

Forschung, Wissenschaft

Reaktionen von Luftverunreinigungen im Bereich kleiner Konzentrationen – Bedeutung für Natur und Technik*

K. Kirchner

Dechema-Institut

Theodor-Heuss-Allee 25, D-6000 Frankfurt a. M.

Herrn Prof. Dr. H.-G. Franck zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

Abstract

Reactions of pollutants that are present in the atmosphere in low concentrations are able to cause changes in the atmosphere especially over industrial regions. Attempts were made to evaluate the effects of these reactions with mathematical models, e.g. on the ozone belt which surrounds the earth. It is elucidated that the results of predictions based on such model calculations are very much influenced by the boundary conditions which are allowed and by the model reactions which were considered. In particular this concerns changes in the ozone belt caused by halogenated hydrocarbons and by catalytic effects of NO_x .

A problem is still the elimination of pollutants that are present in waste gases only in the ppm-range because it is necessary to adapt every plant to its special problems. The limiting factors for the use of thermal combustion, catalytic gas cleaning, sorption and gas scrubbing are presented.

Kinetic investigations of the reactions of $\text{O}(^3\text{P})$ -atoms and OH-radicals with C_2HCl_3 and C_2Cl_4 were presented as an example for the reactions and the degradation of chemicals in the atmosphere. A significant result is that the degradation of C_2Cl_4 should ensue predominantly by OH-radicals. Specified are the reaction channels and also the intermediate and final products which have been found.

The field of waste gas cleaning, especially waste gases which contain pollutants in the ppm-range, is represented by a new cleaning process. This process is working with bacteria suspensions as absorbent. Investigations concerning the reaction kinetics and process engineering fundamentals for absorption and biological degradation of propanal by bacteria cells of *Pseudomonas fluorescens* are described. For the design of such biological waste gas cleaning plants some instructions were derived from the measurement results.

1. Einleitung

Die Lösung vieler Luftverunreinigungsprobleme erfordert die Kenntnis chemischer Reaktionen, die in der verunreinigten Luft ablaufen. Ein Grenzfall sind Reaktionssysteme, bei denen eine Gruppe der Reaktionspartner, nämlich die Luftverunreinigungen, in sehr geringer Konzentration vorliegt, während eine zweite Gruppe, die vor allem die natürlichen Bestandteile der Luft umfasst, hohe Konzentrationen aufweist. Im folgenden wird über drei derartige Gebiete berichtet und vor allem die Bedeutung kinetischer Messungen aufgezeigt:

- Reaktionen in der verunreinigten unteren Atmosphäre, Troposphäre.
- Ozonreduktion in der Stratosphäre durch die katalytische Wirkung von Stickoxiden und Fluorkohlenwasserstoffen.
- Abscheidung von Schadstoffen aus Abgasen im ppm-Bereich, z. B. zur Geruchsabeseitigung.

Anschließend werden zwei spezielle Beispiele für kinetische Untersuchungen im ppm-Bereich gebracht.

- Kinetik der Reaktionen von $\text{O}(^3\text{P})$ -Atomen und OH-Radikalen mit Tetrachloräthylen und
- Absorption und Oxidation von Schadstoffen durch Bakteriensuspensionen.

2. Reaktionen in der verunreinigten unteren Atmosphäre, Troposphäre

Die meisten homogenen chemischen Reaktionen in der Atmosphäre [1–4] gehen letztlich auf einen photochemischen Primärschritt zurück, werden also durch Sonnenlicht ausgelöst. Das die untere Atmosphäre erreichende Sonnenlicht hat Wellenlängen zwischen 800 und 330 nm, so dass als Absorber im wesentlichen die Luftver-

* Eingang des Manuskriptes bei der Redaktion: 28. September 1982. Nach einem Vortrag gehalten am 12. Januar 1982 an der ETH Zürich.

unreinigungen in Frage kommen. Da diese im allgemeinen in sehr geringer Konzentration vorliegen, müssen sie starke Absorber sein. Das bekannteste Beispiel ist NO_2 . Als weitere Absorber kommen O_3 , SO_2 , Aldehyde, Ketone, Peroxide u. a. Verbindungen in Frage. In photochemischen Primärprozessen werden zunächst zwei sehr reaktionsfähige Spezies gebildet, nämlich $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome, vor allem aus NO_2 und O_3 sowie Radikale beispielsweise aus Peroxiden. Die $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome reagieren im wesentlichen mit Sauerstoff, da dieser in sehr hoher Konzentration vorliegt, unter Bildung von Ozon, einer ebenfalls sehr reaktionsfähigen Substanz (O_3 diffundiert auch aus der Stratosphäre in die Troposphäre). Ferner werden HO_2 - und OH -Radikale sowie $\text{O}(^1\text{D})$ - und H -Atome gebildet.

Tabelle 1: Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}(^1\text{D})$, O_3 , H , HO_2 und OH in der unteren Atmosphäre [2]

NO_2	+ $h\nu$	$\rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$
$\text{O}(^3\text{P})$	+ $\text{O}_2 + \text{M}$	$\rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$
O_3	+ $h\nu$	$\rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$
$\text{O}(^1\text{D})$	+ H_2O	$\rightarrow 2 \text{OH}$
HONO	+ $h\nu$	$\rightarrow \text{OH} + \text{NO}$
HO_2	+ NO	$\rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$
CH_2O	+ $h\nu$	$\rightarrow \text{CHO} + \text{H}$
OH	+ CO	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$

Tabelle 1 zeigt wesentliche Reaktionen, die zur Bildung der erwähnten Radikale führen. Diese Spezies vermögen mit anorganischen und organischen Luftverunreinigungen, wie Alkanen, Olefinen, aromatischen Verbindungen, SO_2 und NO_x zu reagieren. Diese Luftverunreinigungen stammen vor allem aus Heizungsanlagen, Kraftfahrzeugen, Industriebetrieben. Tabelle 2 gibt eine Bestandsaufnahme [5].

Tabelle 2: Emissionsentwicklung in der BRD, (Mio. Jahrestonnen). Quelle: Bundesdrucksache 8/2006/

	1965	1970	1975	Prognose 1980/81
Staub	2,16	1,06	0,56	0,47
SO_2	4,05	4,27	3,63	4,11
CO (KFZ)	-	5,4	6,0	5,4 (1982)
NO_x	1,34	1,62	1,84	2,3
org. Verb.	1,46	1,84	1,81	1,8

Kinetische Untersuchungen können Aufschluss geben, ob und welche Reaktionen unter den Bedingungen der Troposphäre ablaufen und welche Produkte gebildet werden.

Einige wesentliche Reaktionssysteme, nämlich die Reaktionen von Ozon und OH -Radikalen mit organischen Verbindungen seien kurz erläutert; zunächst die Reaktionen des Ozons, die oftmals dem Zeitgesetz

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_{\text{O}_3} [\text{P}] [\text{O}_3]^{1,1} \quad (1)$$

P = Reaktionspartner

¹⁾ Konzentration in mol/l

entsprechen.

Tabelle 3 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Ozon mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die in der belasteten Stadtluft vorkommen.

Tabelle 3: Geschwindigkeitskonstanten k einiger Reaktionen des Ozons bei Raumtemperatur [1]

Verbindung	$k \times 10^{-3} / 1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Äthylen	$0,93 \pm 0,09$
Propylen	$7,5 \pm 0,6$
Isobuten	8,2
trans-2-Buten	165 ± 14
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_3$	296 ± 10
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	906 ± 48
Toluol	$7,2 \times 10^{-3}$
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	52×10^{-3}
CH_3CHO	20×10^{-3}
CH_4	$\leq 0,72 \times 10^{-3}$
CO	$\leq 0,6 \times 10^{-3}$
NO	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^4$
NO_2	19 ± 3

Gleichung (1) erlaubt die sogenannte Halbwertzeit zu berechnen. Sie gibt an, welche Zeit verstreicht, bis die Hälfte der Substanz abgebaut ist, vgl. hierzu [2]. In Verbindung mit typischen Schadstoffkonzentrationen ergibt sich aus den Daten der Tabelle 3, dass die einzigen wesentlichen O_3 -Verbraucher die Reaktionen mit Olefinen, NO und (in geringem Masse) NO_2 sind. Abb. 1 zeigt den Reaktionsablauf für die Reaktion von Ozon mit Olefinen, [1], vgl. dazu auch [6] und [7].

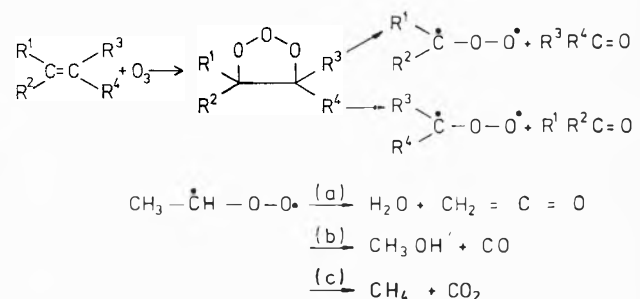


Abb. 1: Schema der Reaktion von Ozon mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen.

Ein weiteres wesentliches Reaktionssystem sind die Reaktionen von OH -Radikalen; auch sie folgen oftmals einem Zeitgesetz 2. Ordnung.

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}} [\text{OH}] \cdot [\text{P}] \quad (2)$$

Tabelle 4: k -Werte für Reaktionen des OH-Radikals bei 300 K

Reaktion		$k/1 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$P_{\text{ges}}/\text{mbar}$	Literatur
OH + CO	→ Prod.	$1,7 \times 10^8$	1000 (Luft)	[8]
OH + O ₃	→ HO ₂ + O ₂	4×10^7		[8]
OH + NO (+M)	→ HONO (+M) ¹	$(6-12) \times 10^9$		[1]
OH + NO ₂ (+M)	→ HNO ₃ (+M) ¹	$7,2 \times 10^9$		[1]
OH + CH ₄	→ HO ₂ + CH ₃	$4,8 \times 10^6$		[8]
OH + HCHO	→ H ₂ O + H CO	$6,6 \times 10^9$		[8]
	→ H ₂ O + H + CO			
OH + CH ₃ CH = CH ₂	→ Prod. ²	$8,7 \times 10^9$		[1]
OH + CH ₃ CH = CHCH ₃	→ Prod. ²	$4,5 \times 10^{10}$		[1]
OH + (CH ₃) ₂ C = C(CH ₃) ₃	→ Prod. ²	$9,9 \times 10^{10}$		[1]
OH + Xylol	→ Prod. ²	$1,1 \times 10^{10}$		[1]

¹ k -Werte auf Hochdruckbereich extrapoliert

² vgl. dazu Kapitel 5 sowie [1, 38]

Tabelle 4 zeigt die Geschwindigkeitswerte für die Reaktionen von OH-Radikalen mit Schadstoffen [8]. Bei typischen in der Stadtluft vorliegenden Schadstoffkonzentrationen wird der überwiegende Teil der Luftverunreinigungen mit OH-Radikalen reagieren. Das bedeutet, dass sehr viele Luftverunreinigungen, die in die Atmosphäre gelangen, durch OH-Radikale abgebaut werden. Im Bundesimmissionsschutzgesetz, Chemikaliengesetz, ist deshalb die Abbaubarkeit von Verbindungen durch OH-Radikale in der Gasphase als Testreaktion vorgeschlagen worden. Auf den Reaktionsablauf der Reaktionen von OH-Radikalen mit Olefinen wird in Kapitel 5 noch näher eingegangen.

Wagner und Zellner [2] berichteten kürzlich über die Reaktionen und Abbauege von SO₂, NO_x und Alkanen in der unteren Atmosphäre.

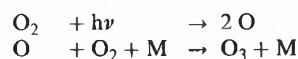
Weiter können katalytische Reaktionen an Staubteilchen geeigneter Zusammensetzung in der Atmosphäre ablaufen. Auch an Böden sollen Umsetzungen erfolgen. Wie weit derartige heterogene Reaktionen auch in Verbindung mit photochemischen Prozessen für den Chemikalienabbau eine Rolle spielen, ist Inhalt eines Forschungsvorhabens, das zur Zeit von Korte [9] untersucht wird (GSF-Test) vgl. auch Stöwer [9]. Auch ein O₃-Abbau an der Erdoberfläche wird diskutiert [10].

3. Ozonreduktion in der Stratosphäre durch die katalytische Wirkung von Stickoxiden und Fluorkohlenwasserstoffen [8, 11–15]

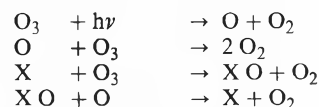
Oberhalb der Troposphäre befindet sich die sogenannte Stratosphäre. Sie beginnt je nach geographischer Breite in einer Höhe von 10 bis 16 km und reicht bis ca. 50 km Höhe. In der Stratosphäre befindet sich der Ozongürtel, der infolge der starken Absorption des Ozons im Bereich von $\lambda \approx 200-300 \text{ nm}$ die Erde vor der harten UV-Strahlung abschirmt. In der Stratosphäre liegen von Natur aus neben Ozon eine Reihe von Verbindungen, wie beispielsweise N₂O, H₂O, CH₄, H₂, O₂ vor, die chemische Reaktionen eingehen können. Man nimmt etwa 130 Reaktionen an; eine eingehende Schilderung der komplexen Reak-

tionssysteme würde hier zu weit führen. Nur einige für die Technik bedeutsame Überlegungen seien gestattet.

Einen Weg, auf dem Ozon gebildet wird, ergeben die Reaktionen



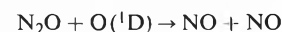
Der Ozonabbau kann wie folgt ablaufen:



Dabei ist X = H, OH, Cl oder NO, wobei das NO die grösste Rolle spielt. NO_x und die anderen Spezies bzw. die Verbindungen, aus denen sie gebildet werden, sind schon von Natur aus in der Stratosphäre vorhanden. Entsprechend den Geschwindigkeiten der ablaufenden Teilreaktionen stellt sich unter Einfluss des Sonnenlichts eine bestimmte Ozonkonzentration ein.

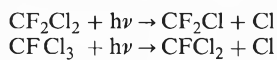
Erhöht man die Konzentration von X, so wird sich die stationäre O₃-Konzentration verändern, d. h. meistens abnehmen.

Ein Beispiel wäre die Erhöhung des NO_x-Gehaltes durch Überschallflugzeuge [11]. Die Hauptquelle für NO_x in der Stratosphäre ist N₂O:



Junge [3] diskutiert deshalb die Frage, ob aus Düngemitteln im Boden bakteriell gebildetes N₂O den natürlichen N₂O-Kreislauf und damit die stratosphärische Ozonschicht beeinflussen kann. Forschungsvorhaben z. B. [16] befassen sich ebenfalls mit dieser Fragestellung. Zur Zeit scheinen Feuerungen die stärkste antropogene Quelle für N₂O zu sein, die jedoch klein gegenüber den natürlichen ist [17].

Nach Überlegungen von Rowland [15] gelangen Frigene, die als Treibmittel in Sprühdosen oder als Kühlmittel in Kälteanlagen verwendet werden, in die obere Atmosphäre, wo ab 10 km Höhe durch Lichtabsorption im Bereich 190 bis 220 nm eine Photodissoziation eintritt:



Die entstehenden Cl-Atome vermögen in der Höhe des Ozongürtels in der geschilderten Weise mit O_3 zu reagieren. Frigene könnten also eine Verringerung der Ozonkonzentration bewirken.

Verschiedene Autoren (vgl. *Ehhalt* [13]) versuchen die längerfristige Änderung der O_3 -Konzentration in der Stratosphäre zu berechnen. Allerdings sind derartige Berechnungen für Troposphäre und Stratosphäre heute noch schwierig und oftmals mit gewissen Unsicherheiten behaftet. Hierfür seien vier Gründe genannt [1]

1. Die Zahl der möglichen Reaktionen vor allem in der verunreinigten Troposphäre ist sehr gross, da die Zahl der Luftverunreinigungen im allgemeinen sehr gross ist. Nicht alle Reaktionen sind bekannt.
2. Kinetische Daten sind oftmals nicht bekannt oder nicht genau genug bestimmt. Man ist auf Schätzungen oder Analogien angewiesen (zur Problematik [18]).
3. Reaktionsprodukte, Endprodukte oder Zwischenprodukte sind vielfach nicht in der Literatur beschrieben.
4. Langwierige Transportprozesse in der Atmosphäre [19].

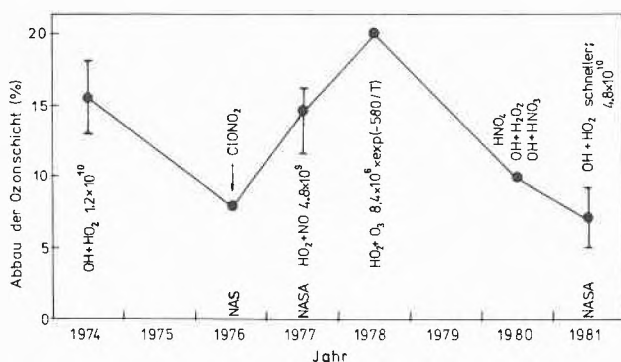


Abb. 2: Änderung des berechneten O_3 -Abbaus während der letzten Jahre. Es sind nur solche Reaktionen bzw. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($1 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) angegeben, deren Einführung zu bedeutenden Sprüngen in der Voraussage geführt haben.

Abb. 2 zeigt, wie wesentlich sich das Hinzufügen der angegebenen Reaktionen bei der Modellierung der Ozonabnahme in der Stratosphäre auswirkt. Die Berechnungen der Ozonkonzentration gelten etwa für das Jahr 2100 [13].

Für neuere Vorstellungen zur Modellbildung, insbesondere über Randbedingungen, vgl. VDI-Nachrichten 1982.

4. Abscheidung von Schadstoffen aus Abgasen im ppm-Bereich [20–25]

Ein drittes Beispiel für Reaktionen im ppm-Bereich ist die Abscheidung geringer Schadstoffmengen aus Abgasen durch chemische Reaktionen. Schadstoffe sind Ge-

Tabelle 5: Reizschwellenwerte (Auswahl) [26]

	Reizschwellen- konzentration in Luft (g/l)	Anzahl der wahr- nehmbaren Moleküle in 1 l Luft
Äthylmercaptan	$4,5 \times 10^{-14}$	$2,67 \times 10^8$
Skatol	$3,5 \times 10^{-13}$	$7,26 \times 10^7$
Vanillin	$5,0 \times 10^{-12}$	$3,29 \times 10^9$
Naphthalin	$4,0 \times 10^{-9}$	$3,12 \times 10^{12}$
Phenol	$1,2 \times 10^{-9}$	$1,27 \times 10^{12}$
Buttersäure	$8,8 \times 10^{-13}$	10^9

ruchsstoffe oder gefährliche Arbeitsstoffe. Tabelle 5 enthält einige wesentliche Verbindungen und ihre Geruchsschwellenwerte [26]. Die niedrigen Geruchsschwellen- oder MAK-Werte bedeuten, dass Abgase, die nur einige oder einige 10 ppm eines Schadstoffs beinhalten, noch gereinigt werden müssen, bevor sie in die freie Atmosphäre entlassen werden. Der Verdünnungseffekt reicht nicht allein aus, um in der Immission die Geruchsschwelle zu unterschreiten. Bei der Reinigung wäre es wünschenswert, möglichst nur die Komponenten zu entfernen, die belästigend wirken, um den Verbrauch von Adsorbentien, Waschmitteln oder anderen Chemikalien so gering wie möglich zu halten. Ferner ist zu prüfen, ob der Anfall von Abgas, das geringe Mengen Schadstoff enthält, durch geeignete bauliche oder verfahrenstechnische Massnahmen überhaupt vermieden werden kann.

Als wesentliche Verfahren zur Geruchsbeseitigung werden vorgeschlagen:

1. Thermische Verbrennung, Abfackeln, 2. katalytische Gasreinigung, 3. Sorption, 4. Gaswäsche [23].

Seit einiger Zeit werden auch biologische Wäscher und biologische Filter eingesetzt [27, 28].

Krill [29] nimmt aufgrund eines VDI-Kolloquiums [30] über Geruchsbeseitigung eine Bewertung der Verfahren vor. Die klassischen Verfahren, [1–4], konnten nach entsprechender Modifikation, Konstruktion, auch für die Beseitigung von Gerüchen eingesetzt werden. Die thermische Verbrennung hat einen sehr breiten Anwendungsbereich. Gegebenenfalls sind Oxidationsprodukte wie HCl, HF u. a. mit geeigneten Wäschern zu entfernen. Allerdings sollte der Energieinhalt der Abgase hinreichend gross sein, um den Brennstoffverbrauch zu reduzieren, was bei Abgasen, die nur geringe Mengen eines Geruchsstoffes enthalten, nicht der Fall ist. Katalytische Verfahren arbeiten bei tieferen Arbeitstemperaturen, können aber nur für die Reinigung von Abgasen bekannter Zusammensetzung eingesetzt werden, da insbesondere Edelmetallkatalysatoren gegen Katalysatorgifte wie Phosphor-, Schwefel-, Arsen- oder Bleiverbindungen empfindlich sind [31]. Die Adsorption findet breite Anwendung. Als Adsorbentien kommen vor allem präparierte A-Kohlen in Frage. Auch das Verfahren der Adsorption kann für die Abgasreinigung in Verbindung mit

Neutralisations- und Oxidationsreaktionen eingesetzt werden. Oxidationsmittel sind z. B. H₂O₂, Ozon, Cl₂, in speziellen Fällen KMnO₄ [21]. Vermieden werden muss, dass aus einem Abluft- ein Abwasserproblem wird. Sofern wertvollere Verbindungen in höherer Konzentration vorliegen, kann auch versucht werden, diese wieder zu gewinnen.

Über den Einsatz von Bakteriensuspensionen als Absorptionsmittel wird in Kapitel 6 berichtet.

Problematisch ist immer noch die Bewertung geruchsbedeutsamer Abluft. Das in der Praxis am meisten verwendete und empfohlene Verfahren, ist die Olfaktometrie [21, 30].

5. Kinetik der Reaktionen von O(³P)-Atomen und OH-Radikalen [32, 33] mit Tetrachloräthylen

Oxidationsreaktionen gasförmiger Kohlenwasserstoffe spielen wie erwähnt in der unteren und oberen Atmosphäre eine wesentliche Rolle. Hierzu zählen auch die Reaktionen von Tri- und Tetrachloräthylen mit O(³P)-Atomen und OH-Radikalen. Tri- und Tetrachloräthylen sind wichtige Lösungsmittel für Reinigungsbetriebe, darüberhinaus sind sie auch für andere technische Prozesse bedeutsam. Sie können somit in die Atmosphäre gelangen. Kinetische Untersuchungen können Aufschluss geben, ob und wie schnell Tetrachloräthylen in der Atmosphäre abgebaut wird und welche Produkte gebildet werden. Da die Reaktionen von OH-Radikalen und O-Atomen mit organischen Verbindungen wichtige Teilschritte von Verbrennungsreaktionen darstellen, sollten die Ergebnisse auch für die thermische Verbrennung bedeutsam sein.

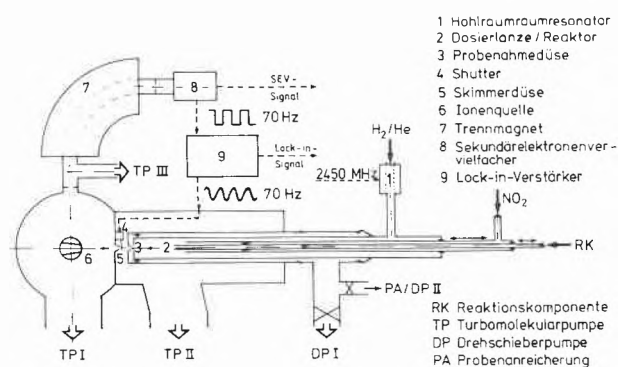
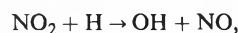


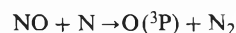
Abb. 3: Schema der Versuchsanlage.

Die Kinetik der Reaktionen von OH-Radikalen und O-Atomen kann im Strömungsrohr bei geringeren Drücken untersucht werden. Eine entsprechende Versuchseinrichtung ist in Abb.3 dargestellt. Sie besteht neben dem erwähnten Strömungsrohr aus einem Überschallmolekularstrahlensystem zur Probenahme, einem hochauflösenden Massenspektrometer als Analysator der Anfangs-, End- und Zwischenprodukte und den Dosiereinrichtungen für Gase (nicht eingezeichnet). Die Nachweis-

empfindlichkeit unserer Anordnung betrug $\gamma = 10^{-8}$ bzw. 0,01 ppm, das Auflösungsvermögen max. 10000 (10% Tal-Definition). Mittels eines Shutters in Verbindung mit einem Lock-in-Verstärker oder einer Ionenzähl-einrichtung [14] konnte vor allem zwischen Molekülen, die aus dem Untergrund und aus dem Reaktor kamen, unterschieden werden [34]. Die OH-Radikale werden in der Reaktion



die O-Atome in der Reaktion



erzeugt. Vorteil der Anordnung ist, dass auch instabile Zwischenprodukte analysiert werden können. Nachteil ist, dass bei geringen Drücken gearbeitet werden muss und die Ergebnisse nicht ohne weiteres auf Normaldruck extrapoliert werden können.

In der verunreinigten Atmosphäre ist $[\text{C}_2\text{Cl}_4] \gg [\text{R}^\cdot]$ ($\text{R}^\cdot = \text{O}, \text{OH}$).

Die zeitliche Abnahme der O-Atom- und OH-Radikal-Konzentrationen entspricht unter diesen Bedingungen Gleichung (2).

Tabelle 6 zeigt A-Faktoren und Aktivierungsenergien

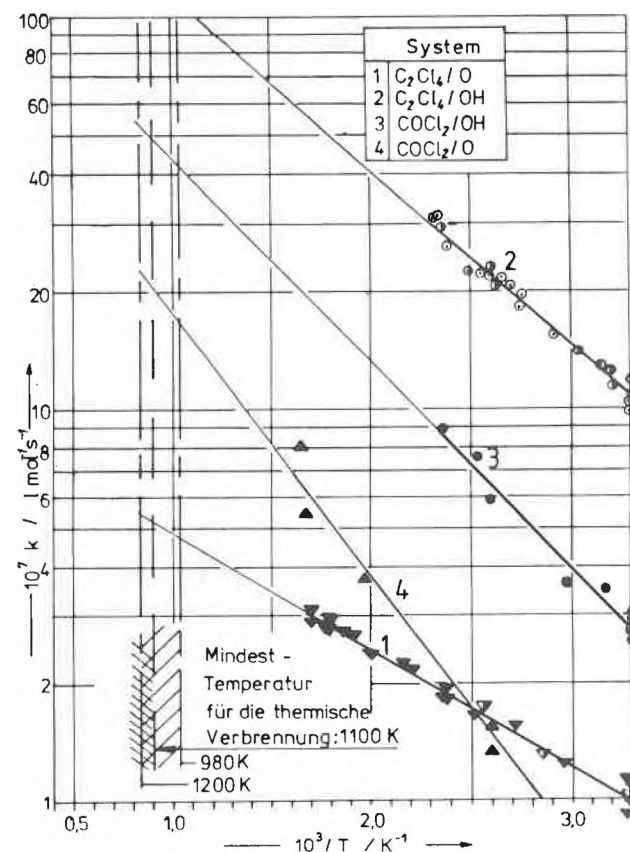


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit einiger ausgewählter Reaktionen (Extrapolation der k-Werte in den Temperaturbereich der thermischen Nachverbrennung).

Tabelle 6: Reaktionen von O-Atomen und OH-Radikalen mit C₂Cl₄, C₂HCl₃, C₂H₄, COCl₂/32/

Reaktion	$k \times 10^{-6}/1 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (T = 305 K)	$A \times 10^{-8}/1 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	E/kJ mol ⁻¹	p/mbar	τ/d
OH + C ₂ Cl ₄	108 eigener Wert	33,3	8,6	0,5–5	14,5
	93 <i>Watson</i>	64	10,77		
	102 <i>Kaufman</i>	56	9,97		
	102 <i>Howard</i>				
OH + C ₂ HCl ₃	1270 eigener Wert [14]			0,09–9	1,25
	1430 <i>Kaufman</i>			2	
	1200 <i>Howard</i>			2,5–7,5	
OH + C ₂ H ₄	1000 <i>Wagner</i>			2,5–9	
OH + COCl ₂	28,5 eigener Wert	15	10,0	4	
O + C ₂ Cl ₄	9,5 eigener Wert	1,01	5,85	1,1	59
O + COCl ₂	5,5 eigener Wert	7,4	12,4	0,5–5	4964
O + C ₂ H ₄	520 <i>Herron</i>			1,1	
	313 <i>Niki</i>			1,3–3	

der untersuchten Reaktionssysteme. Ein Einfluss des Gesamtdruckes konnte beim C₂Cl₄ im untersuchten Druckbereich nicht festgestellt werden. Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten bei 305 K (Tabelle 6), so sieht man, dass die OH-Radikale etwa 10 mal schneller mit Tetrachloräthylen reagieren als O-Atome. O-Atome und OH-Radikale reagieren, wie Tabelle 6 weiter zeigt, wesentlich schneller mit Äthylen als mit Tetrachloräthylen. Ferner enthält die Tabelle die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Phosgen mit O-Atomen und OH-Radikalen. Diese Reaktion wurde untersucht, da, wie später gezeigt wird, Phosgen ein Abbauprodukt der chlorierten Äthylene ist. Die letzte Spalte enthält die Halbwertszeiten, die mit einer mittleren OH-Radikalkonzentration von $3 \cdot 10^6$ Radikale/cm³ und einer O-Atomkonzentration von 10^5 Atome/cm³ in der Troposphäre [1, 2] berechnet wurden. Hiernach sollten Tetrachloräthylen und Trichloräthylen vor allen Dingen durch OH-Radikale in der unteren Atmosphäre abgebaut werden. Die Halbwertszeit des Phosgenabbaus durch OH-Radikale beträgt 59 Tage. Demgegenüber ist nach Reichold [35] die Halbwertszeit des Phosgenabbaus in der unteren Troposphäre (Bodennähe) in der Größenordnung von Minuten.

Abb. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen. Bei 900 K ist der k -Wert der OH/C₂Cl₄-Reaktion etwa 3 mal grösser als der der OH/COCl₂-Reaktion. Nimmt man an, dass der Abbau des Tetrachloräthylen durch OH-Radikale erfolgt, so wird bei einer Verweilzeit von 2 s und einem Umsatz von 90% Tetrachloräthylen sicher nicht alles gebildete Phosgen umgesetzt, ein Ergebnis, das auch von *Meier zu Köcker* [36] bei der thermischen Nachverbrennung experimentell gefunden wurde. Um einen hinreichenden Phosgenabbau zu gewährleisten, sind also genügend hohe Temperaturen zu wählen.

Die entstehenden Produkte konnten massenspektrometrisch mittels Isotopen-Messungen, direktem oder indirektem Massenvergleich bei hochauflösender Massenspektrometereinstellung, Auftrittspotentialmessungen

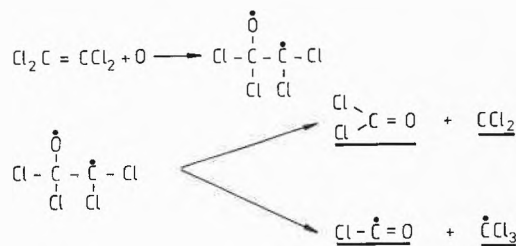


Abb. 5: Hauptreaktionskanäle der Reaktion von O-Atomen mit Tetrachloräthylen.

sowie durch Spektrenvergleich identifiziert werden. Darüberhinaus wurde eine gaschromatographische Analyse durchgeführt.

Bei $[O] \ll [C_2Cl_4]$ ergaben sich die in Abb. 5 unterstrichenen Produkte (bzw. Ionenpeaks). Weitere Produktionen sind CO, C₂Cl₅, Cl₂ und CO₂. Die Primärschritte der Reaktion von O-Atomen mit Tetrachloräthylen können analog der O/Äthylen-Reaktion, wie sie *Cvetanovic* [37] u. a. [38] vorschlug, formuliert werden, da die entsprechenden Produkte gefunden wurden.

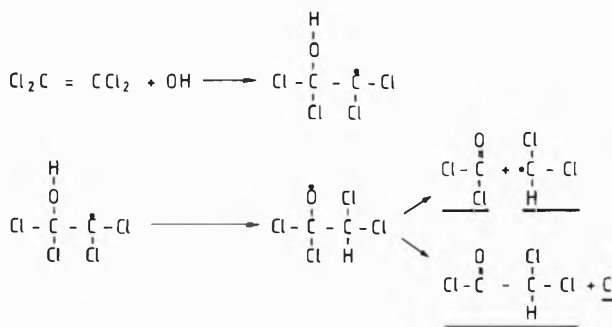


Abb. 6: Hauptreaktionskanäle der Reaktion von OH-Radikalen mit Tetrachloräthylen.

Auch der Mechanismus der OH/C₂Cl₄-Reaktion scheint analog der OH-Äthylenreaktion abzulaufen. Abb. 6 zeigt wesentliche Reaktionskanäle.

Da in der Atmosphäre und im Abgas Sauerstoff vorhan-

den ist, sollte dessen Einfluss zumindest abgeschätzt werden. Zugabe von Sauerstoff zu dem Reaktionssystem O/Tetrachloräthylen brachte Änderungen der Produktpeaks bzw. Ionenpeaks im Massenspektrum mit sich. CCl_3 , C_2Cl_5 und COCl^+ können wahrscheinlich mit Sauerstoff reagieren, wie *Heicklen* [39] zeigte. Weitere Messungen werden notwendig sein, um Aussagen über den Reaktionsablauf zu erhalten.

6. Absorption und Oxidation von Schadstoffen mittels Bakteriensuspensionen [40, 41]

Als spezielles Beispiel für die Abscheidung von Schadstoffen aus Abgasen, die im ppm-Bereich vorliegen, sei die oxidierende Gaswäsche mittels Bakteriensuspensionen gewählt. Biologische Wäscher werden seit einigen Jahren in der Industrie zur Reinigung von Giessereiabgasen mit Erfolg eingesetzt [27, 42, 43]. Als Waschflüssigkeiten dienen Bakteriensuspensionen, die aus Kläranlagen stammen und adaptiert werden. Die Dimensionierung der Wäscher erfolgt meist aufgrund von Versuchen, die vor Ort mit Pilotanlagen vorgenommen werden. Es schien deshalb von Interesse, die reaktions- und verfahrenstechnischen Grundlagen des Verfahrens zu untersuchen.

Modellsysteme, Reaktionskinetik

Die biologische Oxidation von Propionaldehyd durch verschiedene Bakterienstämme wurde als Modellsystem gewählt. Um eine Absorption mit anschließender biologischer Reaktion zu beschreiben, ist es erforderlich, die Reaktionskinetik zu kennen. Wir betrachten zunächst die Oxidation des in der Bakteriensuspension vorliegenden gelösten Schadstoffes.

Als Zeitgesetz für den biochemischen Abbau wird der folgende Ansatz angenommen:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_x \frac{c_A^{11}}{K_M + c_A} \quad (3)$$

Dabei bedeuten r die Reaktionsgeschwindigkeit, c_A die Konzentration des Schadstoffes in der flüssigen Phase, c_x die Zellkonzentration, k und K_M Konstante

¹¹) Konzentration in g/l

k und K_M müssen experimentell bestimmt werden. Hierzu diene ein thermostatisierter Erlenmeyerkolben ($V_R = 200$ ml). Die Nährlösung bestand aus: Glucose 0,5 g; K_2HPO_4 0,5 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0,2 g; $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0,01 g; CaCl_2 0,01 g; NH_4NO_3 3,0 g; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,5 g; Hefeextrakt 0,1 g; Spurenelementlösung 1 ml; vollentsalztes Wasser 1000 ml; pH 6,5. Die Bakterien befanden sich in der Wachstumsphase.

Beim Vergleich der Schadstoffabbaugeschwindigkeiten

folgender Reaktionssysteme

- + *Pseudomonas fluorescens*
- Propionaldehyd + *Pseudomonas putida*
- + *Corynebacterium rathayi*

ergab sich, dass der Stamm *Pseudomonas fluorescens* Propionaldehyd weitaus am schnellsten abbaut, wie dies den in Abb. 7 eingezeichneten Konzentrations-Zeit-Verläufen entnommen werden kann. Die Verläufe in Abb. 7 sind für vergleichbare Bakterienkonzentrationen dargestellt (vergleichbare optische Dichten OD_{560}). Ausgewertet wurden die Versuche nach der Methode von *Lineweaver-Burk*.

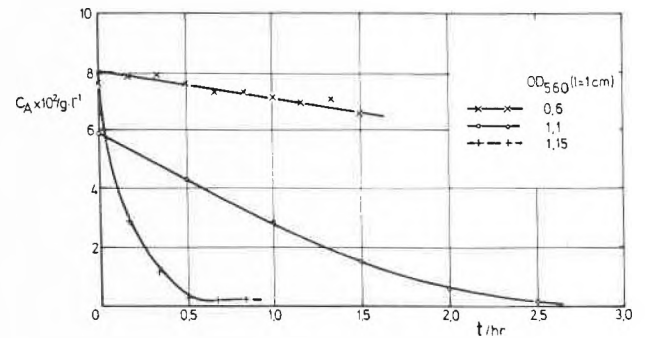


Abb. 7: Konzentrations-Zeit-Verläufe für den Abbau von Propionaldehyd mit *Pseudomonas fluorescens* (+), *Pseudomonas putida* (o) und *Corynebacterium rathayi* (x).

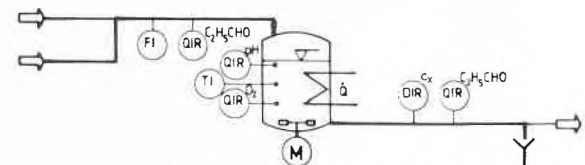
Für das System Propionaldehyd/*Pseudomonas fluorescens* ergaben sich aus 22 gut reproduzierbaren Messungen bei 25 ° C, pH = 6,5 die folgenden Werte

$$k = 1,08 \pm 0,2 \text{ h}^{-1} \text{ und } K_M = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Messungen wurden in folgenden Bereichen ausgeführt:

$$0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} < c_{x_0} < 0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$3,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} < c_{A_0} < 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$



$$\dot{V}_1 \cdot c_{A_0} - \dot{V}_1 \cdot c_A - V_1 \cdot k \cdot c_x \frac{c_A}{K_M + c_A} = \dot{V}_1 \cdot \frac{dc_A}{dt}$$

$$\dot{V}_1 = \dot{V}_a = \dot{V}_w; \frac{dc_A}{dt} = 0$$

c_{A_0} gemessen (g·l ⁻¹)	c_A gemessen (g·l ⁻¹)	c_A gerechnet (g·l ⁻¹)	\dot{V}_1 (l·h ⁻¹)	V_1 (l)	τ (h)	K_M (g·l ⁻¹)	k (h ⁻¹)	c_x (g·l ⁻¹)	pH	T_R (K)
1,282	$5,08 \cdot 10^{-2}$	$5,37 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	0,65	7,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,1	0,21	6,5±0,2	298
0,139	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	0,63	6,85	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,1	0,23	6,5±0,2	298

Abb. 8: Vergleich der gemessenen mit den nach dem Modell errechneten Daten bei den Versuchen mit kontinuierlicher Schadstoffzufuhr (System: Propionaldehyd/*Pseudomonas fluorescens*).

Im pH-Bereich von 5,5 bis 7 war die Geschwindigkeitskonstante annähernd konstant ($\pm 5\%$). Die Aktivierungsenergie betrug zwischen 15 und 35°C $E_A = -54 \text{ kJ mol}^{-1}$ [44]. Im Anschluss daran konnten in Versuchen mit einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel ($V_R = 1000 \text{ ml}$) die in den diskontinuierlichen Versuchen ermittelten Konstanten k und K_M bestätigt werden (System: Propionaldehyd/*Pseudomonas fluorescens*) (Abb. 8).

Absorptionskinetik

Abschätzungen ergaben [45], dass die Geschwindigkeit des Stoffübergangs des Aldehyds aus der Gasphase in die flüssige Phase durch den flüssigkeitsseitigen Grenzfilm bestimmt wird.

Nach Astarita [46] kann dann zwischen den Grenzfällen der langsamen, schnellen und augenblicklichen Reaktion unterschieden werden. In unserem Falle ist eine langsame oder schnelle Reaktion möglich. Die Bedingung für eine schnelle Reaktion ist

$$Ha = \frac{1}{k_1} \sqrt{\frac{k}{K_M} \cdot c_x \cdot D_A} > 3 \tag{4}$$

wenn noch

$$K_M \gg c_A$$

ist und keine Sauerstofflimitierung vorliegt. Mit

- $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$ [47]
- $D_A = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (berechnet) [48]
- $k = 1,1 \text{ h}^{-1}$ (eigener Wert)
- $K_M = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$ (eigener Wert)
- $c_x = 5 \text{ g/l}$
- wird
- $Ha = 0,1$,

d. h. man arbeitet im Bereich der langsamen Reaktion, $Ha \leq 0,3$. Hier sind wieder 2 Grenzfälle zu unterscheiden, nämlich zwischen dem kinetischen und dem Diffusionsbereich. Die Kriterien sind in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7: Einflussgrößen im Bereich der langsamen Reaktion

Absorptionsgeschwindigkeit abhängig von:	Kinetischer Bereich	Diffusionsbereich
hold-up	+	-
spez. Oberfläche	-	+
Zellkonzentration	+	-
Konzentrationsgradient	+	+

+ abhängig, - unabhängig

Wenn die Bedingung $c_A \ll K_M$ nicht erfüllt ist, wird $Ha < 3$ solange $c_A \leq K_M$ ist [40].

Um die Absorptionskinetik zu ermitteln und zu entscheiden, ob man sich im Diffusionsbereich oder kinetischen Bereich bewegt, wurde die in Abb. 9 gezeigte Apparatur erstellt. Um den Verhältnissen der Praxis möglichst nahe

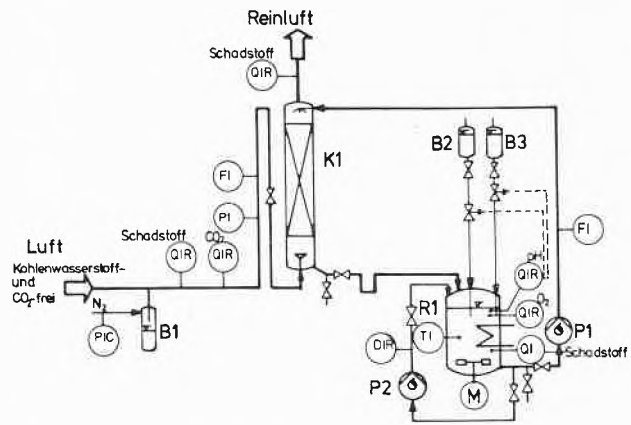


Abb. 9: Fließschema der für die Wäscherexperimente eingesetzten Apparatur. K1 Füllkörperkolonne ($\varnothing 50 \text{ mm}$) mit Raschig-Ringen ($9 \times 9 \text{ mm}$), R1 Oxidationsreaktor ($V_R = 1000 \text{ ml}$), B1 Schadstoffdosierzelle, B2 bzw. B3 Säure- bzw. Lauge-Vorlage, P1 und P2 Umwälzpumpen.

zu kommen, wurde eine Füllkörperkolonne gewählt; die Regenerierung des Waschmittels erfolgte in einem kontinuierlich arbeitenden Rührkessel (Fermenter). Das Modellabgas enthielt etwa 10–30 ppm Aldehyd. Tabelle 8 zeigt die Versuchsergebnisse. In Spalte 1 ist die Zellkonzentration, in Spalte 2 der Abscheidegrad definiert als $(c_{ga} - c_{gaw})/c_{ga}$, in Spalte 3 und 4 die Gas- und Flüssigkeitsströme, in Spalte 5 und 6 die Gas- bzw. Flüssigkeitsverweilzeiten angegeben. Wir finden, dass der Abscheidegrad und damit auch die Absorptionsgeschwindigkeit von der Zellkonzentration abhängt. Es können bei Zellkonzentrationen von 0,73 g/l Abscheidegrade von 93% erhalten werden. Die zugehörige Gasverweilzeit beträgt annähernd 2s, das Verhältnis von Gas- zu Flüssigkeitsdurchsatz 27, also für Füllkörperkolonnen übliche Werte.

Tabelle 8: Einfluß der Bakterienkonzentration auf die Schadstoffabsorption

c_x $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	$u = \frac{c_{ga} - c_{gaw}}{c_{ga}}$ %	V_g $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	V_l $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	$\tau_g = \frac{V_k}{V_g}$ s	$\tau_l = \frac{V_l}{V_k}$ s
$3,75 \cdot 10^{-3}$	13,6	400	15	1,8	192
$2,25 \cdot 10^{-2}$	25,8	400	15	1,8	192
$7,69 \cdot 10^{-2}$	40,0	400	15	1,8	192
$2,03 \cdot 10^{-1}$	66,0	400	15	1,8	192
$2,85 \cdot 10^{-1}$	72,0	400	15	1,8	192
$3,04 \cdot 10^{-1}$	83,7	400	23	1,8	125
$2,89 \cdot 10^{-1}$	75,3	360	20	2,0	100
$4,5 \cdot 10^{-1}$	80,3	360	20	2,0	100
$4,95 \cdot 10^{-1}$	84,0	360	20	2,0	100
$5,4 \cdot 10^{-1}$	82,2	360	20	2,0	100
$6,38 \cdot 10^{-1}$	92,5	360	20	2,0	100
$7,31 \cdot 10^{-1}$	93,1	375	20	2,0	72

Da die Absorptionsgeschwindigkeit von der Zellkonzentration abhängt, sollte man zumindest bei kleinen

Zellkonzentrationen im kinetischen Bereich arbeiten, d. h. ein grosser hold-up der Kolonne und eine hohe Zellkonzentration sollten den Abscheidegrad erhöhen; die spezifische Oberfläche der Kolonne spielt demgegenüber keine Rolle, wie auch entsprechende Versuche mit verschiedenen Füllkörpern zeigten. Könnte, was sich andeutet, in der Praxis mit hinreichend hohen Zellkonzentrationen im Diffusionbereich gearbeitet werden, sollte eine grosse spezifische Austauschfläche den Abscheidegrad verbessern; der Flüssigkeits-hold-up der Kolonne sollte dagegen eine untergeordnete Rolle spielen. Als Kolonne böte sich beispielsweise eine Füllkörperkolonne an, die auch einen relativ geringen Druckverlust aufweist, was für die Abgasreinigung bedeutsam wäre.

Entscheidend ist ferner, dass der treibende Konzentrationsgradient möglichst gross ist. Der grösste Wert wird erreicht, wenn die regenerierte Waschflüssigkeit keinen Aldehyd mehr enthält, d. h. wenn der Aldehyd im Regenerator völlig bzw. weitgehend umgesetzt wird. Die erwähnten Versuche im kontinuierlich geführten Rührkessel oder Fermenter zeigen (Abb. 8), dass die im batch-Versuch erhaltenen kinetischen Daten auf den kontinuierlichen Rührkessel übertragen werden können. Die Verweilzeit der Waschlösung im Kessel bzw. das Kesselvolumen hängen von k , K_M , der Zellkonzentration c_x , und der Schadstoffkonzentration in der Waschlösung c_A im Rührkessel ab. Im idealen Rührkessel ist die Schadstoffkonzentration gleich der Schadstoffkonzentration im Ablauf, d. h. der Schadstoffkonzentration im Kolonnenzulauf, c_A . Da letztere wie erwähnt möglichst gegen 0 gehen soll, muss das Kesselvolumen sehr gross gewählt werden. Andererseits zeigen unsere Ergebnisse, dass durch mehr Rohrcharakter des Apparates ein höherer Schadstoffabbau bei kleinerem Reaktorvolumen erreicht werden könnte. Ferner sollten X und T möglichst gross gewählt werden. 10 Grad Temperaturerhöhung bedeuten etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit halbes Kesselvolumen.

Dem BMFT und der GSF sowie der AIF danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten. Herrn Prof. H. J. Rehm, Münster, sei für Rat und Hilfe bei dem mikrobiologischen Teil, Herrn Dr. O. Klais, Frankfurt Höchst, für Diskussionen gedankt.

Literatur

- 1 J. N. Pitts und B. J. Finlayson: *Angew. Chem.* 87, 18 (1975).
- 2 H. G. Wagner und R. Zellner: *Angew. Chem.* 91, 707 (1979).
- 3 Ch. Junge: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1128 (1978).
- 4 H. W. Georgii: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1185 (1978).
- 5 Bundesdrucksache 8/2006.
- 6 R. I. Martinez, R. E. Huie und J. T. Herron: *Chem. Phys. Lett.* 51, 457 (1977).
- 7 J. Heicklen: *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, New York 1976.
- 8 Codata Bulletin, Nr. 45 Suppl. I Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1982.
- 9 Forschungsprogramm «Methoden zur ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien» des BMFT.
- 10 J. Fishman und P. J. Crutzen: pers. Mitteilung 1978.
- 11 H. S. Jonston: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 26, 315 (1975).
- 12 J. P. Jesson: *Angew. Chem.* 89, 507 (1977).
- 13 D. H. Ehhalt und H. Schmidt: *GSF Bericht BPT 2*, 1981, S. 13.
- 14 P. Ott: Dissertation TU München in Vorbereitung.
- 15 M. J. Molina und F. S. Rowland: *Nature* 249, 810 (1974).
- 16 W. Seiler und R. Conrad: *GSF Bericht BPT 2*, 1981, S. 98.
- 17 J. P. Hahn und P. J. Crutzen: *Phil. Trans. r. Soc. (London)* B296, 521 (1982).
- 18 B. A. Thrush: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1159 (1978).
- 19 H. J. Fink und O. Klais: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1147 (1978).
- 20 Maximale Arbeitsplatzkonzentration, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg 1982.
- 21 VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Hrsg. VDI Kommission Reinhaltung der Luft.
- 22 H. Brauer und Y. B. G. Varma: *Air Pollution Control Equipment*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1981.
- 23 H. Menig: *Luftreinhaltung durch Adsorption, Absorption und Oxidation*, Deutsch. Fachschriften Verlag, Wiesbaden, 1977.
- 24 E. Weise: *Umweltschutz und Arbeitssicherheit*, Ullmans Enzyklopädie der Techn. Chemie, Bd. 6, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- 25 W. Summer: *Geruchlosmachung von Luft und Wasser*, Oldenbourg Verlag, München, 1970.
- 26 K. Storp: *Minderung von Geruchsstoff-Emissionen aus stationären Anlagen*, VDI-Bericht 416, Düsseldorf, 1981.
- 27 W. J. Homans und E. Paul: *Giesserei* 63 (1976) 22, 622/624.
- 28 GVC-, VDI, -Dechema-Kolloquium, Biologische Abluftreinigung, Düsseldorf, 1982.
- 29 H. Krill: *Staub-Reinhalt. Luft* 41, 358 (1981).
- 30 *Minderung von Geruchsstoff-Emissionen aus stationären Anlagen*, VDI-Bericht 416, Düsseldorf, 1981.
- 31 K. Kirchner und B. Angéle: *Verfahrenstechnik* 15, 914 (1981).
- 32 S. Vogt: Dissertation TU München, 1982.
- 33 K. Kirchner und S. Vogt: *GSF-Bericht BPT 2*, 1981, S. 162.
- 34 K. Kirchner, R. Vettermann und H. Indruch: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1223 (1978).
- 35 E. Reichold: Bayer AG, Uerdingen, priv. Mitteilung.
- 36 H. Meier zu Köcker und G. Müller: *Staub-Reinhalt. Luft* 40, 7 (1980).
- 37 R. J. Cvetanovic: *Adv. in Photochemistry*, Vol. 1, J. Wiley Sons, New York, Sidney, Toronto 1963.
- 38 K. Hoyerermann und R. Sievert: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, 933 (1979).
- 39 J. Heicklen: *Adv. in Photochemistry*, Vol. 7, J. Wiley Sons, New York, Sidney, Toronto 1969.
- 40 P. Krämer: Dissertation TU Stuttgart.
- 41 K. Kirchner, W. Litzenburger, P. Krämer und H.-J. Rehm: 2nd World Congr. Chem. Engng., Montreal, Preprints, April 1981.
- 42 H. Kohler: *Fortschr.-Ber. VDI-Z. Reihe 15*, Nr. 22, Düsseldorf, VDI-Verlag 1982.
- 43 G. Claus: Dissertation TU Darmstadt, Nov. 1981.
- 44 K. Kirchner, P. Krämer und H.-J. Rehm: *Biotechnology Letters* 3, 567 (1981).
- 45 W. Litzenburger: Dissertation TU München, 1979.
- 46 G. Astarita: *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York 1967.
- 47 J. C. Charpentier: *Trans. I Chem. E* 60, 131 (1982).
- 48 C. R. Wilke und P. Chang: *AIChE-Journal* 1, 264 (1955)