adsorption Rate of Phosphate Removal from Wastewater with Gas Concrete. *International Journal of Environment and Pollution* 19: 603 - 614
- PELIZZETTI, E., AND C. MINERO. 1993. Photocatalytic Activity and Selectivity of Titania Colloids and Particles Prepared by the Sol-Gel Technique: Photooxidation of Phenol and Atrazine. *Langmuir* 9: 2995-3001.
- PEREIRA, D. C., D. L. A. DE FARIA, AND V. R. L. CONSTANTINO. 2006. Cu<sup>II</sup> Hydroxy Salts: Characterization of Layered Compounds by Vibrational Spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17: 1651-1657.
- PIERUCCI, S., R. DEL ROSSO, D. BOMBARDI, A. CONCU, AND G. LUGLI. 2005. An Innovative Sustainable Process for VOCs Recovery from Spray Paint Booths. *Energy Journal* 30: 1377-1386.
- PINNEKAMP, J., P. BAUMANN, T. BUER, P. CORNEL, D. DONNERT, U. GOETTLICHER-SCHMIDLE, B. HEINZMANN, N. JARDIN, J. LONGDONG, J. MUELLER, F. SOTHEN, H. VON TEMMINK, U. BERG, R. CHRISTIAN-BICKELHAUPT, C. SCHAUM, A. WEIDELENER, A. WICHMANN-SEIDEL, AND . 2003. Phosphorrückgewinnung. Korrespondenz Abwasser: Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall.
- PRADIER, C. M., F. RODRIGUES, P. MARCUS, M. V. LANDAU, M. L. KALIYA, A. GUTMAN, AND M. HERSKOWITZ. 2000. Supported Chromia Catalysts for Oxidation of Organic Compounds The State of Chromia Phase and Catalytic Performance. *Applied Catalysis B: Environmental* 27: 73-85.
- RANGELOVA, J. 2002. Abriebsverhalten von Feststoffpartikeln in Wirbelschichten, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, , Magdeburg.
- RAY, Y.-C., AND T.-S. JIANG. 1987. Particle Attrition Phenomena in a Fluidized Bed. *Powder Technology* 49: 193-206.

- RENTZ, O., S. NUNGE, M. LAFORSCH, AND T. HOLTSMANN. 1999. Technical Background Document for the Actualisation and Assessment of UN/ECE Protocols related to the Abatement of the Transboundary Transport of Volatile Organic Compounds from Stationary Sources Karlsruhe
- RICHARDS, R. 2006. Surface and nanomolecular catalysis. CRC Press.
- RICHARDSON, I. G., A. R. BROUGH, R. BRYDSON, G. W. GROVES, AND C. M. DOBSON. 1993. Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS. *Journal of the American Ceramic Society* 76: 2285–2288.
- RIEKERT, L., AND R. ULRICH. 1984. Herstellung poröser Katalysatorträger aus Aluminiumoxid durch Aufbaugranulation (Pelletieren). *Chemie Ingenieur Technik* 56: 149 - 149.
- ROTTER, H., M. V. LANDAU, M. CARRERA, D. GOLDFARB, AND M. HERSKOWITZ. 2004. High Surface Area Chromia Aerogel Efficient Catalyst and Catalyst Support for Ethylacetate Combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* 47: 111-126.
- SADEGHBEIGI, R. 2000. Fluid Catalytic Cracking Handbook.
- SAMAK, J. 2002. Lavage de gaz chargés en COV hydrophobes par une suspension de charbon actif dans l'eau, Universit de Pau et des Pays de L'adour.
- SATTERFIELD, C. N. 1970. Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. MIT Press, Cambridge, MA.
- SCHERZER, J. 1991. Designing FCC Catalysts with High-Silica Y Zeolites. *Applied Catalysis* 75: 1-32.
- SCHIAVELLO, M. 1997. Heterogeneous Photocatalysis. John Wiley & Sons, Chichester.
- SCHNEIDER, M., R. MARGESIN, AND F. SCHINNER. 1996. Praxis der biotechnologischen Abluftreinigung. Springer-Verlag
- SCHÖBER, G. 2005. Die chemischen Umsetzungen bei der Herstellung von Porenbeton: Aus Zement, Kalk, Gips und Quarzsand wird Porenbeton ZKG (*Zement Kalk Gips*) 58 63-70.
- SCHÜTH, F., K. S. W. SING, AND J. WEITKAMP. 2002. Handbook of Porous Solids. Wiley-VCH, Weinheim.
- SERP, P., R. FEURER, R. MORANCHO, AND P. KALCK. 1995. One-Step Preparation of Highly Dispersed Supported Rhodium Catalysts by Low-Temperature Organometallic Chemical-Vapor-Deposition. *Journal of Catalysis* 157: 294-300.
- SERPA DA CRUZ, R., J. MARTINS DE SOUZA E SILVA, U. ARNOLD, AND U. SCHUCHARDT. 2001. Catalytic Activity and Stability of a Chromium containing Silicate in Liquid Phase Cyclohexane Oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 171: 251–257.
- SHIBASAKI, Y., F. KANAMARU, AND M. KOIZUMI. 1973. The Conversion from  $\text{CrO}_2$  into Orthorhombic  $\text{CrOOH}$ . *Materials Research Bulletin* 8: 559-564.
- SHRIVASTAVA, O. P., AND F. P. GLASSER. 1986. Ion-Exchange Properties of 11-Å Tobermorite. *Reactivity of Solids* 2: 261-268.
- SHRIVASTAVA, O. P., AND S. KOMARNENI. 1994. Cesium Selectivity of (Al+Na)-Substituted Tobermorite. *Cement and Concrete Research* 24: 573-579.
- SHRIVASTAVA, O. P., AND R. SHRIVASTAVA. 2000. Cation Exchange Applications of Synthetic Tobermorite for the Immobilization and Solidification of Cesium and Strontium in Cement Matrix. *Bulletin of Materials Science* 23: 515-520.
- \_\_\_\_\_. 2001.  $\text{Sr}^{2+}$  Uptake and Leachability Study on Cured Aluminum-Substituted Tobermorite-OPC Admixtures. *Cement and Concrete Research* 31: 1251–1255.
- SHRIVASTAVA, O. P., S. KOMARNENI, AND E. BREVAL. 1991.  $\text{Mg}^{2+}$  Uptake by Synthetic Tobermorite and Xonotlite. *Cement and Concrete Research* 21: 83-90.
- SIAUCIUNAS, R. 2004a. The Sorption Properties of Tobermorite Modified with  $\text{Na}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  Ions. *Ceramics* 48: 76-82.

- SIAUCIUNAS, R., D. PALUBINSKAITĖ, AND R. IVANAUSKAS. 2002. Elimination of Heavy Metals from Water by Modified Tobermorite. *Environmental research, engineering and management*, 2002.No.3(21), P.61-66 3: 61-66.
- SIAUCIUNAS, R., E. RUPSYT, S. KITRYS, AND V. GALECKAS. 2004b. Influence of Tobermorite Texture and Specific Surface Area on CO<sub>2</sub> Chemisorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 244: 197–204.
- SILVA, H. S., N. D. MARTÍNEZ, A. C. DEIANA, AND J. E. GONZÁLEZ. 2005. Catalytic Oxidation of Methylene Blue in Aqueous Solutions. 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.
- SINHA, A. K., AND K. SUZUKI. 2006. Novel Mesoporous Chromium Oxide for VOCs Elimination. *Applied Catalysis B: Environmental* xxx (2006) xxx–xxx.
- SPIVEY, J. J. 1987. Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26: 2165-2180.
- SRINIVASAN, S. K., AND S. GANGULY. 1991. FT-IR Spectroscopic Studies of Metal Nitrates Supported on a Modified Montmorillonite Clay. *Catalysis Letters* 10: 279-288.
- TAMM, U. 2002. Beseitigung von organischen Schadstoffen in Abgasen durch Oxidation mit Ozon, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- TRGS-900. Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsgrenzwerte (TRGS 900)
- TSUJI, M., AND S. KOMARNENI. 1989. Alkali Metal Ion Exchange Selectivity of Al-Substituted Tobermorite. *Journal of Material Research* 4: 698–703.
- TSUJI, M., S. KOMARNENI, AND P. MALLA. 1991. Substituted Tobermorites: 27Al and 29Si MASNMR, Cation Exchange, and Water Sorption Studies. *Journal of the American Ceramic Society* 74: 274-276.
- ULERICH, N. H., W. G. VAUX, R. A. NEWBY, AND D. L. KEAIRNS. 1980. Experimental/Engineering Support for Environmental Protection Agencies Fluidized-Bed Combustion (FBC) Program: Final Report. Volume I. Sulfur Oxide Control. Final Report Dec 75-Dec 78, Pages: 246.
- UMWELTBUNDESAMT. 2005. Berlin.
- UNECE/EMEP. 2000. Analysis of UNECE/EMEP Emissions Data, MSC-W Status Report 2000. European Monitoring and Evaluation Programme/Meteorological Synthesising Centre-West, Oslo.
- VAHLAS, C., B. CAUSSAT, P. SERP, AND G. N. ANGELOPOULOS. 2006. Principles and Applications of CVD Powder Technology. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 53: 1-72.
- VDI. 3477. (ED.): VDI-Richtlinie. Biologische Abluftreinigung, Biofilter.
- VERSCHUEREN, K. 1983. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, New York.
- VIoux, A. 1997. Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides. *Chemistry of Materials* 9: 2292 - 2299.
- VORONIN, E. F., E. M. PAKHLOV, AND A. A. CHUIKO. 1995. Chemisorption and hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> on the surface of pyrogenic silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 101: 123-127.
- WALK-LAUFFER, B. 2002. Untersuchung des Einflusses von Sulfaten auf das System CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O mittels Wärmeflusskalorimetrie und in-situ Neutronenbeugung unter hydrothermalen Bedingungen, Universität Siegen.
- WANG, C., AND J. M. SMITH. 1983. Tortuosity Factors for Diffusion in Catalyst Pellets. *AIChE J. (Journal of the American Institute of Chemical Engineers)* 29: Pages: 132-136.
- WANG, J. B., AND M.-S. CHOU. 2000. Kinetics of Catalytic Oxidation of Benzene, n-Hexane, and Emission Gas from a Refinery Oil/Water Separator over a Chromium Oxide Catalyst. *Journal of Air & Waste Management* 50: 227-233.

- WANG, Z., L. MAO, AND J. LIN. 2006. Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanocrystallites by hydrolyzing with Gaseous Water and their Photocatalytic Activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 177: 261-268.
- WANG, Z., Q. LIU, J. YU, T. WU, AND G. WANG. 2003. Surface Structure and Catalytic Behavior of Silica-Supported Copper Catalysts Prepared by Impregnation and sol-gel Methods. *Applied Catalysis A: General* 239: 87-94.
- WATSON, S., D. BEYDOUN, J. SCOTT, AND R. AMAL. 2004. Preparation of Nanosized Crystalline TiO<sub>2</sub> Particles at low Temperature for Photocatalysis *Journal of Nanoparticle Research* 6: 193-207.
- WEBER, H. 1991. Das Porenbetonhandbuch. Bauverlag GmbH, Wiesbaden.
- WEBER, H., AND H. HULLMANN. 2002. Porenbetonhandbuch 5. Auflage. Bauverlag Wiesbaden.
- WERTHER, J., AND W. XI. 1993. Jet Attrition of Catalyst Particles in Gas Fluidized Beds. *Powder Technology* 76: 39-46.
- WERTHER, J., AND J. REPPENHAGEN. 2004. Catalyst Attrition in Fluidized-Bed Systems. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 45: 2001 - 2010.
- WIEKER, W. 1968. Chemische Untersuchungen von Silicaten. XXXIV. Silicatanionenstruktur des 14 Å-Tobermorits von Crestmore und seiner Entwässerungsprodukte. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 360: 307-316.
- WINDSPERGER, A. 1991. Reinigung lösungsmittelhaltiger Abluft mit Biofiltern, Teil 2: Modellrechnung zur Bestimmung des Abbauverhaltens. *Staub – Reinhaltung der Luft* 51.
- WINNACKER, K., AND L. KÜCHLER. 2004. Chemische Technik und Prozesse, Weinheim.
- WINNEKE, G. B., H. W.; KOTALIK, J.; KABAT, A. 1988. Vergleichende olfaktometrische Untersuchungen zu Formaldehyd und Schwefelwasserstoff. *Staub-Reinhaltung der Luft* 48: 319-324.
- WUEBBLES, D. J., AND J. S. TAMAREISIS. 1993. The Role of Methane in the Global Environment. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- YANAGISAWA, K., AND J. OVENSTONE. 1999. Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *Journal of Physical Chemistry B* 103: 7781-7787.
- YANG, Y., X. XU, AND K. SUN. 2006. A Highly Efficient Copper Supported Catalyst for Catalytic Combustion of Ethyl Acetate *Catalysis Communications* in press.
- ZERNIKOW. 1877. In DRP [ed.].
- ZHANG, Q.-H., L. GAO, AND J.-K. GUO. 1999. Preparation and Characterization of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders from Aqueous TiCl<sub>4</sub> Solution. *NanoStructured Materials* 11: 1293-1300.
- ZHANG, Q., L. GAO, AND H. XIE. 2003. Analysis of the Structure of Titanium Tetrachloride derived Precipitates. *Materials Science and Engineering A343* 22-27.
- ZHAO, X., AND X. WANG. 2007. Synthesis, characterization and catalytic application of Cr-SBA-1 mesoporous molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 261: 225-231.
- ZHU, C., L. WANG, L. KONG, X. YANG, L. WANG, S. ZHENG, F. CHEN, F. MAIZHI, AND H. ZONG. 2000. Photocatalytic Degradation of AZO Dyes by Supported TiO<sub>2</sub> + UV in Aqueous Solution. *Chemosphere* 41: 303-309.
- ZUHAIRI, A. A., A. B. M. ZAILANI, AND B. SUBHASH. 2005. Performance of H-ZSM-5-supported bimetallic catalysts for the combustion of polluting volatile organic compounds in air *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 80: 1016-1025.