



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6077

**Katalytische Effekte bei
heterogenen Verbrennungs-
und Vergasungsreaktionen
von Kohlenstoffen im
Hinblick auf die thermische
Abfallbehandlung**

Z. I. Meza-Renken

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

April 1998

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6077

Katalytische Effekte bei heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen von Kohlenstoffen im Hinblick auf die thermische Abfallbehandlung

Zoila Inés Meza-Renken

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Von der Naturwissenschaftlich – Mathematischen Gesamtfakultät
Der Ruprecht – Karls – Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1998

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Katalytische Effekte bei heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen von Kohlenstoffen im Hinblick auf die thermische Abfallbehandlung

Kurzfassung: Die Verbrennung und CO₂-Vergasung von reinem Graphit und Ruß sowie von Koksen aus der Abfallpyrolyse mit Aschegehalten über 50% wurden im chemischen Regime untersucht. Die kinetischen Messungen wurden mit einer Thermowaage und mit einem selbstgebauten differentiellen Schichtreaktor in einem N₂-Strom bei Partialdrucken von O₂ oder CO₂ zwischen 0,01 bis 0,1 MPa bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa durchgeführt. Graphit und Ruß wurden mit 250 bis 10⁴ ppm Cu oder Fe dotiert, um ihre katalytische Wirkung zu bewerten und mit den Reaktivitäten der Abfallkokse zu vergleichen. Durch Anwendung der BET-Methode und der Desorption von Oberflächenkomplexen wurden die Reaktivitäten auf die Feststoffoberfläche bezogen.

Cu und Fe erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeiten der reinen Kohlenstoffe um etwa eine Größenordnung. Die Aktivierungsenergie und damit der Mechanismus der Reaktionen wird dadurch nicht nennenswert beeinflusst. Eine Sättigung der Katalysatorwirkung tritt bei einer Konzentration im Bereich um 1 Gew.% auf. Abfallkokse weisen eine über 10³ mal höhere Reaktivität auf. Diese wird nicht nur durch die katalytisch wirksamen Cu- und Fe-Gehalte von einigen Prozent verursacht, sondern vor allem durch den strukturell gestörten Aufbau ihrer C-Matrix.

Catalytic effects in heterogeneous combustion and gasification reactions of carbons with regard to thermal waste treatment

Abstract: The O₂-combustion and CO₂-gasification of pure graphite and carbon black, as well as of chars from the pyrolysis of waste materials with an ash content of more than 50% were examined in the chemical regime. Kinetic measurements were carried out using a thermobalance and a self-constructed thin layer flow reactor in a flowing N₂-atmosphere at partial pressures of O₂ or CO₂ between 0,01 to 0,1 MPa, the total pressure being 0,1 MPa. Graphite and carbon black were doped with 250 up to 10⁴ ppm Cu and Fe in order to evaluate their catalytic effect. The reactivities so obtained have been compared with the reactivities of the waste chars. Applying the BET-method and the desorption of surface complexes, the reactivities were also related to the surface of the solid.

Cu and Fe increase the reaction rates of the pure carbons up to one order of magnitude. The activation energy and thus the reaction mechanism is not considerably affected by their presence. A saturation of the catalytic activity is observed at a concentration of about 1 wt.% of the metals. The waste chars show a reactivity which is up to 10³ times higher. These high reactivities cannot only be caused by the presence of catalysts, but especially by the disturbed structure of their carbon matrix.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Grundsätzliches zu heterogenen Gas/Feststoff-Reaktionen	4
2.2 Die Kohlenstoff-Vergasungsreaktionen	5
2.3 Massenbezogene Formalkinetik	6
2.4 Oberflächenbezogene Formalkinetik	8
2.5 Die Porosität.....	10
2.5.1 Die BET-Gleichung.....	11
2.6 Theorie der aktiven Zentren	13
2.7 Das Langmuir-Hinshelwood Modell	14
2.8 Die Boudouard Reaktion $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$.....	16
2.9 Die Oxidationsreaktion $C + O_2 \rightarrow CO, CO_2$.....	20
2.10 Katalyse der Vergasungsreaktionen von Kohlenstoff.....	27
2.10.1 Katalysatormetalle.....	27
2.10.2 Mechanismen	29
2.10.3 Topographie	31
2.10.4 Die katalysierte Verbrennung.....	31
2.10.5 Die katalysierte Boudouard-Reaktion	32
2.11 Die vereinigte Theorie für die heterogenen Kohlenstoffreaktionen	33
2.12 Makrokinetik des Verbrennungsprozesses.....	35

3 Experimenteller Teil.....	37
3.1 Beschreibung der Versuchsaapparaturen	37
3.1.1 Die Thermowaage	37
3.1.2 Der differentielle Schichtreaktor	40
3.1.3 Der BET-Meßplatz.....	42
3.2 Charakterisierung der Einsatzmaterialien	44
3.2.1 Kohlenstoffproben.....	44
3.2.2 Imprägnierungsmethoden.....	47
3.3 Versuchsdurchführung an der Thermowaage	49
3.3.1 Nichtisotherme Messungen	49
3.3.2 Isotherme Messungen.....	50
3.4 Versuchsdurchführung im differentiellen Schichtreaktor	51
3.4.1 Isotherme Messungen.....	51
3.4.2 Desorption von Oberflächen Komplexen.....	51
3.4.3 Temperatur-programmierte Desorption (TPD)	52
3.5 Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von Abbrand.....	52
4 Auswertung der Messungen	54
4.1 Versuche mit der Thermowaage	54
4.1.1 Bestimmung der formalen Reaktionsordnung.....	54
4.1.2 Bestimmung der formalen Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors.....	57
4.2 Versuche mit dem Schichtreaktor	59
4.2.1 Bestimmung der formalen Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors.....	59
4.2.2 Bestimmung der reaktiven Oberfläche, RSA	61
4.3 Bestimmung der oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten	64
5 Meßergebnisse und Diskussion	66
5.1 Nichtisotherme Messungen.....	66
5.1.1 Verbrennung der Proben ohne Katalysator	66

5.1.2 Verbrennung von dotiertem Graphit	68
5.1.3 CO ₂ -Vergasung von dotiertem Graphit.....	70
5.1.4 Verbrennung von dotiertem Ruß.....	71
5.2 Isotherme Messungen.....	74
5.2.1 Bestimmung der Reaktionsordnung	75
5.2.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors	79
5.2.2.1 Untersuchung der Verbrennungsreaktion	79
5.2.2.2 Verbrennung in He/O ₂ -Mischung.....	83
5.2.2.3 Untersuchung der Boudouard-Reaktion.....	86
5.2.2.4 Katalysator-Effekte bei der Verbrennung.....	89
5.2.2.5 Katalysator-Effekte bei der CO ₂ -Vergasung	95
5.2.3 Das Verhältnis CO/CO ₂	97
5.3 Beeinflussung der Katalysator-Aktivität	99
5.4 Oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeiten	107
5.4.1 Wahl der Bezugsfläche.....	107
5.4.2 Reaktionsgeschwindigkeit vs. Gesamtoberfläche (TSA).....	108
5.4.3 Reaktionsgeschwindigkeit vs. Aktive Oberfläche (ASA).....	119
5.4.4 Reaktionsgeschwindigkeit vs. Reaktive Oberfläche (RSA).....	122
6 Literatur	129
7 Anhang.....	136
7.1 Abkürzungsverzeichnis.....	136
7.2 Chemikalien, Geräte und Materialien	137
7.3 Weitere Ergebnisse der isothermen Messungen in 0,1 MPa O ₂ mit dem Schichtreaktor	140

Zusammenfassung

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist die katalytische Wirkung von verschiedenen Metallen auf die Verbrennung und die CO₂-Vergasung (Boudouard-Reaktion) von Kohlenstoffen im Hinblick auf die thermische Abfallbehandlung.

Zunächst wurde die experimentelle Infrastruktur für die Durchführung der Versuche konzipiert. Erste Aufgabe war deswegen der Aufbau von Meßplätzen für kinetische Untersuchungen der heterogenen Reaktionen von Kohlenstoff: Aufbau eines thermoanalytischen Meßplatzes und eines differentiellen Schichtreaktors für Reaktivitätsmessungen. Zur Charakterisierung der verwendeten Proben, wie die Bestimmung ihrer Zusammensetzung und Oberflächengröße, wurde unter anderen eine Meßstation nach dem BET-Verfahren zur Oberflächenbestimmung in Betrieb genommen. Darüber hinaus wurden geeignete Auswertemethoden entwickelt.

Als typische Beispiele für reine Stoffe fanden **Graphit** und **Ruß** (Flammruß) Anwendung. Weitere Proben wurden mit **Kupfer** (als Cu(II)-acetat) und **Eisen** (als Fe(NO₃)₃ oder Fe(CO)₅), in einer Konzentration zwischen 250 ppm bis 1% dotiert, da diesen Metallen katalytische Aktivität zugeschrieben wird. Die realen Systeme waren Kokse aus der Abfallpyrolyse. Diese Müllkokse und Elektronikschrottkokse haben hohe Aschegehalte über 50% und sie enthalten mehrere Prozent Eisen oder Kupfer.

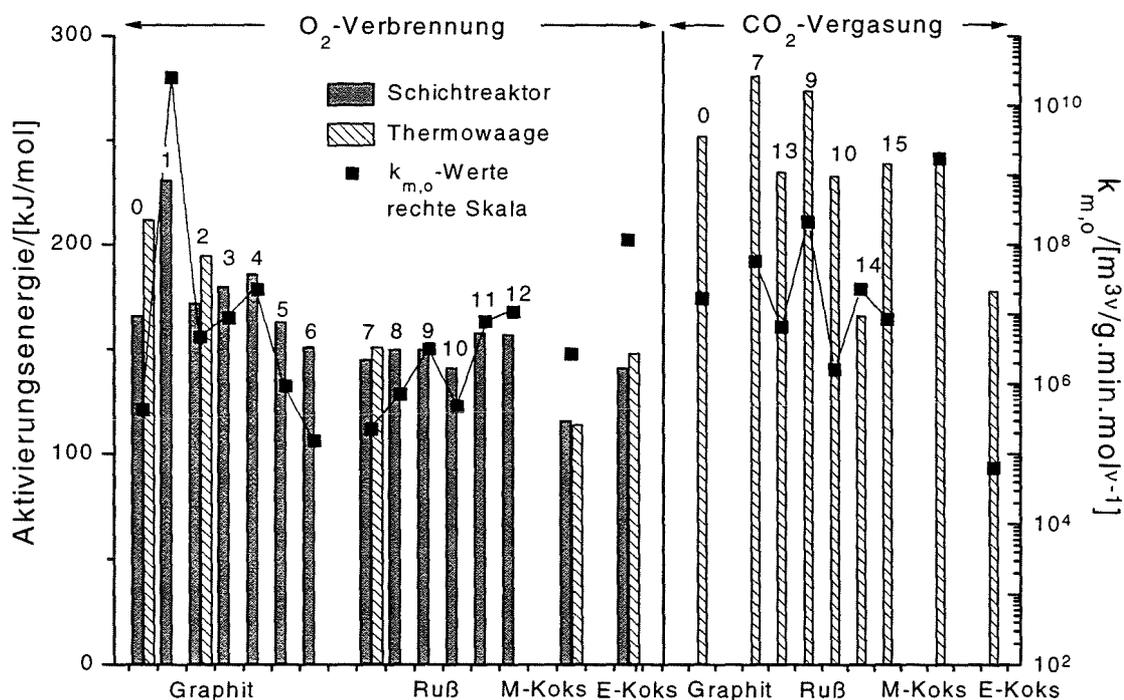
Aufgabe war, die verschiedenen **formalen** Stoff- und Reaktionsdaten -insbesondere die Reaktivität- der Kohlenstoffproben zu ermitteln, um Rückschlüsse auf den Einfluß der Katalysatoren ziehen zu können. Die **formale Kinetik** kann die Reaktivität einer makroskopischen Menge beschreiben, ohne die beteiligten Elementarprozesse auf molekularer Ebene zu kennen. Zu diesem Zwecke wurden thermogravimetrische Untersuchungen mit einer Thermowaage und Messungen mit dem neu aufgebauten differentiellen Schichtreaktor durch Gasanalyse der Produkte CO bzw. CO₂ durchgeführt.

Nichtisotherme Messungen mit der Thermowaage erwiesen sich als eine schnelle und geeignete Methode, um erste Informationen über die Reaktivität der C-Proben zu erhalten. Die Reaktivität für die Verbrennung mit O₂ nimmt von Graphit < Ruß < Elektronikschrottkoks < Müllkoks zu. Die mit Eisen oder Kupfer dotierten Proben zeigen eine höhere Reaktivität als die reinen Proben: Cu erweist sich als der wirkungsvollere Verbrennungskatalysator für Graphit, Fe dagegen für Ruß.

II

Isothermen Messungen gestatten eine quantitative Analyse der C-Probenreaktivität. Die Verbrennungsversuche wurden bei Temperaturen zwischen 225 bis 600°C und die CO₂-Vergasungsexperimente bei Temperaturen zwischen 650°C bis 975°C durchgeführt. Sämtliche Versuche wurden bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa und bei Partialdrücken von 0,01; 0,021; 0,05 und 0,1 MPa des reagierenden Gases untersucht. Die Verbrennung lief im chemisch kontrollierten Bereich ab, d.h. die kinetischen Messungen werden nicht durch Wärme- und Stofftransportprozesse beeinflusst.

Zunächst wurden die **massenbezogenen** Reaktionsgeschwindigkeiten der Proben, r_m , in Abhängigkeit von der Reaktionsgaszusammensetzung, der Temperatur, dem Umsatz sowie vom Katalysator, der Katalysatorbeladung und der Imprägnierungsmethode gemessen. Daraus wurden formal kinetische Parameter wie Ordnung der Reaktion, Aktivierungsenergie und Stoßfaktoren ermittelt. Man findet für O₂ eine Reaktionsordnung für die Verbrennung von $0,58 \pm 0,17$ und für die CO₂-Vergasung von $0,48 \pm 0,15$. Diese nicht ganzzahligen Werte deuten auf einen Mechanismus der Reaktion hin, bei dem der Adsorptionsschritt, Desorptionsschritt und Zwischenwanderung der adsorbierten Spezies eine Rolle spielen. Die Abbildung faßt die ermittelten formal kinetischen Parameter, Aktivierungsenergie und Stoßfaktor, zusammen:



Graphit: (0) rein; (1) 1100, (2) 2100 ppm Cu; (3) 1100, (4) 800 ppm Fe aus Fe(NO₃)₃; (5) 1500, (6) 900 ppm Fe aus Fe(CO)₅. **Ruß:** (7) rein; (8) 1300 ppm Cu; (9) 1000, (10) 500, (13) 2300, (14) 300 ppm Fe aus Fe(NO₃)₃; (11) 1000 ppm, (12) 0,83 % Fe aus Fe(CO)₅; (15) 1,08 % Fe aus Fe-Oxalat, **Müllkoks (M-Koks)** und **Elektronikschrottkoks (E-Koks)**

III

Die mit der Thermowaage (schraffiert) und mit dem differentiellen Schichtreaktor (schwarz) gemessenen Werte stimmen im Rahmen der Meßfehler miteinander überein; der relative Fehler liegt bei $\pm 10\%$. Durch Anwendung der beiden verschiedenen Methoden konnte die Zuverlässigkeit der Meßwerte kontrolliert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Verbrennung der Graphit- und Rußproben wurden durch die Zugabe der Katalysatoren deutlich um fast eine Größenordnung erhöht. Man beobachtet jedoch keine klare Änderung der Aktivierungsenergie. Daher darf man annehmen, daß die Wirkung der Katalysatoren keine grundlegende Änderung des Reaktionsmechanismus hervorruft, sondern lediglich eine Vermehrung der aktiven Plätze, d.h. der begünstigten Stellen für die Reaktion. Mit zunehmender Katalysatorkonzentration steigt tendenziell die Reaktionsgeschwindigkeit der dotierten Probe. Bei sehr hohen Konzentrationen um etwa 1% tritt jedoch eine Art Sättigung bzw. eine Abnahme der Katalysatorwirkung auf. Die verschiedenen Imprägnierungsmethoden zeigen keinen deutlichen Einfluß auf die Reaktivität der Proben.

Weiterhin wurden die **oberflächenbezogenen** Reaktionsgeschwindigkeiten, r_s , ermittelt. Als Bezugsfläche wurden sowohl die Gesamtoberfläche (TSA = total surface area) als auch die reaktive Oberfläche (RSA = reactive surface area) verwendet, gemessen bei jeweils verschiedenen Umsätzen. Zur Bestimmung der TSA wurden **Gasphysorptionmessungen** nach der BET-Methode mit N_2 und CO_2 ausgewertet. Die Bestimmung der RSA erfolgte durch **Desorption von Oberflächenkomplexen** als CO und CO_2 bei Reaktionstemperatur und „in situ“ direkt nach der Reaktion. Reaktionsgeschwindigkeiten bezogen auf die TSA zeigten, vor allem für die Kokse der Abfallpyrolyse, keinen konstanten Verlauf während des Abbrands. Ruß verbrennt pro Oberflächeneinheit etwas langsamer als Graphit. Reaktionsgeschwindigkeiten bezogen auf die RSA zeigten für Graphit einen konstanten Verlauf, für Ruß variierten die Werte zwischen 10 - 80% Abbrand um einen Faktor 3. Die Ergebnisse stimmen mit Literaturwerten überein. Abfallkokse zeigen eine viel höhere Reaktivität als die reinen C-Proben. Offenbar sind nicht nur ihr Katalysatorgehalt und ihre spezifische Oberfläche hierfür verantwortlich, sondern auch die durch den hohen Aschegehalt verursachten strukturellen Effekte in ihrer C-Matrix.

Ein Einsatz dieser Kokse aus der Abfallpyrolyse in der herkömmlichen Müllverbrennung eröffnet daher die Möglichkeit, diesen Prozeß bei viel niedrigeren Temperaturen durchzuführen als üblich. Damit könnte man die thermische Abfallbehandlung nicht nur mit kostengünstigeren Werkstoffen, sondern auch umweltfreundlicher durchführen. Weitere Untersuchungen über die genaue Wirkung der anorganischen Koksbestandteilen sind notwendig, um ihren Effekt optimaler zu nutzen.

Für eine vereinheitlichte Beschreibung der oberflächenbezogenen Reaktionsraten von verschiedenen Kohlenstoffen ist entscheidend, welche Oberflächenart man für die Normierung wählt und wie man sie experimentell bestimmt. Bisher ist diese vereinheitlichte reaktionskinetische Beschreibung noch nicht zufriedenstellend gelöst.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Technische Verbrennungsprozesse spielen derzeit für unsere Energieversorgung die Hauptrolle. Sie sind aber auch für einen großen Teil der Umweltbelastung verantwortlich. Eine bessere Kenntnis der physikalischen und chemischen Prozesse bei der Verbrennung kann dazu beitragen, die Ausnutzung der Brennstoffe und ihre Umweltverträglichkeit zu verbessern. Unter technischen Brennstoffen sind vor allem die fossilen Energieträger Gas, Öl und Kohle zu verstehen. Biomasse, Müll und industrielle Reststoffe sind spezielle Brennstoffe, die in geringerem Umfang thermisch genutzt werden.

Mit neuen Gesetzen und Verordnungen haben die Gesetzgeber in Deutschland, der EU und in anderen Staaten in den letzten Jahren grundlegende Rechtsordnungen zum Umweltschutz und zur Abfall-Entsorgung geschaffen. Die stoffliche und energetische Verwertung von Abfällen hat dabei Vorrang vor der Deponierung. Bei der stofflichen Verwertung versucht man die Abfallstoffe als Sekundär-Rohstoffe zu nutzen. Bei der energetischen Verwertung wird der Energiegehalt (Heizwert) des Abfalls genutzt, um Dampf, elektrischen Strom oder Fernwärme zu erzeugen. Bei der Deponierung der Reststoffe dürfen Boden, Grundwasser und Luft nicht durch Sickerwasser und Deponiegase gefährdet werden. Deshalb ist es in Deutschland mit einer Übergangsfrist bis zum Jahre 2005 nicht mehr erlaubt, Abfall zu deponieren, der mehr als 5% organische Anteile enthält [KrW-/AbfG. 94]. Nach dieser Gesetzgebung ist die Müllverbrennung in Zukunft die beste Alternative für die Abfallentsorgung. Die thermische Behandlung von Restabfall besitzt zudem unter einem ökologischen Gesichtspunkt folgende Vorteile, [Thomé-K., K. 94]:

- Abnahme des Schadstoffpotentials durch die Zerstörung, Umwandlung, Abtrennung oder Immobilisierung gefährlicher Inhaltsstoffe.
- Mengen- und Volumenreduzierung der Abfälle.
- Verwertung bei der Müllverbrennung anfallender Produkte.

Die thermische **Abfallbehandlung** läuft ähnlich wie eine herkömmliche technische Kohleverbrennung ab, wobei der langsamste Vorgang eine Feststoffverbrennung ist, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird. Verglichen mit einer Verbrennung in der Gasphase ist eine Feststoffverbrennung komplexer und die hierbei auftretenden Vorgängen sind nicht so gut bekannt. Bei der Verbrennung fester Brennstoffe laufen nacheinander folgende Prozesse ab [Jüntgen et al. 81], [van Heek et al. 85];

- Trocknung,

- Pyrolyse (oder Thermolyse) und,
- Verbrennung und Vergasung, sowohl homogen in der Gasphase als auch heterogen am Feststoff.

Während der **Trocknung** wird das freie Wasser des Brennstoffes bei einer Temperatur von 100 bis 200°C verdampft. Während der **Pyrolyse** werden bei Temperaturen von üblicherweise 200 bis 600°C und unter Sauerstoffabschluß flüchtige Bestandteile als brennbare Schwelgase freigesetzt. Schwelgase enthalten einen hohen Anteil an flüchtigen Kohlenwasserstoffen und kondensierbaren öl- und teerartigen Substanzen. Daneben bildet sich ein fester Rückstand aus anorganischen Bestandteilen und ein koksartiges Material. Der darin enthaltene brennbare Kohlenstoffanteil -meist weniger als die Hälfte- wird als „fixer“ Kohlenstoff bezeichnet. Der anorganische Rückstand wird nach der Verbrennung als geschmolzene Schlacke oder Asche abgetrennt.

Nach der Pyrolyse erfolgt die eigentliche **Verbrennung** in zwei parallelen Schritten: Die brennbaren Schwelgase verbrennen unter Flammenbildung in der Gasphase. Dort wird die größte Wärmemenge freigesetzt und teilweise auf das Brenngut zurückgestrahlt. Durch heterogene Oberflächenreaktionen mit Sauerstoff verbrennt der feste Koks bei hohen Temperaturen im wesentlichen zu Kohlenmonoxid. In der Gasphase wird dann CO weiter zu CO₂ umgesetzt. Zur Verbrennung, aber vor allem zur Vergasung, braucht man nicht nur eine höhere Temperatur als bei der Pyrolyse, sondern auch einen Reaktionspartner: Sauerstoff bei der Verbrennung, H₂O oder CO₂ bei der Vergasung. Homogene und heterogene Verbrennungsreaktionen sind stark exotherm. Eine vollständige Verbrennung von Schwelgasen und CO erfolgt meist bei Temperaturen von etwa 1000 bis 2000 K. Dabei werden alle gasförmigen Verbindungen gespalten und im idealen Fall vollständig zu CO₂ und H₂O umgesetzt, Nebenbestandteile wie S oder Cl zu SO₂ und HCl. Ein guter Ausbrand der noch verbliebenen brennbaren Bestandteile im Rauchgas und in der Asche wird durch angepaßte Temperatur, Verbrennungsluftzufuhr und Verweilzeit erreicht. Der Ausbrand des festen Kohlenstoffs (Koks) in der Asche verläuft jedoch langsamer als die Reaktionen in der Gasphase und bestimmt die Verweilzeit des Brennguts im Verbrennungssofen.

Ein Verständnis der grundlegenden Reaktionsabläufe der heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen der Kokse ist deshalb von Relevanz, um eventuell gezielt Einfluß auf die Qualität des Ausbrands nehmen zu können. Ausgangsbasis hierfür kann die Bestimmung zuverlässiger Reaktionsdaten C-haltiger Modellsubstanzen sein. Dabei stellt sich die Frage wie ihre Reaktivitäten von der Struktur, der Zusammensetzung und der spezifischen Oberfläche abhängen. Eine wesentliche Aufgabe dieser Arbeit stellt daher die Entwicklung einer geeigneten Experimentiertechnik zur Bestimmung dieser Daten dar, von der Konzipierung der Versuchseinrichtung und Auswahl der zu untersuchenden Proben bis zur Interpretation der

erhaltenen Meßdaten. Die erhaltenen Daten sollen dann die Charakterisierung der Brennstoffeigenschaften von realen Stoffproben ermöglichen und so für die anwendungsorientierten Grundlagenuntersuchungen auf dem Gebiet der thermischen Abfallbehandlung von Nutzen sein.

Ein anderer Aspekt, dem dabei Rechnung getragen werden muß, ist die katalytische Beeinflussung der Vergasungsreaktionen, die zu einem noch komplexeren Reaktionsablauf führt. Die Katalyse von Vergasungsreaktionen spielt eine wichtige Rolle, weil katalytisch wirksame Stoffe in der Verbrennungsasche immer in großer Menge vorhanden sind. Dies gilt insbesondere für die Müllverbrennung aufgrund der Vielfalt der möglichen Verunreinigungen. Ein besseres Verständnis der katalytischen Vorgänge ist zudem von Interesse, weil deren gezielte Nutzung beispielsweise zu einer effektiveren Verbrennung, einer höheren Feuerstabilität sowie einer effizienteren Wärmeerzeugung bei niedriger Temperatur mit einem geringeren Schadstoffausstoß führen könnte.

Die Metalle Kupfer und Eisen sind typische Elemente der anorganischen Bestandteile im Abfall. Eine weitere wichtige Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist zudem die Untersuchung des katalytischen Effekts dieser Metalle auf die Verbrennungs- und der CO₂-Vergasungsreaktionen von Kohlenstoff. Hiermit versucht man zu klären, in welchem Maß die Reaktionsgeschwindigkeit der C-haltigen Modellsubstanzen durch diese Metalle beeinflusst werden. Weiterhin haben Kupfer und Eisen eine besondere Relevanz, weil sie in Form ihrer Chloride zur Neubildung der gefährlichen Chloro-Dibenzo-Dioxine und -Furane während der Abfallverbrennung beitragen [Vogg et al. 86], [Stieglitz et al. 91].

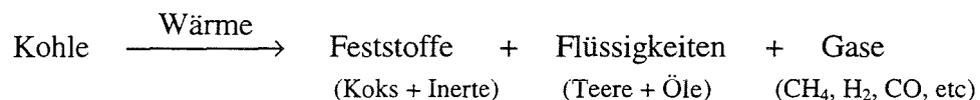
2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundsätzliches zu heterogenen Gas/Feststoff-Reaktionen

Im folgenden werden zunächst einige Begriffe definiert, die für das Verständnis heterogener Reaktionen, insbesondere von Vergasungsreaktionen des Kohlenstoffs, von Bedeutung sind.

Als **Feststoff** gilt hier brennbarer Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen, die als Einkomponentensystem (Reinstkohlenstoff) oder in einem mineralhaltigen Mehrkomponentensystem (z.B. als Kohle oder Koks) vorliegen. Diamant und Graphit sind die zwei wichtigsten allotropen Formen des reinen Kohlenstoffs. Neben diesen seien noch die Fullerene erwähnt, die vor allem wissenschaftlich von Bedeutung sind, aber auch bei der Rußbildung in geringer Menge entstehen. Das Grundelement der Graphitstruktur ist der planare Kohlenstoff-Sechsring mit sechs sp^2 -hybridisierten Atomen. Durch allseitige Kondensation entstehen Schichten, die als Graphene bezeichnet werden. Die Stapelung von Graphenen ergibt Graphit. Hierbei bestimmen die Herstellungsbedingungen bzw. die Entstehungsgeschichte die räumliche Ausdehnung dieser Kristallstruktur u.a. die Abstände der Graphenebene, so daß verschiedene Arten von graphitischem Kohlenstoff mit unterschiedlicher Reaktivität erhalten werden, wie z.B. Naturgraphit oder künstlicher Graphit, Kohlenstoff-Fasern, Ruße oder Aktivkohle, usw.

Bei der Kohle handelt es sich um eine komplexe Kohlenstoffverbindung, die neben Kohlenstoff noch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält. Wenn sie einer Pyrolyse unterzogen wird, entstehen feste, flüssige und gasförmige Produkte:



Bei den Vergasungsreaktionen des Kohlenstoffs kommen als **gasförmige Reaktionspartner** Kohlendioxid, Wasserdampf, Wasserstoff oder Sauerstoff in Frage. Die Reaktion mit Sauerstoff wird allgemein als Verbrennung bezeichnet, die endotherme Reaktion mit H₂O oder CO₂ im engeren Sinne als Vergasung.

Alle **Reaktionsprodukte**, die bei den heterogenen Reaktionen von Kohlenstoff entstehen, sind gasförmig: CO, CO₂, H₂ und CH₄ (s. Tabelle 2.1).

Der Term **Reaktivität** beschreibt die Fähigkeit des Kohlenstoffsmaterials mit einem gasförmigen Reaktionspartner zu reagieren. Die Reaktivität wird über die Reaktionsgeschwindigkeit bei

genau definierten Bedingungen von Temperatur und Druck gemessen. Mehr als die Thermodynamik ist die Kenntnis der Reaktivität, also des kinetischen Verhaltens eines Brennstoffs für seinen technischen Einsatz von Bedeutung.

Die **heterogenen** Kohlenstoff-Vergasungsreaktionen laufen an einer festen Grenzfläche ab. Sie können zeitlich und räumlich in folgende Einzelprozesse unterteilt werden:

- 1) Hintransport des gasförmigen Reaktionspartners an die äußere Feststoffoberfläche durch Konvektion und Diffusion,
- 2) Hintransport zum Reaktionsort im Porensystem per Diffusion,
- 3) Adsorption der gasförmigen Reaktionspartner an der Oberfläche (Chemisorption),
- 4) Migration der adsorbierten Spezies an der Oberfläche,
- 5) Chemische Reaktionen an der Oberfläche,
- 6) Migration des adsorbierten Produkts an der Oberfläche,
- 7) Desorption der Reaktionsprodukte,
- 8) Rückdiffusion im Porensystem an die äußere Oberfläche, und
- 9) Transport der Reaktionsprodukte durch Diffusion und Konvektion von der Feststoffoberfläche in den Gaskern.

Die allgemeine Beschreibung eines solchen Reaktionssystems ist komplex, weil einige Prozesse nicht zeitlich nacheinander, sondern gleichzeitig stattfinden, insbesondere dann wenn andere Reaktionen als die erster Ordnung eine Rolle spielen. Die Beschreibung wird jedoch drastisch vereinfacht, wenn der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt innerhalb der Sequenz Adsorption - Reaktion - Desorption auftritt.

Wie man aus den oben erwähnten Vorgängen sieht, sind auch Stoff- und Wärmetransportsprozesse für den zeitlichen Ablauf dieser Reaktionen wichtig. Bei chemischen Umsetzungen in technischem Maßstab spielen sie im Normalfall auch eine Rolle. Ziel dieser Arbeit ist jedoch, Informationen über die heterogenen chemischen Reaktionen, die bei der Verbrennung von Kohlenstoff stattfinden, zu erhalten. Darum werden die Untersuchungen bei Reaktionsbedingungen durchgeführt, bei denen nur die Sorptions- und Reaktionsschritte 3), 5) und 7) (unter Umständen auch 4) und 6)) die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Deswegen werden hier die Effekte des Wärme- und Stofftransports (Schritte 1), 2) und 8), 9)) nicht weiter erläutert.

2.2 Die Kohlenstoff-Vergasungsreaktionen

Unter Kohlenstoff-Vergasungsreaktionen versteht man die Umsetzungen des festen Kohlenstoffs zu einem gasförmigen Produkt. Per definitionem ist die Reaktion mit Sauerstoff mit eingeschlossen. Tabelle 2.1 fasst die vier wichtigsten Kohlenstoff-Vergasungsreaktionen

zusammen. K_p ist die Gleichgewichtskonstante. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten beziehen sich auf die nicht katalysierten Reaktionen und sollten lediglich als eine Näherung betrachtet werden.

Tabelle 2.1 Die vier linear unabhängigen heterogenen Kohlenstoff-Vergasungsreaktionen [Walker et al. 59]

Reaktion	ΔH_{298}° (kJ/mol)	Temperaturbereich, in dem $K_p > 1$	Relative Geschwindigkeit bei 800 K und 0,1 atm
(1) $C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,34	$T < 5000$ K	100000
(2) $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	172,22	$T > 950$ K	1
(3) $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131,25	$T > 950$ K	3
(4) $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-74,82	$T < 820$ K	0,003

Aus Tabelle 2.1 erkennt man deutlich die starke Exothermie der **Verbrennungsreaktion** (1), eine Eigenschaft, die ihre große technische Bedeutung bedingt. Die **Hydrierungsreaktion** (4) ist ebenfalls exotherm, tritt aber erst bei höheren Drücken auf. Die **Boudouard-Reaktion** (2) und die **heterogene Wassergasreaktion** (3) sind dagegen endotherme Reaktionen, so daß für ihre Durchführung stets die Zuführung von Energie notwendig ist. In diesem Fall ist jedoch die zusätzliche Energie in den Reaktionsprodukten CO bzw. Synthesegas ($CO + H_2$) gespeichert, was im Hinblick auf eine Weiterverwendung als Rohstoff für chemische Synthesen, als Reduktionsmittel oder zur Erzeugung von Energie erwünscht ist.

Die Wassergasreaktion (3) und die Hydrierungsreaktion (4), d.h. alle Reaktionen mit H-Beteiligung werden in dieser Arbeit nicht untersucht. Inwieweit die in Koksen und „fixem“ Kohlenstoff oder Ruß (ca. C_8H_1) unvermeidbar und immer vorhanden H-Spuren bei der Kinetik eine Rolle spielen, ist nicht bekannt und wird auch im Folgenden wegen der zusätzlichen Komplexität nicht näher betrachtet.

2.3 Massenbezogene Formalkinetik

Jede kinetische Untersuchung beginnt mit der formalkinetischen Analyse, so auch die heterogenen Reaktionen von Kohlenstoff. Die **formale** Kinetik basiert auf einem quantitativen Modell, mit dem das Verhalten einer makroskopischen Stoffmenge beschrieben werden kann, ohne die beteiligten Elementarprozesse auf molekularer Ebene zu kennen. Sie besteht darin, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit jedes Reaktionsteilnehmers (Reaktanden) von den Konzentrationen bzw. Partialdrücken aller Reaktanden und der Temperatur zu ermitteln. In ihrer

allgemeinsten Form läßt sich dann die Reaktionsgeschwindigkeit „r“ einer heterogenen Reaktion als Funktion der Temperatur, der Konzentration (oder Partialdruck) der gasförmigen Reaktionspartner bzw.-produkte, c_i , und der Konzentration der festen Reaktionspartner bzw. -produkte, c_{Aj} , ausdrücken:

$$r = f(T; c_1, c_2, \dots, c_i; c_{A1}, c_{A2}, \dots, c_{Aj}) \quad (\text{Gl.2.1})$$

Die Beziehung kann in temperatur- und konzentrationsabhängige Faktoren zerlegt werden:

$$r = k'_0 \cdot k'(T) \cdot f'(c_{\text{Gas}}) \cdot f''(c_A) \quad (\text{Gl.2.2})$$

Für die heterogenen Reaktionen von Kohlenstoff ist die Reaktionsgeschwindigkeit als Änderung der Masse des Kohlenstoffs als Funktion der Zeit definiert, die auch als Konversionsgrad X (Umsatz) bezeichnet wird. Sie wird häufig auf die zur Zeit t noch vorhandene C-Masse bezogen, so daß sie durch folgenden Ansatz formuliert werden kann [van Heek et al. 91]:

$$r_m = \frac{1}{(1-X)} \cdot \frac{dX}{dt} = -\frac{1}{m} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (\text{Gl.2.3})$$

wobei $X = 1 - \frac{m}{m_0}$ = Konversionsgrad des Kohlenstoffs, [dimensionslos] und

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt}, \text{ [g-C/(g-C}\cdot\text{min)]}$$

r_m = massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit, [g-C/(g-C·min)]

m = Masse des Kohlenstoffs in der Zeit t, [g-C]

m_0 = Anfangsmasse des Kohlenstoffs, [g-C]

t = Zeit, [min]

Die Zeiteinheit min ist für die praktische Versuchsauswertung am günstigsten. Bei dieser Definition weist r_m auf eine Reaktion erster Ordnung (bezogen auf die Kohlenstoffmasse) hin, wie es üblich ist, und auch für diese Arbeit angenommen wurde. Auf der anderen Seite ist r_m , ausgedrückt als Funktion ihres Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten (s. Gl.2.2), gleich:

$$r_m = k_m(T) \cdot M \cdot C_{\text{Gas}}^v \quad (\text{Gl.2.4})$$

mit $k_m(T)$ = massenbezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient, [$\text{m}^3\text{v}/(\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{\text{v}-1})$]

M = Molmasse des Kohlenstoffs, 12 g/mol

C_{Gas} = Gas-Konzentration im freien Gasraum, [mol/m^3]

v = formale Reaktionsordnung bezüglich Gas, [dimensionslos]

Aus Gl.2.3 und Gl.2.4 erhält man folgenden Ansatz:

$$-\frac{1}{m} \cdot \frac{dm}{dt} = k_m(T) \cdot M \cdot C_{\text{Gas}}^v \quad (\text{Gl.2.5})$$

so daß letztendlich erhalten wird:

$$k_m(T) = -\frac{1}{M \cdot m \cdot C_{\text{Gas}}^v} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (\text{Gl.2.6})$$

Der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient $k_m(T)$ ist abhängig von der Temperatur und wird nach der Arrhenius-Gleichung wie folgt ausgedrückt:

$$k_m(T) = k_{m,0} \cdot \exp(-E/R \cdot T) \quad (\text{Gl.2.7})$$

mit $k_{m,0}$ = Stoßfaktor, [$\text{m}^{3v}/(\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{v-1})$]

E = formale Aktivierungsenergie der Reaktion, [J/mol]

R = Gaskonstante, 8,314 J/(mol·K)

T = Temperatur, [K]

2.4 Oberflächenbezogene Formalkinetik

Die Reaktivität von Kohlenstoff gegenüber oxidierenden Gasen spielt bei verschiedenen technischen Anwendungen eine wichtige Rolle. In manchen Fällen ist eine höhere Reaktivität erwünscht, wie bei der Kohlevergasung, während in anderen Fällen eine möglichst geringe Reaktivität gesucht wird, wie bei der Verwendung von Graphit als Werkstoff. Bei der thermischen Abfallbehandlung, einem technischen Prozeß, bei dem es sich um die Verbrennung von Kohlenstoff handelt, ist u.a. ein vollständiger Ausbrand des Kohlenstoffs erwünscht.

Diese Reaktivität des Kohlenstoffs hängt hauptsächlich von drei Faktoren ab:

- 1) seiner chemischen Struktur,
- 2) den anorganischen Bestandteilen (oder Verunreinigungen) wegen ihrer potentiellen katalytischen Wirkung und der strukturellen Einflüsse, und
- 3) dem Grad der Porosität, der die Diffusion des gasförmigen Partners zu den aktiven Plätzen auf der reagierenden Oberfläche in großem Maße erleichtern oder limitieren kann.

Eine massenbezogene formalkinetische Beschreibung trägt dem Einfluß der Oberfläche auf die Geschwindigkeit von Festkörperreaktionen nicht Rechnung.

Da sich die heterogenen Reaktionen des Kohlenstoffs letztendlich auf der Oberfläche abspielen, und diese unabhängig von der Masse stark schwanken kann, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der gesamten zugänglichen Oberfläche des Feststoffs ausgedrückt werden:

$$r_s = k_m(T) \cdot (A_s)^{-1} \cdot M \cdot C_{\text{Gas}}^v \Rightarrow r_s = r_m \cdot (A_s)^{-1} \quad (\text{Gl.2.8})$$

mit r_s = oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit, [g-C/(m²·min)]

A_s = spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs, [m²/g]

Die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs A_s wird vor allem durch seine innere Oberfläche gebildet; sie ist abhängig vom Umsatz.

Ein einfaches Beispiel ist das Abbrennen nichtporöser C-Kugeln, dabei nimmt die spezifische äußere Oberfläche in definierter Weise mit dem Abbrand X zu. Die massenbezogene Formulierung für die Reaktionsgeschwindigkeit stellt die nächste Gleichung dar [van Heek et al. 91]:

$$r_m' = \frac{1}{(1-X)^{2/3}} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (\text{Gl.2.9})$$

Hierbei wird angenommen, daß die Reaktionsordnung gleich 2/3 ist, was durch den Fortschritt der Reaktion an der sphärischen Oberfläche erklärt wird. Modellmäßig wird die Berechnung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit in solchen Fällen folgendermaßen vereinfacht, so daß die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl.2.8 gleich ist [Schulte, A. 88], [Ranke, U. 90]:

$$r_s = k_m(T) \cdot (d_p \cdot \rho_p / 6) \cdot M \cdot C_{\text{Gas}}^v \quad (\text{Gl.2.10})$$

Mit $A_s = \frac{\text{Kugelfläche}}{\text{Masse}} = \frac{\text{Kugelfläche}}{\rho_p \cdot \text{Kugelvolumen}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot (d_p/2)^2}{\rho_p \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot (d_p/2)^3} = \frac{6}{d_p \cdot \rho_p}$, [m²/g]

d_p = Partikeldurchmesser, [m], ρ_p = Partikeldichte, [g/m³]

wobei Kugelvolumen = $4/3 \cdot \pi \cdot (d_p/2)^3$ [m³] und Kugelfläche = $4 \cdot \pi \cdot (d_p/2)^2$ [m²].

Bei früheren Modellen der heterogenen Kohlenstoff-Reaktionen ging man davon aus, daß die reagierende Oberfläche mehr oder weniger einheitlich ist. Dieser Annahme lagen jedoch grobe Vereinfachungen zugrunde.

An dieser Stelle scheint es daher besser, den Begriff der „aktiven Zentren“ zu verwenden, die im Grunde genommen den Verlauf dieser Reaktionen bestimmen. Dies führt zu den Begriffen

„Gesamtoberfläche“ (in der englischer Literatur als TSA = Total Surface Area), und „aktive Oberfläche“ (ASA = Active Surface Area) [Laine et al. 63]. Die aus einer genaueren Betrachtung der Oberflächen resultierende Beschreibung der Reaktionen wird in Kap. 2.5, 2.6 und 2.7 vorgestellt.

2.5 Die Porosität

Zuerst werden einige Aspekte der porösen Struktur des Kohlenstoffs kurz erläutert. Die äußere plus innere Oberfläche eines Kohlenstoffteilchens, die aufgrund seiner Porosität bis etwa 10000 mal größer als seine sichtbare äußere Oberfläche sein kann, wird als **Gesamtoberfläche** bezeichnet (**TSA**). Wichtig ist die Porenstruktur vor allem, weil sie als Difussionshindernis die lokale Konzentration der Gasreaktanden beeinflusst, wovon die gesamte Reaktivität des Kohlenstoffteilchens abhängt. Abb. 2.1 zeigt die Änderung der **Gaskonzentration** in einem porösen Kohlenstoffteilchen bei höherer Temperatur und schneller Reaktion bezogen auf den **Abstand** zum innersten Bereich einer Pore.

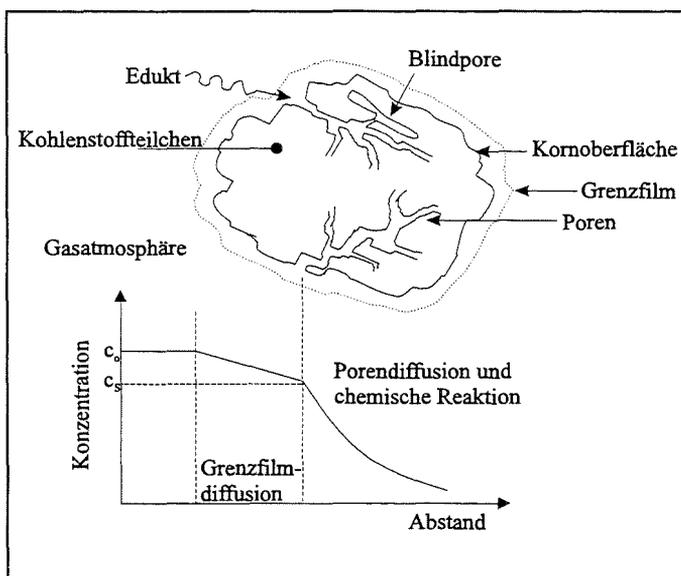


Abb. 2.1 Verlauf der Gaskonzentration in einem porösen Kohlenstoffteilchen (nach [Laurendau, N. 78])

Die poröse Struktur wird üblicherweise durch Messen der spezifischen Gesamtoberfläche, A_s , des Kohlenstoffs charakterisiert (s. Gl.2.8). Alternativ können auch andere Parameter, wie das spezifische innere Porenvolumen, V_s , und die Verteilung des Porendurchmesser, δ , verwendet werden. Die Gesamtoberfläche wird in den meisten Fällen durch Physisorption von Gasen gemessen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode findet man z.B. in [Seifert et al. 87]. Hierbei werden Adsorptionsisothermen aufgenommen, die durch Messungen der Menge an adsorbiertem Gas in der ersten Monolage mit Hilfe der BET- oder Dubinin-Polanyi-Gleichungen die unmittelbare Messung der Gesamtoberfläche gestatten. Poren werden in drei Größenklassen eingeteilt:

- Mikroporen, mit Radien kleiner als 1 nm,

- Mesoporen, mit Radien von 1 bis 25 nm und,
- Makroporen, mit Radien größer als 25 nm, die an den Bereich der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle bei Normalbedingungen heranreichen.

Meist wird vereinfacht angenommen, daß die Poren eine zylinderförmige Struktur besitzen. In Wirklichkeit liegen aber V-förmige, schlitzförmige, sogenannte flaschenhalsförmige oder auch sehr unregelmäßig geformte Poren nebeneinander vor. Ein wesentliches Merkmal ist hierbei, daß sich die Porenstruktur des Kohlenstoffs im Laufe der Reaktion, d.h. mit dem Konversionsgrad, ändert, so daß sowohl eine Erhöhung der Gesamtoberfläche durch Vergrößerung der Poren als auch eine Erniedrigung der Oberfläche durch Koaleszenz der Poren vorkommen kann.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs hängt im allgemeinen vom Konversionsgrad und somit von der Änderung der Gesamtoberfläche ab. Dieser Zusammenhang ist auf die Größe und Struktur der für das reagierende Gasmolekül zugänglichen Oberfläche zurückzuführen. Er ist Thema vieler Untersuchungen und gilt bis heute als nicht vollständig entschlüsselt. Eine Reihe verschiedener Modelle sind zur Auswertung und zu Voraussagen des Verhaltens der porösen Struktur verschiedener Kohlenstoffe vorgeschlagen worden: [Simons et al. 79], [Gavalas, G. 80], [Bhatia et al. 80], [Su et al. 85i], [Sandmann et al. 86], [Adams et al. 89], [D'Amore et al. 93], [Kantorovich et al. 94]. Allen Modellvorstellungen ist gemein, daß sie aus der Kenntnis der Anfangsstruktur des Porensystems, wie z.B. der anfänglichen Porosität, ϵ_0 , und der anfänglichen Gesamtoberfläche, TSA_0 , seine weitere zeitliche Entwicklung voraussagen wollen.

2.5.1 Die BET-Gleichung

Feststoffe haben die Eigenschaft, Gasmoleküle an ihrer Oberfläche zu adsorbieren. Die Oberfläche A einer eingewogenen Feststoffprobe läßt sich durch Kenntnis der für die Bedeckung einer Molekülschicht erforderlichen Gasmenge (Monoschichtkapazität, n_m) und des Platzbedarfs des Moleküls σ absolut bestimmen, so daß:

$$A = n_m \cdot \sigma \cdot N \quad (\text{Gl.2.11})$$

mit A = absolute Oberfläche des Feststoffs, [m^2]
 n_m = Monoschichtkapazität, [mol]
 σ = Platzbedarf eines Moleküls, [$\text{m}^2/\text{Molekül}$]
 N = Avogadrozahl, $6,023 \cdot 10^{23}$ Moleküle/mol

Die Abhängigkeit der adsorbierten Gasmenge vom Druck eines Gases über der Oberfläche bei konstanter Temperatur wird Adsorptionsisotherme genannt. Ihr typischer Verlauf wird in Abb.

2.2 dargestellt. Die Adsorptionsisothermen vom Typ II und Typ IV treten sehr häufig auf.

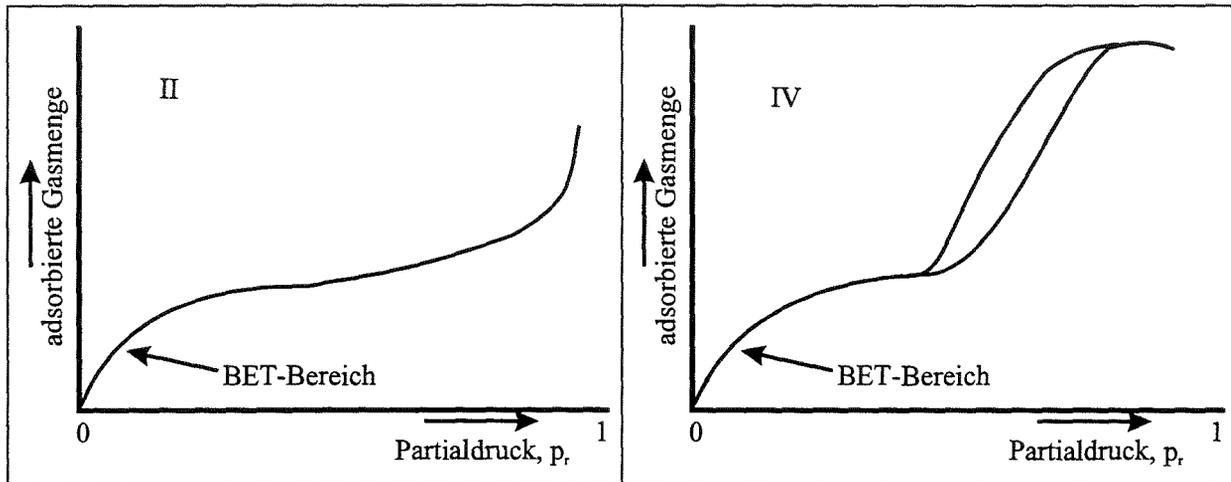


Abb. 2.2 Adsorptionsisotherme der „Typ 2“ (nichtporöses bzw. rein makroporöses Gut) und „Typ 4“ (mesoporöses Gut)

Die Isotherme des Typs II zeigt einen Wendepunkt, der auf zwei unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse hindeutet. Bis zum Wendepunkt und mit steigendem Druck wird eine Monoschicht aufgebaut (BET-Bereich). Jenseits des Wendepunktes werden mehrere Schichten überlagert, es addieren sich noch Wechselwirkungen zwischen den Gasschichten. Die Isotherme vom Typ IV zeigt vor dem Wendepunkt ein analoges Verhalten, danach weist jedoch das Vorhandensein der Hysterese auf einen Prozeß des Füllens von Poren hin.

Für Adsorptionsisothermen dieser beiden Typen bis zum Wendepunkt bietet die **BET-Gleichung** eine Beschreibung, die diese Adsorptionsisotherme physikalisch und statistisch begründet und dabei die Bestimmung der n_m ermöglicht [Brunauer et al. 38]. Das Füllen der Mesoporen (Hysterese) bei der Isotherme der Typ IV wird von einem Modell der Kapillarkondensation beschrieben.

Die BET-Gleichung berücksichtigt die Bildung einer Mehrzahl unterschiedlich vollständiger Adsorbatschichten, noch bevor die erste Monoschicht aufgefüllt ist. Folgende vereinfachende Annahmen werden gemacht:

- die Adsorptionsenergie der ersten Schicht ist von Bedeckungsgrad unabhängig,
- die Adsorptionsenergien für alle höheren Schichten sind untereinander gleich,
- die Wahrscheinlichkeit der Adsorption an einem bestimmten freien Platz ist von der Beladung der Nachbarplätze unabhängig,
- es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen.

Die BET-Gleichung lautet:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \cdot p_r}{(1 - p_r) \cdot (1 - p_r + C \cdot p_r)} \quad (\text{Gl.2.12})$$

Darin sind n = adsorbierte Gasmenge, [mol]

n_m = Monoschichtkapazität, [mol]

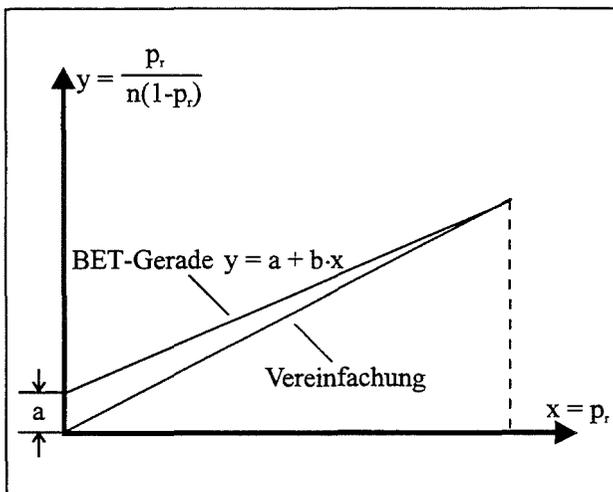
C = dimensionslose Konstante (enthält die Adsorptionsenergie),

p_r = Partialdruck = p/p_o ,

p = über der Probe gemessener Gasdruck, [Pa]

p_o = Sättigungsdampfdruck des Meßgases bei der Meßtemperatur, [Pa]

Gl.2.12 gibt gemessene Adsorptionsisothermen im Bereich $0,05 < p_r < 0,3$ meist gut wieder. Für die graphische Auftragung formt man die Gleichung um, sodaß sich eine Gerade ergibt, **die BET-Gerade**:



$$\frac{p_r}{n(1-p_r)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot p_r \quad (\text{Gl.2.13})$$

$$\Rightarrow y = a + b \cdot x$$

Abb. 2.3 BET-Gerade und ihre Vereinfachung (Einpunktmethode)

Die BET-Gerade kann durch Messung mehrerer Punkte, nach der sogenannten **Mehrpunktmethode**, ermittelt werden. Aus dem Ordinatenabschnitt $a = 1/n_m C$ und der Steigung $b = (C-1)/n_m C$ der BET-Geraden können die Konstante C sowie die Monoschichtkapazität n_m berechnet werden. Normalerweise läßt sich die BET-Oberflächen-Bestimmung durch die sogenannte **Einpunktmethode** vereinfachen (s. Abb. 2.3). Für praktische Anwendungen ergibt sich diese Vereinfachung aus der Tatsache, daß in der Regel $C \gg 1$ ist. Der Achsenabschnitt a wird damit vernachlässigbar, die Gerade wird durch den Koordinatenursprung gelegt und dadurch genügt die Messung nur eines Punktes der Adsorptionsisotherme, allerdings am oberen Gültigkeitsrand bei $p_r > 0,2$.

2.6 Theorie der aktiven Zentren

Die Hauptidee dieser Theorie ist, daß die Reaktion nur an bestimmten, begünstigten Plätzen auf der Oberfläche des Feststoffs stattfindet, den sogenannten aktiven Zentren. Die Summe aller aktiven Zentren wird als **aktive Oberfläche** bezeichnet (ASA = active surface area) und beträgt üblicherweise nur einen Teil der Gesamtoberfläche. Diese Stellen sind Inhomogenitäten im Kristallgitter, bei denen freie Valenzelektronen oder Ladungsungleichgewichte existieren, durch

die es zu Wechselwirkungen mit auftreffenden Gasmolekülen kommen kann. Die resultierenden Valenzkräfte bewirken eine Elektronenumverteilung und damit eine stärkere Gas-Feststoff-Bindung, die sogenannte Chemisorption. Die chemisorbierten Spezies werden **Oberflächen-Komplexe** genannt. Für Kohlenstoff sind diese Unregelmäßigkeiten zu lokalisieren an:

- Kohlenstoffstufen, Versetzungen oder Punktdefekten,
- anorganischen Verunreinigungen, und
- vorhandenen sauerstoff- und wasserstoffhaltigen funktionellen Gruppen.

An diesen Stellen findet, wie normalerweise auch bei der heterogenen Katalyse, zunächst die **Chemisorption der Gase** statt, die bei den gasförmigen Reaktionspartnern des Kohlenstoffs dissoziativ abläuft; d.h. O₂ wird in Form zweier O-Atome sorbiert, belegt also zwei Oberflächenplätze. Dann kann eine mögliche **Wanderung der Zwischenprodukte** erfolgen, bis sie eine Stelle finden, wo der Oberflächen-Komplex verankert bleibt, da energetisch bevorzugt. Am Ende erfolgt die **Desorption der Produkte** als Abschluß der chemischen Reaktion.

Wie diese Oberflächenkomplexe aussehen, ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Sie können aber eine saure (z.B. Carbonsäurestruktur) oder basische (z.B. γ -Pyron-Struktur) Natur haben, und sind beispielsweise mittels potentiometrischer Titration [Boehm et al. 70], [Boehm et al. 74] oder IR-Spektroskopie [Smith et al. 66] intensiv untersucht worden. Vorschläge für die Strukturen dieser Komplexe sind in den Abschnitten 2.8 und 2.9 vorgestellt.

2.7 Das Langmuir-Hinshelwood Modell

Die Kinetik der Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen wird am einfachsten mit dem Modell von Langmuir-Hinshelwood beschrieben. Die daraus abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen unterscheiden sich von den formalkinetischen Ansätzen in Gl.2.4 und Gl.2.8 Dieses Modell basiert auf folgenden Prämissen:

- 1) die Oberfläche ist homogen, d.h. die aktiven Plätze sind gleichmäßig verteilt,
- 2) lokale Adsorption tritt nur bei Stößen mit freien Plätzen auf,
- 3) pro Platz kann lediglich ein Molekül oder Atom adsorbiert werden,
- 4) es gibt keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Spezies,
- 5) der Oberflächenmechanismus ändert sich während des Verlaufs der Reaktion nicht,
- 6) der Bedeckungsgrad der Oberfläche ist stets kleiner als eine Monolage.

Die Chemisorption findet bei Stößen der Moleküle mit nicht bedeckten Oberflächenplätzen statt. Somit ist die Adsorptionsgeschwindigkeit proportional dem Bruchteil der **unbedeckten** aktiven Oberfläche $1-\theta$:

$$\hat{R}_a = \hat{k}_a \cdot C \cdot (1-\theta)^s, \quad s = 1,2 \quad (\text{Gl.2.14})$$

wobei \hat{R}_a = flächenbezogene Adsorptionsgeschwindigkeit, [g/(m²·min)]
 \hat{k}_a = flächenbezogener Adsorptionsgeschwindigkeitskoeffizient, [g/(m²·min·(mol/m³))]
 C = lokale Gaskonzentration, [mol/m³]
 θ = Bruchteil der bedeckten aktiven Oberfläche, [dimensionlos]

Die Sorptionsordnung „s = 1“ beschreibt eine monomolekulare (single site) Adsorption, „s = 2“ eine dissoziative (two site) Adsorption. Nach der Arrhenius-Gleichung gilt weiterhin,

$$\hat{k}_a = k_{a0} \cdot \exp(-E_a/R \cdot T) \quad (\text{Gl.2.15})$$

wobei k_{a0} = Stoßfaktor, [g/(m²·min·(mol/m³))]
 E_a = Aktivierungsenergie für Chemisorption, [J/mol]

Die Desorption ist proportional dem Bruchteil der bedeckten aktiven Oberfläche θ . Ihre Geschwindigkeit wird durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\hat{R}_d = \hat{k}_d \cdot \theta^{s'}, \quad s' = 1, 2 \quad (\text{Gl.2.16})$$

In diesem Fall beschreibt s' ähnlich wie bei der Adsorption eine monomolekulare oder eine assoziative Desorption. Nach der Arrhenius-Gleichung gilt:

$$\hat{k}_d = k_{d0} \cdot \exp(-E_d/R \cdot T) \quad (\text{Gl.2.17})$$

deren Werte bezüglich des Desorptionsvorganges, sowohl für k_{d0} als auch für E_d dieselbe Bedeutung haben wie in Gl.2.15.

Bei den Verbrennungs- oder Vergasungsreaktionen von Kohlenstoff sind sehr wahrscheinlich eine dissoziative Chemisorption, $s = 2$, und eine monomolekulare Desorption, $s' = 1$, die typischen Einzelschritte [Laurendau, N. 74]. In diesem besonderen Fall erhält man durch Gleichsetzen der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit aus Gl.2.14 und Gl.2.16 den folgenden Ausdruck:

$$a \cdot C \cdot \theta^2 - (2 \cdot a \cdot C + 1) \cdot \theta + a \cdot C = 0 \quad (\text{Gl.2.18})$$

wobei $a = \frac{\hat{k}_a}{\hat{k}_d}$. Das Dividieren von Gl.2.18 durch $a \cdot C$ ergibt:

$$\theta^2 - (2 + 1/a \cdot C) \cdot \theta + 1 = 0$$

mit $\theta = \left(1 + \frac{1}{2aC}\right) + \left(\frac{1}{aC} \left(1 + \frac{1}{2aC}\right)\right)^{1/2}$ oder $\left(1 + \frac{1}{2aC}\right) - \left(\frac{1}{aC} \left(1 + \frac{1}{2aC}\right)\right)^{1/2}$

Aus den komplexen Lösungen von Gl.2.18 und mit $\hat{R}_d = \hat{k}_d \cdot \theta$ findet man nicht nur eine ganzzahlige Reaktionsordnung ν von null oder eins, sondern auch Bruchteile zwischen 0 und 1, wie sie in dieser Arbeit sowohl für die Verbrennungsreaktion als auch für die Boudouard-Reaktion gemessen wurden.

Das **Langmuir-Hinshelwood-Modell (LH)** stellt häufig eine zu starke Vereinfachung dieser Reaktionen dar und weicht von den Meßergebnissen vor allem dann ab, wenn eine Wanderung (Migration) der Spezies auf der Oberfläche (Zwei-Zentren-Mechanismus) vorkommt, inhomogene Oberflächen vorhanden sind oder wenn mehrere Komponenten an den Reaktionen teilnehmen.

Eine Möglichkeit, solchen Effekten Rechnung zu tragen, bietet als Erweiterung des LH-Modells die **Elovich-Gleichung**. Dabei wird das Vorhandensein einer inhomogenen Oberfläche und eine mögliche Wechselwirkung zwischen chemisorbierten Spezies einbezogen. Aktive Plätze mit einer höheren Adsorptionsenthalpie werden zuerst besetzt. Mit einer Zunahme des Bedeckungsgrades wird die weitere Adsorption behindert, während die Desorption gefördert wird. Deswegen gelten für dieses Modell folgende Ausdrücke:

$$\text{für die Adsorption:} \quad E_a = E_{a0} + \omega_a \cdot \theta \quad (\text{Gl.2.19})$$

$$\text{für die Desorption:} \quad E_d = E_{d0} + \omega_d \cdot \theta \quad (\text{Gl.2.20})$$

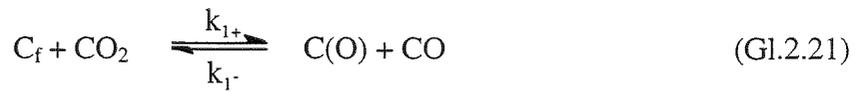
wobei E_{a0}, E_{d0} = Aktivierungsenergien bei $\theta = 0$

ω_a, ω_d = zusätzliche Oberflächenenergiekonstanten

In den beiden folgenden Kap. 2.8 und 2.9 wird das LH-Modell auf die in dieser Arbeit untersuchten Verbrennungs- und CO_2 -Vergasungsreaktionen angewandt.

2.8 Die Boudouard Reaktion $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$

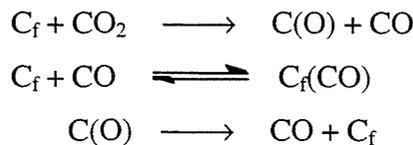
Diese Reaktion ist stark endotherm und gegenüber der Verbrennungsreaktion von Kohlenstoff sehr langsam. Diese zwei Charakteristiken haben es erlaubt, ihren Mechanismus im Vergleich zur Verbrennungsreaktion leichter herzuleiten, so daß sie heutzutage als fast entschlüsselt gilt [Laurendeau, N. 78]. Die Boudouard-Reaktion ist unter Anwendung des LH-Modells erfolgreich beschrieben worden. Ergun schlug schon 1956 vor [Ergun et al. 56], daß die Kohlenstoffoxidation (Gl.2.21) ein reversibler Prozeß ist, weil CO die Reaktion (Rückreaktion von Gl.2.21) aufgrund seiner Fähigkeit, Kohlenstoff-Komplexe zu reduzieren, hemmt. Die Reihenfolge der elementaren Schritte dieses Vorschlags sieht folgendermaßen aus:



mit C_f = reaktive oder potentiell reaktive freie Stelle

$C(O)$ = Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächen-Komplex (besetzte Stelle)

Früher wurde ein anderer Mechanismus vorgeschlagen [Gadsby et al. 48], bei dem der Hemmungseffekt von CO durch Chemisorption an den freien Stellen (C_f) erfolgte, wobei die Reaktion über folgende Elementarschritte verläuft:



Der von Ergun vorgeschlagene Mechanismus beschreibt jedoch die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten besser, wie später auch andere Autoren bestätigt haben, z.B. [Hüttinger et al. 90]. Die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit in $[g/(m^2 \cdot min)]$ ist nach dem Konzept des stationären Zustands (steady-state) für den Oberflächenkomplex $C(O)$, d.h. für $dC_{C(O)}/dt = 0$, und nach Gl.2.21 und Gl.2.22 gegeben durch:

$$r_s = \frac{M \cdot C_T \cdot k_{1+} \cdot C_{CO_2}}{1 + \left(\frac{k_{1-}}{k_2}\right) \cdot C_{CO} + \left(\frac{k_{1+}}{k_2}\right) \cdot C_{CO_2}} \quad (Gl.2.23)$$

mit C_T = gesamte Oberflächenkonzentration an aktiven Zentren, $[mol/m^2]$, d.h. $C_T = C_f + C_{C(O)}$

Dabei können zwei Grenzfälle auftreten:

1. Fall $(k_1/k_2) \cdot C_{CO} \ll 1$ und $(k_{1+}/k_2) \cdot C_{CO_2} \ll 1$

$$\Rightarrow r_s = M \cdot C_T \cdot k_{1+} \cdot C_{CO_2}; \nu = 1$$

2. Fall $(k_1/k_2) \cdot C_{CO} \ll 1$ und $(k_{1+}/k_2) \cdot C_{CO_2} \gg 1$

$$\Rightarrow r_s = M \cdot C_T \cdot k_2; \nu = 0$$

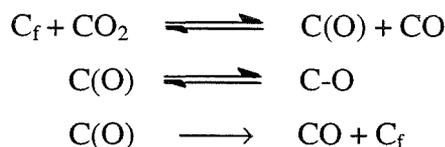
Beide Ausdrücke für r_s sind, wie erwartet, sehr ähnlich wie Gl.2.8 (S. 9), wobei die Reaktionsordnung ν zwischen diesen Grenzfällen auch einen Wert zwischen 0 und 1 zeigen kann, wie in dieser Arbeit bestimmt wurde.

Bei der Berechnung von C_T wird hier aber nicht berücksichtigt, daß ein Teil der C-Randatome auch mit Wasserstoff (C(H)-Komplexe) gesättigt sein kann. Beachtenswert bei dieser Gleichung ist, daß r_s und C_T proportional zueinander sind. Das zeigt, was für eine wichtige Rolle die Definition der „aktiven Oberfläche“ spielt. Bei allen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen ist daher für die Bestimmung der oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit die Kenntnis von C_T von entscheidender Bedeutung. Um diese Frage zu beantworten, wurden eine Vielzahl von Arbeiten geführt. Die Bestimmung der Verteilung der aktiven Zentren wurde vor allem durch zwei experimentelle Wege verfolgt:

- Untersuchung der Oberfläche mit Hilfe der „**Temperatur-programmierten Desorption**“ (TPD). Damit werden die verschiedenen Stellen auf der Oberfläche bezüglich ihrer Energie charakterisiert [Hüttinger, K. 90], [Hall et al. 90],
- direkte Konzentrationsbestimmung der aktiven Zentren bei Reaktionsbedingungen mit Hilfe der „**Transienten Kinetik**“ (TK) [Jiang et al. 89], [Lizzio et al. 90], [Kaptjein et al. 95].

Bei der **TPD-Technik** wird die Probe in einer inerten Atmosphäre mit einer linearen Aufheizgeschwindigkeit so hoch bzw. so lange aufgeheizt, bis die gesamte Menge der Oberflächenkomplexe desorbiert ist. Die Aufheizgeschwindigkeit soll schnell genug sein, um mögliche Readsorptionsvorgänge der desorbierten Spezies zu verhindern. Das Desorptionsspektrum liefert Informationen über die Geschwindigkeitskonstante, den Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie der Desorptionsreaktion.

Bei der **TK-Technik** wird die Probe direkt nach der Reaktion bei einer bestimmten Temperatur und Gaszusammensetzung schlagartig einem inerten Gas ausgesetzt, so daß die Antwortkurve auch sehr schnelle Änderungen wiedergibt. Auf diese Weise können aus dem Zeitverlauf der verzögerten CO- und CO₂-Freisetzung Informationen über die Natur und Konzentration der Oberflächenkomplexe erhalten werden. Die Anwendung dieser TK-Technik lieferte einen neuen Vorschlag für den Mechanismus der Boudouard-Reaktion, der folgendermaßen formuliert wurde [Lizzio et al. 90],

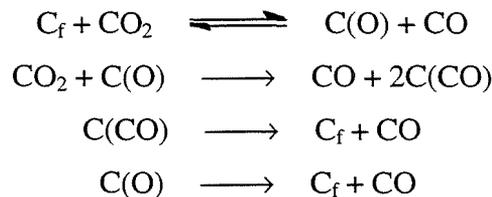


mit $C(O)$ = Kohlenstoff-Sauerstoff Zwischenstufe an der Oberfläche, die entweder einen stabilen C-O Oberflächenkomplex bildet oder als CO desorbiert wird

C-O = stabiler Oberflächenkomplex

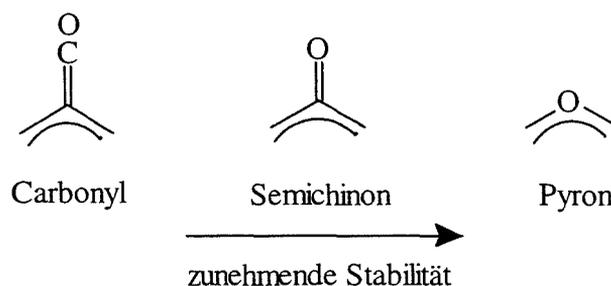
Bei diesem Mechanismus wird angenommen, daß die Oberflächen-Komplexe verschiedener Natur sind und in zwei Klassen eingeteilt werden können: die stabilen C-O Komplexe und die labilen C(O) Komplexe. Der Anteil der Oberfläche, der mit den „labilen“ Komplexen bedeckt ist, wird als **reaktive Oberfläche** bezeichnet (in der englischer Literatur als **RSA = reactive surface area**).

Beim Vorschlag von Lizzio et al. befindet sich der stabile C-O Komplex im Gleichgewicht mit dem reaktiveren C(O) Komplex. Darüber hinaus können diese stabilen Komplexe auf keinen Fall bei der Reaktionstemperatur direkt desorbiert werden. Stabile C-O Komplexe besitzen deshalb eine Hemmungsfunktion (Passivierung der Kohlenstoffoberfläche) [Laine et al. 63]. Sie können aber nach dem obigen Mechanismus als Zwischenstufe an der Reaktion teilnehmen. In diesem Fall ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Zersetzung der C(O)-Zwischenstufe. Ein ähnliches Modell wurde neulich vorgeschlagen [Moulijn et al. 95]. Es stellt ein Vier-Schritt-Reaktionsschema dar:

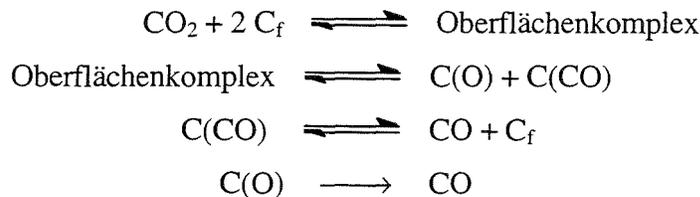


Wie üblich reagiert CO₂ beim ersten Schritt mit einer aktiven Kohlenstoffstelle C_f, wobei sich CO und ein relativ stabiler C(O)-Komplex bildet. In einem zweiten Schritt wandelt sich dieser Komplex durch Oxidation einer benachbarten Stelle in einen reaktiveren Komplex um. Anschließend zersetzen sich beide Komplexe C(O) + C(CO) in CO-Gas und eine neue aktive Stelle. Beide elementaren Schritte verlaufen mit verschiedenen Geschwindigkeiten entsprechend der Desorption der reaktiveren (labilen) und der stabilen Komplexe. Hier soll beachtet werden, daß beide Vorschläge von der Annahme ausgehen, daß sowohl labile als auch stabile Oberflächenkomplexe vorhanden sind.

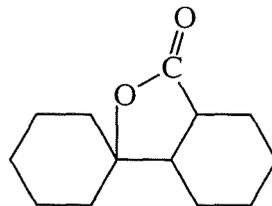
Wie diese Komplexe während der Vergasung aussehen könnten, zeigt die folgende Abbildung, wobei die aromatische Graphenstruktur des Kohlenstoffs nicht gezeichnet ist. Die Stabilitätsreihenfolge wäre hier Carbonyl < Semichinon < Pyron-Gruppe.



Hierbei trägt die Pyron-Struktur nur dann zur Vergasung bei, wenn auch die benachbarten Kohlenstoffatome zersetzt werden. Die oben genannten Komplexe können im Fall der Semichinon-Struktur als C(O), im Fall der Carbonyl-Struktur als C(CO) bezeichnet werden. Schließlich ist an dieser Stelle auch das „Zwei-Zentren“-Modell von Koenig erwähnenswert [Koenig et al. 85], [Koenig et al. 86]. Der entsprechende Mechanismus wird wie folgt formuliert:



Dabei steht C(CO) für ein chemisorbiertes CO, und eine mögliche Struktur für den „Zwei-Zentren-Oberflächenkomplex“ ist:



Wie der Name andeutet, läuft dieser Mechanismus im Gegensatz zu dem früheren „Ein-Zentren-Modell“ über einen elementaren Schritt ab, bei dem das CO₂ dissoziativ chemisorbiert wird; dabei werden sowohl das O-Radikal als auch das CO-Radikal an freien Stellen adsorbiert. Koenig hat mehrere Hinweise geliefert, um sein Modell zu beweisen; es ist vor allem für geringere CO Konzentrationen geeignet. Trotzdem wird das „alte“ Modell von Ergun als der Mechanismus der Wahl zur Beschreibung der Boudouard-Reaktion betrachtet.

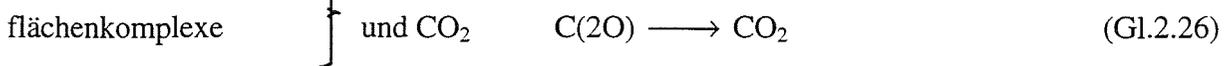
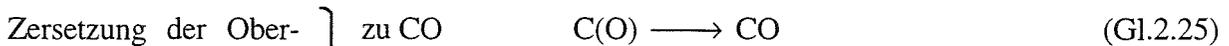
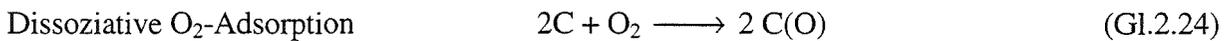
Die Ausführungen in diesem Kapitel zeigen, welche Unsicherheiten auch heute noch bei der Formulierung eines zuverlässigen Reaktionsmechanismus für diese einfache, lange bekannte und technisch genutzte Reaktion existieren. Bei der noch länger bekannten und weltweit im Milliarden-Tonnen-Maßstab genutzten „einfachen“ C-Verbrennung sind die Unsicherheiten noch beträchtlich größer wie das folgende Kapitel zeigt.

2.9 Die Oxidationsreaktion $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}, \text{CO}_2$

Diese Reaktion wird von allen vier Vergasungsreaktionen des Kohlenstoffs am wenigsten verstanden, obwohl ihr eine kaum noch übersehbare Vielzahl von Arbeiten gewidmet wurde; Übersichtsartikel sind beispielsweise [Ranish, J. 84], [Walker et al. 91]. Ein Faktor, der ihre Untersuchung erschwert, ist die hohe negative Reaktionsenthalpie (s. Tabelle 2.1), so daß die Bestimmung der genauen Teilchentemperatur meist mit einer gewissen Unsicherheit verbunden

ist. Dadurch wird auch eine zuverlässige Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erschwert. Man findet häufig eine Temperaturdifferenz zwischen Feststoff und Gasphase von über 100 K sogar für Korngrößen unter 100 μm . Deswegen wird oft eine fehlerhafte Aktivierungsenergie ermittelt.

Der Mechanismus der C-Verbrennung läßt sich nach [Walker et al. 91] vereinfacht durch folgende Elementarreaktionen beschreiben:

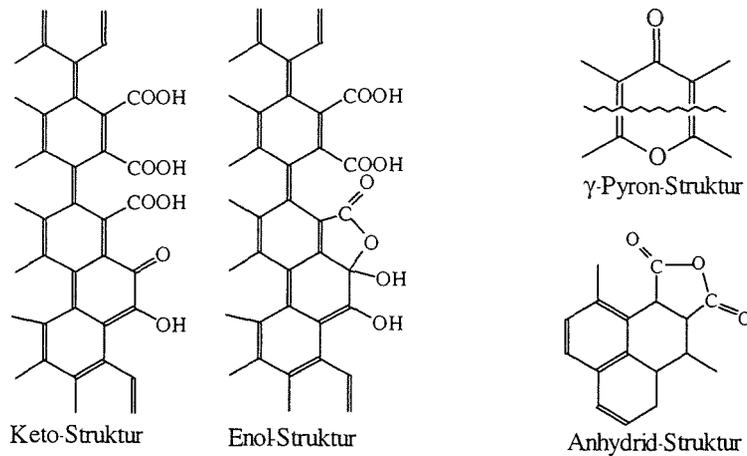


Die Möglichkeit von sekundären Reaktionen ist größer als z.B. bei der Boudouard Reaktion, bei der lediglich CO gebildet wird. Bei der Verbrennung muß man mit der Anwesenheit von CO und CO₂ als Reaktionsprodukten rechnen. Unter gewissen Bedingungen können beispielsweise die folgenden zwei Nebenreaktionen ablaufen:

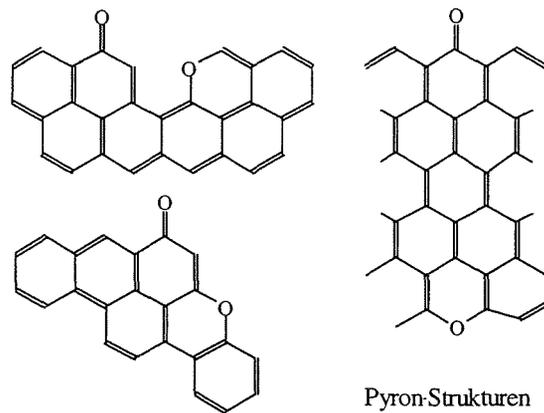


In dem „niedrigen“ Temperaturbereich, bei dem die Verbrennungsreaktion normalerweise untersucht wird (um Störungen durch Transportprozesse zu vermeiden), gewinnen katalysierte Reaktionen an Bedeutung. Es ist nicht einfach, sie von den nicht-katalysierten Reaktionen zu unterscheiden, wodurch die Interpretation der gemessenen Werte zusätzlich erschwert wird.

Ein besonderes Charakteristikum der Oxidationsreaktion sind die zwei primären Reaktionsprodukte, CO und CO₂ [Phillips et al. 70]. Die verschiedenartig chemisorbierten Sauerstoffatome an der Kohlenstoffoberfläche werden summarisch als sog. **Oberflächenkomplexe** bezeichnet. Diese „Komplexe“ sind schon bei niedrigen Temperaturen vorhanden, viel niedrigeren als denjenigen, bei denen die Oxidationsreaktion beginnt. Sie wurden bei 195 K im Fall von graphitiertem Ruß [Bansal et al. 70] oder sogar schon bei 100 K im Fall vom HOPG (**highly oriented pyrolytic graphite**) [Schlögl, R. 94] beobachtet. Das Produkt CO könnte ursprünglich aus Carbonyl-Gruppen stammen, CO₂ beispielsweise aus Lactonen. Sowohl CO als auch CO₂ könnten auch aus Anhydrid-Strukturen gebildet werden [Smith et al. 66]. Weitere Strukturvorschläge für diese Komplexe zeigt die nächste Abbildung [Boehm et al. 70], [Boehm et al. 74], [Henschke et al. 94],



Man beachte, daß einige der funktionellen Gruppen H-Atome enthalten, die in „reinem“ Kohlenstoff gar nicht vorhanden sind. Ob und wie weit H-Atome einen Einfluß auf die Verbrennungskinetik haben, ist nicht klar. Die Keto- und Enol-Strukturen befinden sich im Gleichgewicht und stellen die **sauren** Oberflächenkomplexe dar; die γ -Pyron-Struktur dagegen die **basischen** Oberflächenkomplexe. Die gewellte Linie weist auf eine Pyron-Struktur hin, die durch ein konjugiertes Bindungssystem getrennt ist, wie im folgenden Beispiel:



Ein weiteres Merkmal der Oxidationsreaktion ist die Tatsache, daß die unkatalysierte Reaktion mit molekularem O_2 ausschließlich an Rändern und Punktdefekten des Graphitkristalls stattfindet (d.h. an der aktiven Oberfläche oder ASA). Mit atomarem Sauerstoff dagegen tritt die Reaktion auch auf der Basisfläche des Kristalls (Graphenebene) ein, wo neue Defekte geschaffen werden.

Wie aus Tabelle 2.1 (S. 6) deutlich wird, ist von der thermodynamischen Seite her die Verbrennungsreaktion von Kohlenstoff extrem begünstigt (in diesem Fall $\Delta G \approx \Delta H$). Die Reaktion ist jedoch kinetisch stark gehemmt und läuft nur langsam ab, wenn nicht ein erheblicher Energiebetrag zur Aktivierung aufgewendet wird.

Eine weitere Komplikation für die Reaktion besteht darin, daß die chemischen Bindungen des graphitischen Kohlenstoffs nicht gleichmäßig im Raum verteilt sind (anisotrope Adsorption und

Desorption), sondern daß die größte Elektronendichte in der Graphenebene lokalisiert ist, in der zwischen benachbarten C-Atomen eine starke Wechselwirkung herrscht. Senkrecht dazu treten nur schwächere Kräfte auf und die Stapelung der Graphen-Schichten ist darum häufig gestört. Diese Anisotropie wirkt sich natürlich auch auf die Kinetik der Oxidation aus. Für die Oxidation von graphitischem Kohlenstoff bedeutet das, daß der Festkörper Schicht für Schicht abgetragen wird [Thomas, J.M. 65].

Für den Verlauf der Reaktion ist zunächst die Aktivierung des graphitischen Kohlenstoffs notwendig. Jedes C-Atom muß sich von seinen drei nächsten Nachbarn lösen, was zu einer radikalischen Elektronenstruktur führt. Dadurch entstehen sehr energiereiche Defekte. Zudem wird das aromatische π -Elektronensystem in der zweidimensionalen Reaktionszone durch die sukzessive Entfernung von Kohlenstoffatomen zerstört.

Vor Beginn der Reaktion sind Gitterdefekte oftmals durch Heteroatome abgesättigt, während der Reaktion durch die sogenannten **Oberflächenkomplexe**. Ohne die Desorption dieser Oberflächenkomplexe kann keine Reaktion stattfinden [Boehm et al. 70]. Die Aktivierung des reaktionsträgen Sauerstoffmoleküls (Dissoziationsenergie $\Delta H^\circ = 498 \text{ kJ/mol}$) stellt ein weiteres energetisches Hemmnis für die Reaktion dar. Zunächst müssen zwei Elektronen aus dem C-Substrat auf ein Sauerstoffmolekül übertragen werden, bevor die eigentliche Reaktion stattfinden kann. Voraussetzung dafür ist eine elektronenreiche Stelle des Substrats. Die (001)-Ebene einer perfekten Graphen-Schicht ist solch ein elektronenreiches Substrat und kann Sauerstoffmoleküle gut aktivieren. Prismenflächen dagegen sind bevorzugte Plätze der Vergasungsreaktionen, verfügen aber über keine delokalisierten Elektronen. Sie können O_2 nur über eventuell vorhandene „reaktive Radikalstrukturen“ aktivieren. Dissoziiert das O_2 -Molekül, können die resultierenden O-Atome einen Teil der freigesetzten Bindungsenergie für eine Migrationsbewegung verwenden. Dadurch können sie kollidieren, rekombinieren und desorbieren oder sie können mit C eines Defektes der Graphen-Schicht reagieren. Daraus folgt, daß zwei verschiedene „aktive Zentren“ auf der Oberfläche vorhanden sind; ein elektronenreiches zur Aktivierung von O_2 und ein elektronenarmes zur Reduktion eines O-Atoms.

Der Mechanismus für diese Reaktion ist in Abb. 2.4 schematisch wiedergegeben [Schlögl, R. 94]. Beim ersten Reaktionsschritt wird der molekulare Sauerstoff an einem elektronenreichen Zentrum, C^* , auf der Basisfläche aktiviert. Je nach Temperatur T und Bedeckungsgrad der Oberfläche Φ ergeben sich drei Reaktionswege: sind T und Φ hoch, werden Rekombination und Desorption die vorherrschenden Prozesse sein, bis eine so geringe Bedeckung Φ erreicht ist, daß die Möglichkeit ein elektronenarmes Zentrum ($\text{C}\square$) zu erreichen, wahrscheinlicher ist und sich somit eine kovalente Bindung C-O bilden kann. Im Fall, daß T und Φ niedrig sind, kann das Sauerstoffatom sogar an einem Aktivierungszentrum, C^* , chemisorbiert werden. Sind einmal die C-O-Spezies gebildet, gibt es wiederum drei mögliche Reaktionswege, die wie vorher

ebenfalls von T , Φ , der Anwesenheit von Heteroatomen und vom Gesamtdruck abhängen. Bei geringerer T und in Anwesenheit von Wasserstoff bilden sich stabile Oberflächenkomplexe, die die Reaktion blockieren. Bei höherer T werden die C-O-Gruppen in das thermodynamisch stabilere CO-Gas umgewandelt. Bei hoher T und hohem Φ mit atomarem Sauerstoff wird die C-O-Gruppe weiter oxidiert, und es entsteht CO_2 .

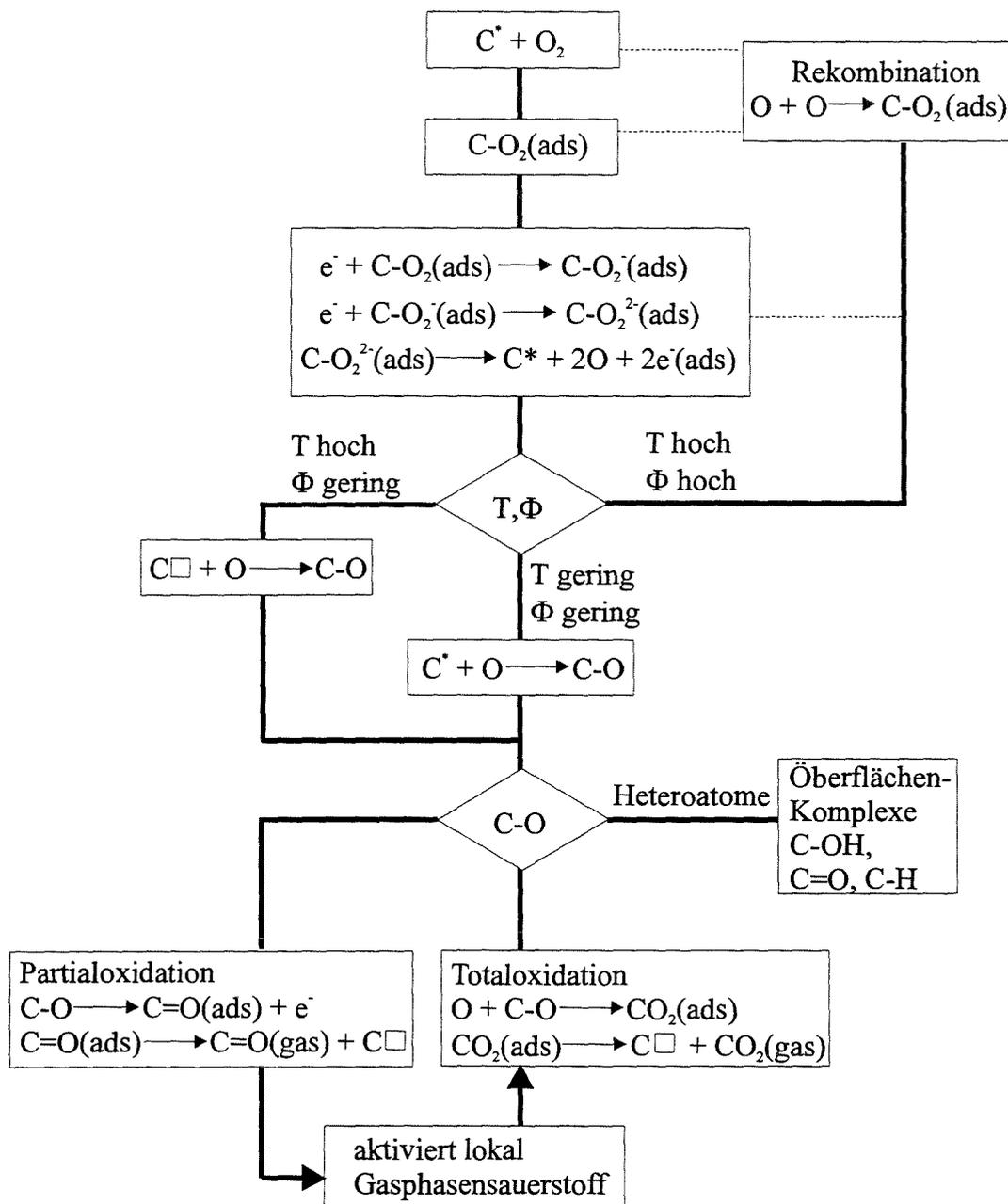


Abb. 2.4 Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs $\text{C} + \text{O}_2$. C^* : elektronenreiche, $\text{C}\square$: elektronenarme Konfiguration (Prismenfläche, Punktdefekte auf der Basisfläche), C-O : Oberflächenkomplexe, T : Temperatur, Φ : Bedeckungsgrad

An dieser Stelle sollte der Begriff der **reaktiven Oberfläche** oder RSA nochmals betrachtet werden [Lizzio et al. 90]. Die RSA ist deshalb wichtig, weil die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Produkt aus reaktiver Oberfläche (Φ_{rsa}) und einem Reaktionsgeschwindigkeits-koeffizienten ist [Ranish et al. 93]. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt (Kap. 2.8), versteht man unter RSA diejenigen Kohlenstoffatome, welche C(O)-Komplexe bilden und später als Gasprodukt desorbieren. Im Unterschied dazu bleiben die stabilen C(O)-Komplexe viel länger auf der Oberfläche des Kohlenstoffs, im extremen Fall unendlich lange, wenn das reagierende Gas durch ein inertes ersetzt wird. Eine Eigenschaft dieser labilen Komplexe ist, daß sie erst bei höherer Beladung Φ gebildet werden, so daß gleichzeitig auch ihre Desorption gefördert wird.

Ein anderer Mechanismus der Verbrennungsreaktion wurde von [Henschke et al. 94] vorgeschlagen:



Die Reaktionen (Gl.2.29) und (Gl.2.30) beschreiben die Aktivierung eines Sauerstoffmoleküls. Sie erfolgt an einer reduzierenden Stelle C^* auf der graphitischen Oberfläche durch Donation von π Elektronen. Aus der gebildeten molekularen anionischen Zwischenspezies wird schließlich ein chemisorbiertes Sauerstoffatom, $C(O)$, erzeugt. Durch den Überschuß an Bindungsdissoziationsenergie wandern die Atome auf der perfekten Basisfläche einer Graphen-Schicht bis sie sich an einer Defektstelle treffen (C_{def}). An dieser Stelle wird durch kovalente Bindung die Spezies C-O gebildet (Gl.2.31). Sie kann dann desorbieren, wenn die Reaktionsbedingungen eine schnelle Oxidation bevorzugen, zu CO (Gl.2.32) oder zu CO_2 weiter oxidieren, wenn die kinetischen Bedingungen eine vollständige Oxidation vorziehen (Gl.2.33). Sowohl elektronische als auch topotaktische Faktoren können die Schritte (Gl.2.29) und (Gl.2.30) beeinflussen. Lediglich topochemische Eigenschaften des Kohlenstoffsubstrats kontrollieren den elementaren Schritt (Gl.2.31), während Reaktionen (Gl.2.32) und (Gl.2.33) sowohl von externen Parametern als auch von Faktoren, die eine C(O)-Entstehung bedingen, bestimmt werden.

Eine andere Beobachtung bei höheren Drücken über 0,1 MPa, ist die Erzeugung **superaktiver Stellen** (nascent sites) durch Desorption der C(O)-Gruppen [Ranish et al. 93]. Diese Stellen sind dadurch charakterisiert, daß sie ungepaarte σ -Elektronen besitzen oder eine energiereiche geometrische Konfiguration annehmen können. Wenn ein Sauerstoffmolekül an diese Stelle

stößt, bevor es energetisch einen weniger reaktiveren Zustand erreicht, kann unmittelbar ein Oberflächenkomplex gebildet werden (Gl.2.35):



Mit $C^\#$ wird eine superaktive, während der Reaktion gebildete Stelle bezeichnet.

Die Reaktionen (Gl.2.34) und (Gl.2.35) werden als Vereinfachungen angesehen. Sie stellen aber die Bildung eines tatsächlichen Komplexes dar. Durch (Gl.2.36) wird die Entstehung einer superaktiven Stelle und die eigentliche Reaktion beschrieben. Hierbei wird aber nur die Erzeugung von CO berücksichtigt. Die superaktive Stelle kann sich wieder in eine weniger aktive Form umwandeln (Gl.2.37), so daß die gesamte aktive Oberfläche aus normalen C-, superaktiven C- und bedeckten C(O)-Stellen besteht.

Nimmt man einen stationären Zustand für die superaktiven und bedeckten Stellen an, erhält man folgenden vereinfachten Ausdruck für die Geschwindigkeit der Verbrennungsreaktion in $[g/m^2 \cdot min]$, r_s , nach Gl.2.36:

$$r_s = \frac{M \cdot C_T \cdot k_c (k_d \cdot C_{O_2}^{1/2} + k_b \cdot C_{O_2})}{\left(\frac{k_c \cdot k_d}{k_a} \right) + (k_c + k_d) \cdot C_{O_2}^{1/2} + k_b \cdot C_{O_2}} \quad (Gl. 2.38)$$

C_T ist die Oberflächenkonzentration an aktiven Zentren $[mol/m^2]$.

Wie bei der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung der Boudouard-Reaktion (Gl.2.23) kann diese Gleichung auch vereinfacht werden. Exemplarisch wird die Herleitung ausgeführt, wobei folgende Bedingungen gelten:

- $(k_c + k_d) \cdot C_{O_2}^{1/2} \ll (k_c \cdot k_d / k_a)$ und $k_b \cdot C_{O_2} \ll (k_c \cdot k_d / k_a)$

$$\Rightarrow r_s = M \cdot C_T \cdot \frac{k_a}{k_d} (k_d \cdot C_{O_2}^{1/2} + k_b \cdot C_{O_2}) = M \cdot C_T \cdot k_a \cdot C_{O_2}^{1/2} \left(1 + \frac{k_b}{k_d} \cdot C_{O_2}^{1/2} \right)$$

an dieser Stelle sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Fall: $\frac{k_b}{k_d} \cdot C_{O_2}^{1/2} \ll 1$

$$\Rightarrow r_s = M \cdot C_T \cdot k_a \cdot C_{O_2}^{1/2} \quad ; \nu = 1/2$$

$$2. \text{ Fall: } \frac{k_b}{k_d} \cdot C_{O_2}^{1/2} \gg 1$$

$$\Rightarrow r_s = M \cdot C_T \cdot \frac{k_a \cdot k_b}{k_d} \cdot C_{O_2}; \nu = 1$$

Die erhaltenen stark vereinfachten Ausdrücke sind dem formalkinetischen Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit, Gl.2.8, sehr ähnlich. Daher ist eine Reaktionsordnung ν für die Verbrennung zwischen 0 und 1, wie sie in dieser Arbeit gemessen wurde, zu erwarten. Daß für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht die Gl.2.38 für die Verbrennung oder die Gl.2.23 für die CO_2 -Vergasung, sondern die Gl.2.8 angewendet wurde, lag an der **relativen** Einfachheit des globalen Ansatzes, der keine kinetischen Parameter der elementaren Einzelschritte der Reaktionen erforderte, da diese mit der in dieser Arbeit verwendeten Experimentiertechnik nicht zugänglich waren.

2.10 Katalyse der Vergasungsreaktionen von Kohlenstoff

2.10.1 Katalysatormetalle

Die durch Verunreinigungen verursachte Katalyse ist eine zusätzliche Komplikation für die kinetische Beschreibung. Der Einfluß anorganischer Verunreinigungen auf die Vergasung und Verbrennung des Kohlenstoffs ist intensiv untersucht worden und in ausführlichen Übersichtsartikeln beschrieben [Walker et al. 68], [McKee, D. 81]. Trotzdem sind die Mechanismen der Katalysatoren dabei so wenig verstanden, daß sich bisher noch kein praktischer Weg zu ihrer gezielten Anwendung gezeigt hat [Schlögl, R. 94].

Geringere Konzentrationen von Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallen können bereits starken Einfluß auf die Reaktionen von Kohlenstoff mit O_2 , CO_2 , H_2O und H_2 ausüben - in einigen Fällen im Konzentrationsbereich von 1 ppm. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abwesenheit von Katalysatoren ist deshalb so schwierig, weil so kleine Konzentrationen von Verunreinigungen praktisch immer vorhanden sind. Eine Möglichkeit, diese Schwierigkeit zu überwinden, ist die Untersuchung einer Reihe von Kohlenstoffproben mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen und ihre Extrapolation auf die Konzentration Null. Auf diese Weise hat man für einen hochreinen Kohlenstoff als Aktivierungsenergie für die Verbrennungsreaktion $E_{C/O_2} = 255 \pm 12$ kJ/mol und für die Boudouard Reaktion $E_{C/CO_2} = 364 \pm 12$ kJ/mol ermittelt [Essenhigh, R. 81]. Die Katalysatorwirkung wird von den folgenden Parametern beeinflusst:

- 1) seinem chemischen Zustand,
- 2) seiner Konzentration,
- 3) seinem Dispersionsgrad.

Chemischer Zustand: Die katalytische Wirkung von Metallen hängt davon ab, ob sie in metallischem Zustand, als Oxid, Carbid, etc. [Walker et al. 68] oder legiert mit anderen Metallen [Baker et al. 84] vorliegen.

Konzentration: Die Menge des Katalysators hat einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Im allgemeinen wird ein oberer Grenzwert im Verhältnis Reaktionsgeschwindigkeit/Konzentration erwartet; das bedeutet, daß eine Sättigung der katalytischen Aktivität beobachtet wird. Diese Sättigung ist von der spezifischen Oberfläche der Kohlenstoffprobe abhängig und sollte - mit Einschränkung - theoretisch der Bedeckung einer Monolage entsprechen.

Dispersionsgrad: Wichtiger als die Konzentration ist die Dispersion der Katalysatorpartikel und die Größe der Partikel. Je höher der Dispersionsgrad und je kleiner die Katalysatorpartikel (bis zu einer unteren Grenze), desto wirksamer ist im allgemeinen der Katalysator. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Größe der Grenzfläche Kohlenstoff/Metall, wie eine Untersuchung der Dispersion von Ca in Braunkohle-Koksen ergab, bei der die Hochtemperaturpyrolyse des Kokes die Sinterung der kleinen, gut dispergierten Ca-Teilchen förderte und hierdurch die Reaktivität des Kokes sank [Radovic et al. 83].

Tabelle 2.2 zeigt den Effekt verschiedener Metalle auf die Verbrennungsreaktion des Graphits als relative Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der katalysierten und der nicht katalysierten Reaktion, die Amariglio et al. gemessen haben. Die von Amariglio et al. gemessenen Werte sind die höchsten, die je ermittelt wurden [Ranish, J. 84].

Tabelle 2.2 Katalytischer Effekt einiger Metalle bei der Verbrennung von hochreinem Graphit (Verunreinigung < 3 ppm) unter 600°C [Amariglio et al. 66]

Metall	Konzentration, [$\mu\text{mol/g}$] ⁽¹⁾	Aktivität
B	7	1
Al	6	3
Ca	10	4
Mg	10	6
Ni	13	32
Cd	10	90
Ba	10	100
Na	10	230
Cu	10	500
Ag	10	1340
Mn	7	86000
Pb	11	470000

(1) wäßrige Imprägnierung eines metallischen Nitrats oder Acetats.

McKee stellte gleichfalls eine Vergleichsliste verschiedener Katalysatoren bei der C-Verbrennung auf, wobei der Effekt des Katalysators durch die Erniedrigung der Verbrennungstemperatur gemessen wird [McKee, D. 70ii]. Die Katalysatoren wurden als Acetat oder Oxide zugegeben. Die Werte sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt.

Tabelle 2.3 Katalytische Aktivität von Oxiden bei der Verbrennung von hochreinem Graphit (Verunreinigung < 5 ppm) [McKee, D. 70ii]

Metall	Konzentration, [%]	Zündtemperatur, [°C]
Pb	0,15	382
V	0,20	490
Mn	0,45	523
Co	0,33	525
Cr	0,95	540
Cu	0,20	570
Ag	0,16	585
Cd	0,21	590
Fe	0,13	593
Pt	0,03	602
Ni	0,45	613
Zn	50,00	700
Hg	0,10	720
reiner Graphit	-----	740

2.10.2 Mechanismen

Zur Erklärung der katalytischen Effekte wurden drei Mechanismen vorgeschlagen [Walker et al. 68]:

- Mechanismus der Sauerstoffübertragung,
- Mechanismus der Elektronenübertragung,
- Mechanismus der Dissoziationszentren.

Der erste und dritte Mechanismus heben die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Gas hervor, der zweite die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Kohlenstoff.

Sauerstoffübertragungsmechanismus: Bei diesem Mechanismus wird ein reversibler Zyklus zweier Oxidationsstufen des Katalysators vorausgesetzt. Im ersten Schritt wird die reduzierte

Stufe (Metall oder niederwertiges Metalloxid) durch Sauerstoff oxidiert. Im zweiten Schritt findet eine Reduktion durch den Kohlenstoff statt, wobei der Sauerstoff auf den Kohlenstoff übertragen wird. Im Unterschied zur unkatalysierten Reaktion fungiert das Metall als zusätzliches und effizientes Chemisorptionszentrum für Sauerstoff. Die Reaktion kann dadurch nicht nur an prädestinierten Reaktionsstellen des Kohlenstoffs ablaufen (Schichtrandatome, Gitterdefekte), sondern auch am eigentlichen Metall. Daraus folgt, daß nur diejenigen Oxide, die thermodynamisch durch Kohlenstoff zu einem niedrigeren Oxid reduziert werden können, sich als aktive Katalysatoren erweisen [McKee et al. 75].

Elektronenübertragungsmechanismus: Hierbei kombiniert man Modelle der Elektronenstruktur von Halbleitern und Metallen mit der Theorie der heterogenen Katalyse. Als zentraler Punkt kann der Übergang von Elektronen zwischen den beiden festen Phasen Kohlenstoff und Katalysator angesehen werden.

Der Elektronenentzug vom Kohlenstoffgerüst durch den Katalysator hat eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie sowohl für die Ausbildung als auch für die Abspaltung der Sauerstoffoberflächenkomplexe zur Folge. Damit wird die CO Entstehung begünstigt, wenn C-C Bindungen geschwächt werden; C-C Bindungen werden schwächer, wenn das Kohlenstoffgerüst seine Elektronen an das Übergangsmetall überträgt.

Durch die Abspaltung der Oberflächenkomplexe entstehen sehr reaktive Stellen für die Aktivierung der Gasmoleküle. Der Elektronenübergang vom Kohlenstoff zum Katalysator wird durch den Übergang von π -Elektronen der aromatischen Teilstrukturen des Kohlenstoffs in freie d-Orbitale des Übergangsmetalls beschrieben. Im Gegensatz zum Sauerstoffübertragungsmechanismus bedeutet dies, daß die Reaktion lediglich an den Stellen stattfinden kann, an denen es zur Ausbildung von Oberflächenkomplexen kommt (Schichtrandatome, Gitterfehlstellen, etc.).

Dissoziationszentrum-Mechanismus: Es handelt sich um die Begünstigung der Dissoziation des reagierenden Gasmoleküls durch den Katalysator [Baker et al. 81]. Ein solcher Katalysator stellt beispielsweise Cr_2O_3 dar. In diesem Fall liegt keine direkte Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und dem Kohlenstoff vor. Die resultierenden Atome diffundieren dann über die C-Oberfläche, bis sie einen Rand oder Fehler im Gitter treffen, wo sie reagieren. Im diesen Fall verläuft die katalysierte Reaktion sehr ähnlich wie die unkatalysierte Reaktion.

Eine andere Klassifizierung wurde von Ranish und Walker vorgestellt, in der drei verschiedene Mechanismen als verantwortlich für die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit genannt werden: der Grenzflächen- („interfacial“), der Überlauf- („spillover“) und der Rauheits-Mechanismus („roughness“) [Ranish et al. 90]. Der Grenzflächen-Mechanismus ist auf eine lokale Wechselwirkung in der Kohlenstoff-Katalysator-Grenzfläche zurückzuführen. Die Reaktionsrate ist in diesem Fall proportional zur Grenzfläche. Dieser Mechanismus kommt vor allem bei höheren Konzentrationen eines sehr aktiven Katalysators vor. Der „Spillover“-

Mechanismus verläuft wie der schon oben beschriebene Dissoziationszentrum-Mechanismus, d.h. der Katalysator begünstigt die Dissoziation der Gasmoleküle (O_2 , CO_2 oder H_2O) zu O-Atomen. Dieser Mechanismus ist für diejenigen Metalle wichtig, die katalytisch auf O_2 -Moleküle aber nicht auf O-Atome wirken. Der letzte Mechanismus, durch Oberflächen-Rauhigkeit bedingt, wird durch die Vergrößerung der aktiven Oberfläche infolge Bildung von Kanälen und Lochfraß beschrieben. Er ist vor allem für kleine Katalysatorkonzentrationen wichtig.

2.10.3 Topographie

Die Mehrzahl der Studien über katalytische Vergasungsreaktionen des Kohlenstoffs wurde mit Graphiteinkristallen durchgeführt [Thomas, J. 65], [Baker et al. 72], [Baker et al. 73], [Baker et al. 85]. Als Untersuchungsmethoden wurden die Licht- und Elektronenmikroskopie eingesetzt. Dabei ist vor allem der lokalisierte Angriff der Kohlenstoffoberfläche an den Kontaktstellen mit dem Katalysator auffallend. Er kann in drei verschiedenen Formen erfolgen:

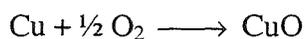
- Kanal-Bildung („channelling“),
- Lochfraß-Bildung („pitting“),
- Kanten-Abbau („edge recession“).

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit in der Basisfläche (Graphenebene) eines Graphitskristalls größer als die Reaktionsgeschwindigkeit in der Prismenfläche (senkrecht zu den Graphenebenen) ist, wird der Katalysator zur Kanal-Bildung neigen. Typische Elemente hierfür sind: Co, Ni, Zn und Pt. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit in der Basisfläche aber kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit in der Prismenfläche ist, wird der Katalysator die Lochfraß-Bildung begünstigen: Fe, Ag, Mn und Ti gehören zu dieser Gruppe. Wenn die katalysierte Reaktion nach dem Dissoziationsmechanismus verläuft, beobachtet man Kantenabbau, was eigentlich der Topographie einer nicht-katalysierten Reaktion entspricht. Geschmolzene Cu-Teilchen bewirken ein „Benetzen“ der C-Oberfläche und eine Begünstigung des Kantenabbaus [Ranish et al. 90]. Andere Metalle weisen ein Zwischenverhalten auf, d.h. sie bilden während der Reaktion sowohl Kanäle als auch Löcher. Eine einleuchtende Erklärung für solche Verhaltensweisen gibt es bisher nicht.

2.10.4 Die katalysierte Verbrennung

Eine Vielzahl von Stoffen haben sich als gute Katalysatoren für die C-Verbrennung erwiesen. Dazu zählen Alkali-, Erdalkali-, Übergangs- und Edelmetalle, in reiner oder gebundener Form, wobei auch das begleitende Anion einen wesentlichen Effekt auf die Katalyse ausüben kann. Die vorgeschlagenen Mechanismen für die katalysierte Verbrennung entsprechen im Prinzip dem

bereits genannten Mechanismus der Sauerstoffübertragung oder dem Mechanismus der Elektronenübertragung. Der Mechanismus der Sauerstoffübertragung wird jedoch stärker favorisiert, wie anhand der Cu-Katalyse dargestellt wird [McKee, D. 70j]:



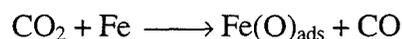
Im ersten Schritt wird CuO durch Kohlenstoff vollständig zum Metall reduziert. Dabei bildet sich das CO an der Grenzschicht C-Metalloxid, die für die beobachtete starke Bewegung der Cu-Teilchen verantwortlich sein soll. Diese Bewegung soll die Diffusion von O₂ zu der Grenzfläche begünstigen, wo die Reoxidation des Kupfers vonstatten geht. Auf diese Weise schließt sich der Oxidations-Reduktions-Kreislauf und der Prozeß kann wieder von vorne anfangen.

Um zu verstehen, wie das Metall katalytisch wirkt, bedarf es der Kenntnis, wie der Kontakt zwischen Kohlenstoff und Katalysator erfolgt. Einige Autoren haben vorgeschlagen, daß die Katalysatoren schmelzen, damit die Oberfläche besser benetzt wird [Baker et al. 81], [Baker et al. 84]. Andere haben dagegen die Bildung von Einschub-Verbindungen (intercalation) vorgeschlagen, wobei das Metall als Elektronendonator fungierte [Marsh et al. 87].

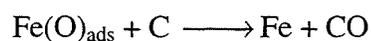
2.10.5 Die katalysierte Boudouard-Reaktion

Die Boudouard Reaktion ist endotherm und verläuft ohne Katalysator mehrere Größenordnungen langsamer als die Verbrennungsreaktion (s. Tabelle 2.1). Im allgemeinen werden Katalysatoren gebraucht, um diese Reaktion unterhalb etwa 900°C mit einer ausreichend schnellen Geschwindigkeit durchführen zu können. Für die CO₂-Vergasung sind Salze von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Metallen der VIII-Nebengruppe (Eisen und Platin) geeignet; als Anionen sind oft die Hydroxyde oder Carbonate die aktivsten Katalysatoren. Einer der effektivsten Katalysatoren ist Kaliumcarbonat (Pottasche).

Ähnlich wie bei der Verbrennung wurden ein Elektronenübertragungsmechanismus und ein Sauerstoffübertragungsmechanismus vorgeschlagen. Im Fall der Katalyse durch Eisen wurde ein zyklischer Oxidations-Reduktions-Prozeß vorgestellt [Walker et al. 68], bei dem eine anfängliche Chemisorption des CO₂-Moleküls auf der Fe-Oberfläche stattfindet, um ein labil chemisorbiertes O-Atom zu erzeugen.



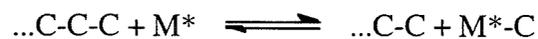
Das chemisorbierte O-Atom kann zur Metall-Kohlenstoff Grenzfläche diffundieren und dort mit Kohlenstoff reagieren, um CO zu erzeugen,



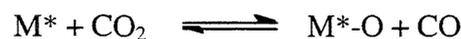
Der Gesamtprozeß ist gleich $\text{CO}_2 + \text{C} \longrightarrow 2 \text{CO}$ und die lokalisierte Vergasung findet in unmittelbarer Nähe der metallischen Teilchen statt.

Man hat beobachtet, daß ein Aktivitätsverlust des Katalysators auftritt, wenn sich Eisen in Eisenoxid umwandelt (Wüstit oder Magnetit Fe_3O_4). Das spricht für metallisches Eisen als aktive Spezies dieses Prozesses. Im allgemeinen sind Elemente in metallischem Zustand die aktiven Spezies bei der Boudouard-Reaktion, da bei höheren Temperaturen Metalloxide durch CO reduziert werden.

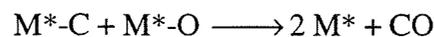
Ein anderer Vorschlag für den Mechanismus der katalysierten Boudouard-Reaktion stellen Holstein und Boudart vor [Holstein et al. 82]. Der erste Schritt ist die reversible Bildung von Metallcarbiden, gefolgt von einer Diffusion der C-Spezies durch das Metall oder auf der Metalloberfläche,



Beim zweiten Schritt stellt sich ein Gleichgewicht ein, das eine Funktion des CO_2/CO -Partialdruckverhältnisses ist; das entspricht einer dissoziativen Adsorption von CO_2 .



Der letzte Schritt verläuft als Reaktion eines adsorbierten Kohlenstoffatoms mit einem adsorbierten Sauerstoff auf der Metalloberfläche,



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wenn M gleich Ni, die Diffusion des Kohlenstoffs auf dem Metall, d.h. der erste Schritt [Baker et al. 85]; wenn M gleich Pt, spielen die drei oben beschriebenen Schritte in gleichem Maße eine Rolle [Holstein et al. 82].

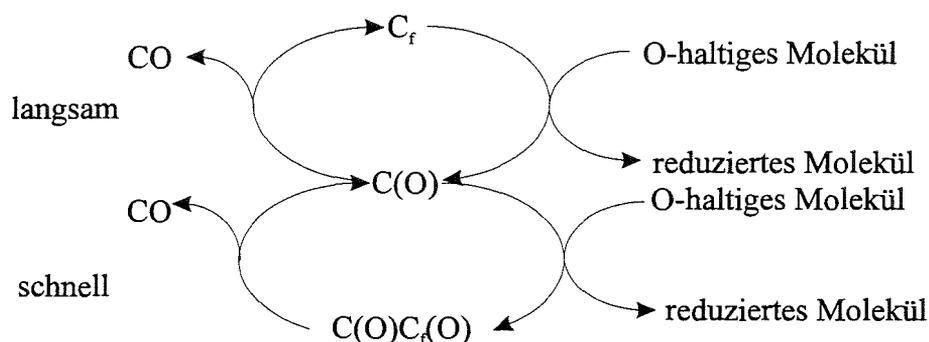
2.11 Die vereinigte Theorie für die heterogenen Kohlenstoffreaktionen

Wenn man die allgemeinen Reaktionen von Kohlenstoff mit O_2 , CO_2 , H_2O oder sogar mit NO oder N_2O (alle Moleküle enthalten Sauerstoffatome) betrachtet, erkennt man, daß alle diese Reaktionen zumindest über die folgenden zwei elementaren Schritte ablaufen [Moulijn et al. 95]:

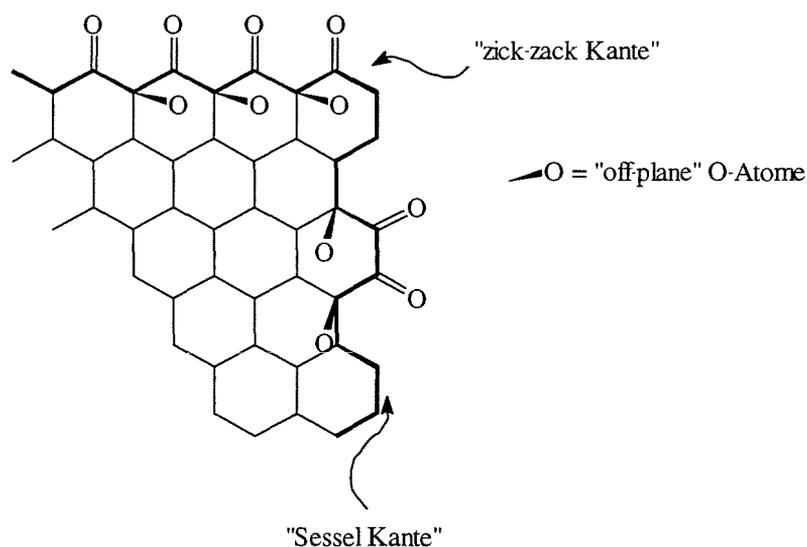
- 1) ein O-Atom wird von einem Gasmolekül an den festen Kohlenstoff unter Bildung eines Oberflächenkomplexes übertragen,

2) auf der Oberfläche des Feststoffes findet eine Zersetzung statt, bei der ein Kohlenstoffatom meist als CO desorbiert wird.

Die Vergasungsreaktionen können als Umwandlung einer freien Stelle, C_f , des Kohlenstoffs in einen Oberflächenkomplex $C(O)$ angesehen werden, wobei mindestens zwei verschiedene Arten von Komplexen vorhanden sind, wie in der folgenden Skizze dargestellt ist,



In diesem Schema bezeichnet die Spezies $C(O)$ beide Sorten von O-Komplexen: die relativ „stabilen“ Semichinon- und Carbonylstrukturen, und $C(O)C_f(O)$, die reaktiveren O-Komplexe mit den „off-plane“ O-Atomen, wie das Schema zeigt,



Der eigentliche Vergasungsschritt ist die Zersetzung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe in CO und die Bildung einer neuen C_f -Stelle. Hierbei sollte aber noch folgendes berücksichtigt werden:

- die O-enthaltenden Moleküle zeigen verschiedene Reaktivitäten, so daß die Reaktionen in verschiedenen Temperaturbereichen ablaufen. Die Struktur der Oberflächen-

Komplexe hängt sicherlich von der Temperatur ab. Ferner ist der Bedeckungsgrad für die Reaktivität des Kohlenstoffs sehr wichtig und auch temperaturabhängig,

- Deaktivierung kann durch die gebildeten Produkte erfolgen,
- die Reaktivität des Kohlenstoffs ist vom Konversionsgrad abhängig und kann sich daher in Verlauf der Reaktion ändern, wobei sowohl eine Abnahme als auch eine Zunahme der Reaktivität eintreten kann,
- Vorversuche mit der Transienten-Technik zeigen ein viel komplexeres System.

2.12 Makrokinetik des Verbrennungsprozesses

Transportprozesse sind häufig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eines Verbrennungsvorgangs. In diesem Fall ist die Reaktivität des festen Brennstoffes nicht mehr allein das Maß für die Geschwindigkeit mit dem das System reagiert. Man kann natürlich Einfluß auf den Transportprozeß nehmen, um ihn zu beschleunigen, z.B. durch Erhöhung der Porosität des Brennstoffteilchens, Erhöhung der Turbulenz in der Reaktionsmischung oder durch Verringerung der Teilchengröße. Ob und wie weit Transportprozesse die Kinetik eines Systems beherrschen, hängt vor allem von der Temperatur ab. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur weist drei verschiedene, ideale Zonen auf, wie in der nächsten Abbildung dargestellt ist.

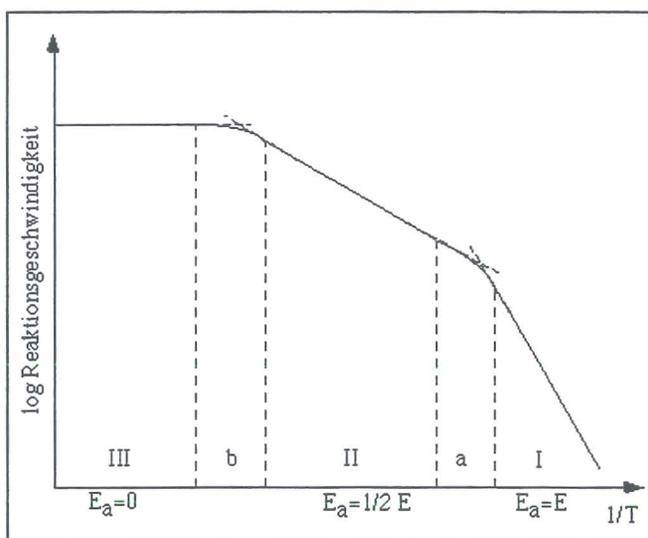


Abb. 2.5 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit eines porösen Kohlenstoffs von der Temperatur im Arrhenius-Diagramm

Zone I oder „chemischer Bereich“ bei niedrigeren Temperaturen stellt denjenigen Fall dar, bei dem die chemische Reaktion langsamer als die Gasdiffusion ist. Die Gaskonzentration bleibt im Kohlenstoffteilchen und durch die Gasschicht über der Partikeloberfläche konstant. Die Reaktionsraten auf der inneren und der äußeren Oberfläche sind gleich. Somit ist die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit mit der Eigengeschwindigkeit des Feststoffs identisch. Zone III oder „Grenzschichtdiffusionsbereich“ bei höheren Temperaturen stellt den Fall dar, bei dem die chemische Reaktion viel schneller als die Gasdiffusion ist. Die Konzentration des Gases ist im

Inneren des Kohlenstoffteilchens gleich Null, weil es schon an der äußeren Oberfläche abreagiert. Zone II oder „Porendiffusionsbereich“ bei mittleren Temperaturen stellt den Übergang zwischen Zone I und III dar. Die Reaktion wird durch chemische Reaktionen aber überwiegend auch durch Porendiffusion kontrolliert. Zonen a und b stellen die Übergangsbereiche zwischen den Zonen I, II und III dar. In den idealen Zonen I, II und III beträgt die Aktivierungsenergie E , $E/2$ und 0 .

3 Experimenteller Teil

3.1 Beschreibung der Versuchsanordnungen

Bezüglich der in dieser Arbeit verfolgten Aufgabenstellung wird ersichtlich, daß ein besonderes Augenmerk auf die Versuchsführung hinsichtlich der Abbrandregime zu richten ist. Die Versuchsparameter sind so zu wählen, daß der Abbrand der verschiedenen Kohlenstoffproben ausschließlich im chemischen Bereich (Zone I) verläuft, d.h. daß Stoff- und Wärmetransportprozesse keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Die Reaktionstemperatur der Kohlenstoffteilchen muß daher möglichst niedrig und gut kontrollierbar sein. Der Durchmesser der porösen Kohlenstoffteilchen muß klein sein, damit die Ein- und Ausdiffusion der Reaktionsgase und der Ausgleich der freigesetzten Reaktionswärme schnell genug erfolgt, sodaß keine Konzentrations- und Temperaturgradienten im Korn auftreten.

Mit einer **Thermowaage** wird die Änderung der Probemasse während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen. Reaktionen der Art Feststoff + Gas \rightarrow Gas, wie die heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen des Kohlenstoffs, lassen sich sehr gut mit der Technik der thermischen Analyse (TA) untersuchen. Information über die verschiedenen Methoden der thermischen Analyse findet man z.B. in [Hemminger et al. 89].

Das Meßprinzip des **differentiellen Schichtreaktors** beruht darauf, daß die Änderung der Produktgas-Zusammensetzung einer Reaktion der Art Feststoff + Gas \rightarrow Gas während eines Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Reaktionsgasatmosphäre erfaßt wird (differentielles Konzentrationsprofil). Durch die quantitative Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte wird Information über die Verbrennungs- oder Vergasungskinetik erhalten.

Die wesentlichen Betriebsparameter bei beiden Methoden sind die Aufheizgeschwindigkeit, die Anfangs- und Endtemperatur, die Gaszusammensetzung und der Gasfluß.

Nachfolgend werden beide Anlagen näher beschrieben.

3.1.1 Die Thermowaage

Eine schematische Darstellung der Thermowaage STA 409 der Firma Netzsch ist in Abb. 3.1 wiedergegeben.

Kernstücke dieser Apparatur sind eine analytische Waage und ein Ofen. Die Waage kann eine Masseänderung von maximal 1000 mg (Massezunahme oder -abnahme) mit einer Empfindlichkeit von 1,25 µg erfassen, wobei die maximal erlaubte Einwaage 20 g beträgt. Der vertikale Rohrofen, der über eine Öffnung mit dem Waagengehäuse verbunden ist, kann

mit einer regelbaren Aufheizrate von 1 bis 99 K/min linear auf eine frei wählbare Endtemperatur von maximal 1500°C aufgeheizt werden. Die Ofentemperatur wird mit einem Thermoelement vom Typ S (Pt/Rh-Pt) gemessen.

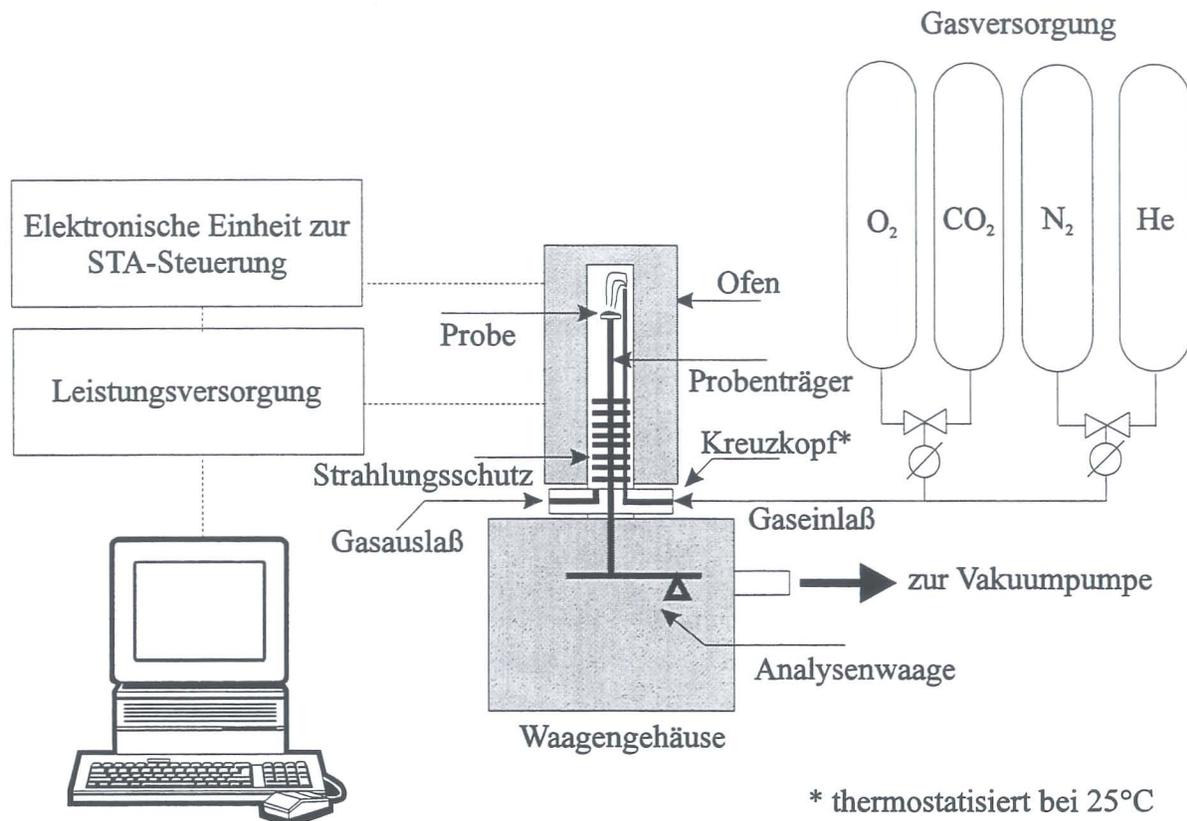


Abb. 3.1 Schematische Darstellung der Apparatur zur thermischen Analyse

Das Probenträgersystem besteht aus einem Keramikkapillarrohrchen und dem darin geführten Thermoelement, ebenfalls Pt/Rh-Pt. Am oberen Ende des Kapillarrohrs wird das Probenschälchen mit der Probe im direkt Kontakt mit dem Thermoelement aufgesteckt (s. Abb. 3.2). Der Probenträger steht senkrecht in dieser Anordnung und durch eine Öffnung in den Ofenraum ist er über eine Steckverbindung mit der Waage verbunden. Zwischen der beheizten Zone des Ofens in Höhe des Probenschälchens, und dem Wägeraum ist eine Strahlungsschutzvorrichtung untergebracht, um Erwärmungen des Wägeraums zu vermeiden. Eine Hubvorrichtung ermöglicht das vertikale Öffnen des Ofens; zur Verriegelung des Systems befindet sich ein Kreuzkopf zwischen Ofen und Waage. Eine Thermostatisierung des Kreuzkopfs dient zusätzlich zur Abschirmung des Wägeraums vom Ofen. Die Reaktionsgase werden über Absperrventile am Kreuzkopf durch ein Kapillarrohr zur oberen Seite des Probenraumes geleitet. Das Kapillarrohr ist an der Reaktorwand (Schutzrohr) befestigt. Hierdurch wird gewährleistet, daß die Reaktionsgase den Probenraum von oben

nach unten durchströmen (Strömungsgeschwindigkeit ca. 0,003 m/s) und zudem daß sie auf die Probenraumtemperatur vorgeheizt werden. Durch ein Ventil wird das Abgas abgeführt.

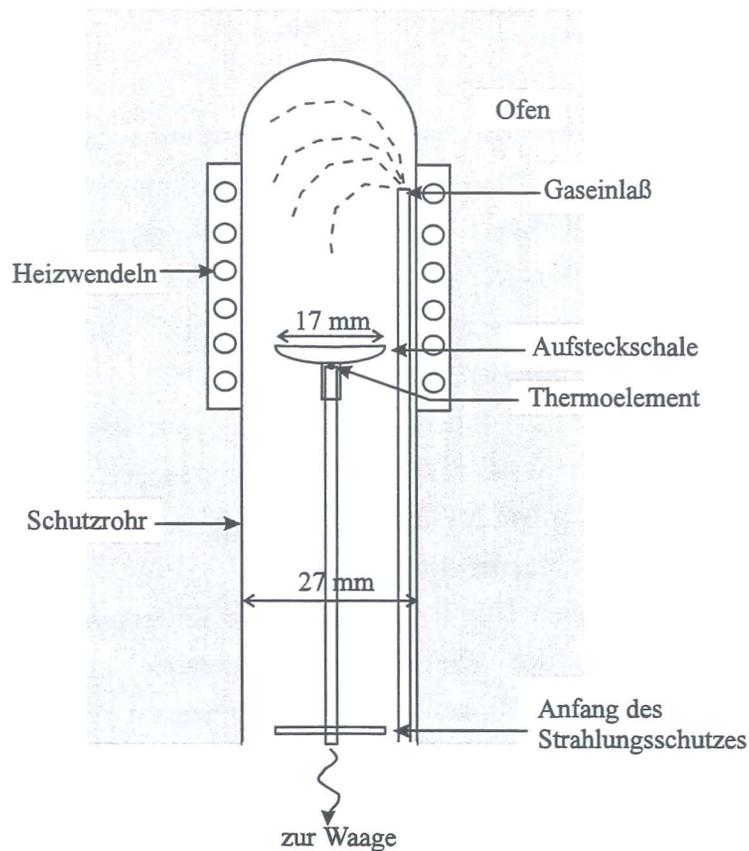


Abb. 3.2 Schnitt des Reaktionsraums der Thermowaage

Zur Gasversorgung dient eine Gasschalttafel mit Anschluß an die reagierenden Gase O_2 und CO_2 und die inerten Gase N_2 und He. Die verwendeten Gase werden mit einer Reinheit von 99,998% für Sauerstoff, 99,998% für CO_2 , 99,996% für N_2 und 99,9999% für He dem Probenraum zugeführt. An der Schalttafel werden sowohl die Gaszusammensetzung als auch das Durchflußvolumen der Reaktionsgase eingestellt. Um O_2 -Reste, die die Messungen beeinträchtigen, im N_2 und CO_2 zu entfernen, wurden Oxisorb-Patronen an beiden Gasanschlüssen eingebaut. Darüber hinaus kann die gesamte Apparatur mittels einer Pumpe evakuiert werden.

Die Steuerung der Messung erfolgt mittels einer elektronischen Einheit, als Verbindung zwischen der Meßeinheit (Waage + Ofen) und der Leistungsversorgung. Alle Parameterangaben und die Datenerfassung werden durch einen PC registriert.

Die verwendeten Probenschälchen (Aufsteckschälchen) aus Al_2O_3 -Keramik haben einen Durchmesser von 17 mm. Entscheidend bei der Werkstoffwahl für die Probentiegel war sowohl ihre Temperatur- als auch ihre chemische Beständigkeit. Die Schälchen wurden nach

Abschluß einer Messung durch Auskochen mit Königswasser und Glühen bei 1100°C gereinigt.

3.1.2 Der differentielle Schichtreaktor

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Apparatur aufgebaut, um die Kinetik der Verbrennungsreaktionen von Kohlenstoffproben mittels Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte zu untersuchen. Hierbei mußte nicht nur die Apparatur in ihren einzelnen mechanischen und elektronischen Komponenten konzipiert und der eigentliche Reaktor und Probenträger entworfen werden; sondern es war auch eine systematische experimentelle Arbeitsweise und Auswertungsmethode zu entwickeln.

Vorteil dieser Technik ist, daß die Probe als eine sehr dünne und feinkörnige Schicht auf einen Probenträger aufgetragen wird, damit lokale Überhitzungen und unerwünschte innere Nebenreaktionen vermieden werden. Im idealen Fall ergibt sich eine Monolage von Körnern, so daß sie tatsächlich ein differentielles Element bilden.

Zudem ermöglicht diese Apparatur die Untersuchung der Kinetik von Desorptionsvorgängen und dadurch die Bestimmung der aktiven Oberfläche des Kohlenstoffs (ASA und RSA). Vorhandene Oberflächenkomplexe in den Kohlenstoffproben während der Reaktion (s. Kap. 2.8-2.9) können durch Umschaltung des Reaktionsgases in einem Inertgas bei einem bestimmten Temperaturprogramm als CO und CO₂ desorbiert werden. Die Umrechnung der gemessenen Konzentrationen von desorbierten CO und CO₂ ergibt die aktive Oberfläche.

Die Apparatur zur Durchführung dieser Experimente ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

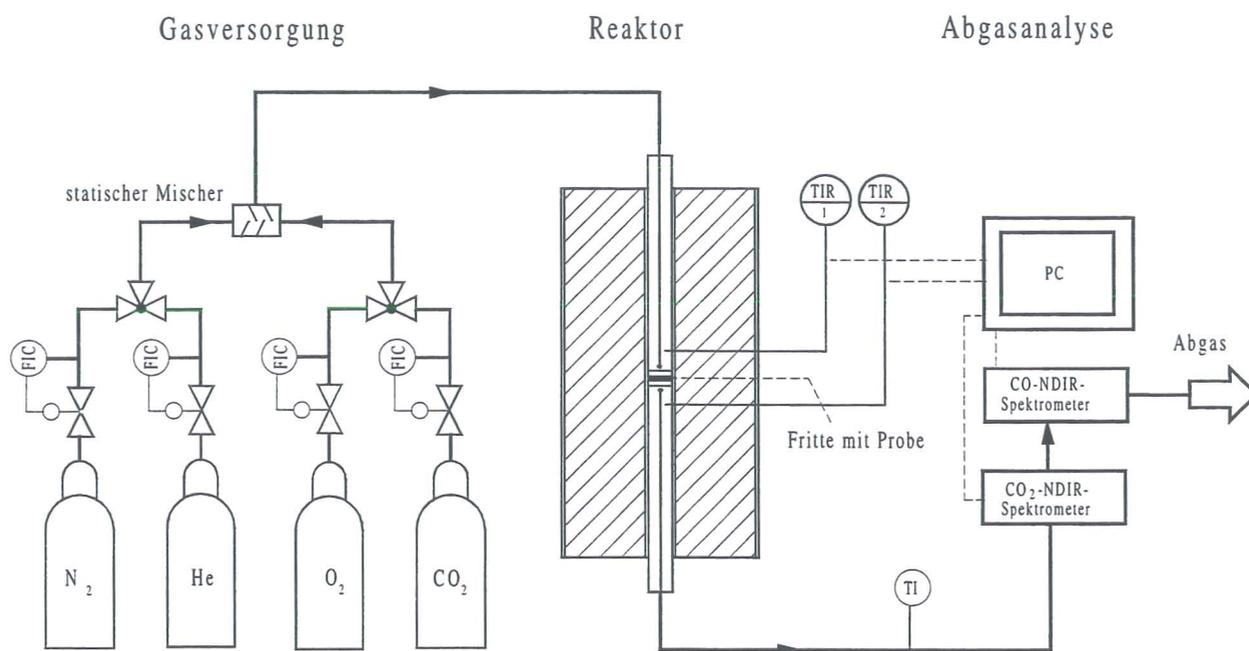


Abb. 3.3 Schematische Darstellung des differentiellen Schichtreaktors

Die Versuchsanlage besteht aus einem regelbaren Ofen der Firma Ströhlein und einem senkrecht darin eingebauten Rohrreaktor aus Quarzglas. Zur Messung der CO- und CO₂-Konzentrationen werden zwei NDIR-Spektrometer der Firma Hartmann & Braun (URAS 10E) verwendet. Die Temperatur im Ofenraum wird mit drei NiCr/Ni Thermoelementen gemessen; zwei befinden sich einige mm oberhalb der Probe und das dritte unterhalb der Probe. Die Temperatur des Produktgasstroms vor den Photometern, die gleich der Raumtemperatur sein soll (ca. 20°C), wird stets mit einem zusätzlichen Thermoelement überwacht. Zwei Temperaturen -eine oberhalb und die andere unterhalb der Probe- und die Konzentrationen von CO und CO₂ in ppm werden als Funktion der Zeit durch einen PC mit dem Programm CIM-PAC erfasst.

Die Gasversorgung erfolgt über eine Schalttafel mit einem Anschluß an die Reaktionsgase O₂ und CO₂ und die inerten Gase N₂ und He, die denselben Reinheitsgrad wie die Gase für die Thermogravimetrie haben. Die Einstellung des Gasdurchflusses des jeweiligen Gases wird mittels elektronischer Massendurchflußregler reguliert, die für einen Durchflußbereich bis zu 1000 ml/min kalibriert sind. Die Gasmischung erfolgt in einer Mischkammer (Rohr aus nicht rostendem Stahl gefüllt mit Glassteinen, L = 200 mm, Ø = 15 mm) vor Eintritt in den Reaktionsraum. Der Reaktor wird von oben nach unten mit dem Reaktionsgas durchströmt (Strömungsgeschwindigkeit ca. 0,004 m/s)

Der Ofen besitzt eine Länge von 600 mm, einen Außendurchmesser von 360 mm und einen Innendurchmesser von 65 mm. Über einen Eurotherm-Regler vom Typ CTF 12-65-550 kann er bis auf eine Temperatur von 1200°C aufgeheizt werden. Durch die Regeleinrichtung mittels eines Thermoelements Si/NiCrSi erfolgt in Verbindung mit dem Programmgeber ein reproduzierbares, nahezu zeitlineares Aufheizen oder Abkühlen des Ofens mit vorwählbaren Aufheizraten.

Die NDIR-Photometer können eine maximale Konzentration von 1000 ppm messen. Im Fall einer Überschreitung des Meßbereichs gibt es die Möglichkeit, mit einer speziellen Gasleitungsstrecke das Meßgas zu verdünnen.

Das aus Quarzglas bestehende Reaktionsrohr hat eine Gesamtlänge von 900 mm und einen Innendurchmesser von 50 mm, in dessen Mitte sich eine Querschnittsverengung befindet. An den Endseiten des Quarzrohrs sind Quarzglasflansche eingebaut, damit das Reaktionsrohr über Metallflanschverbindungen (aus nicht rostendem Stahl) in der Leitungsstrecke verschlossen wird. In der Verengung sitzt der Probenträger, eine Fritte aus Al₂O₃-Keramikfaserpapier, in dem die Probe eingebettet ist (s. Abb. 3.4). Die Fritte besteht aus mehreren gestanzten Keramikfaserpapieren (Stärke 1 mm, Ø = 54 mm), die durch eine

spezielle Vorrichtung zusammengepresst werden. Vor einer Anwendung muß das Keramikpapier jedoch unter Luft und bei 900°C ausgebrannt werden, um organische Stoffe zu eliminieren. Die Fritte ist nur für eine Messung verwendbar, da das Keramikfaserpapier nach Vorbehandlung und eigentlichem Versuch brüchig wird. Die sehr dünne und feinkörnige Kohlenstoffschicht (Monobelegung der Körner mit ca. 1,25 mg/cm² bei einer angenommenen Korngröße = 50 µm) wird in der Fritte vom Reaktionsgas langsam durchströmt.

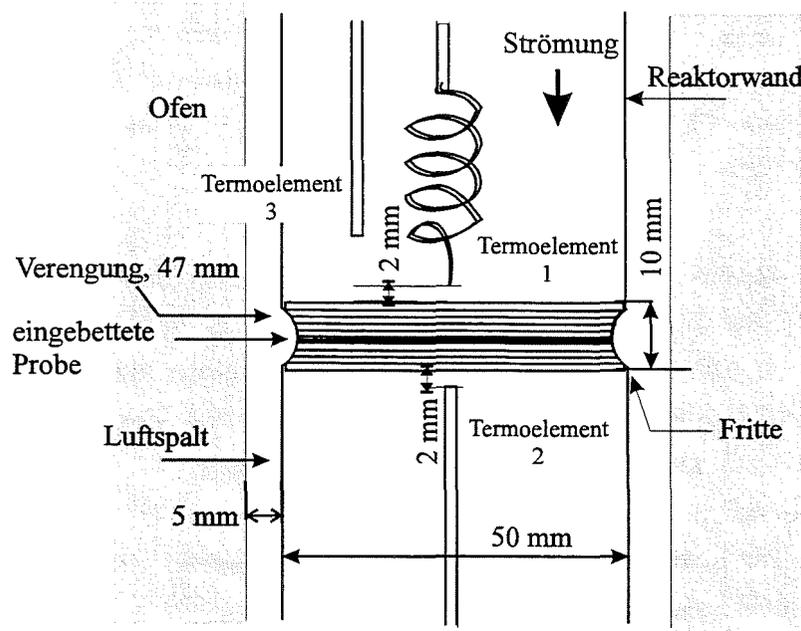


Abb. 3.4 Schnitt des Reaktionsraums des differentiellen Schichtreaktors

3.1.3 Der BET-Meßplatz

Wichtig für die Charakterisierung der C-Proben ist die Kenntnis ihrer spezifischen Oberfläche. Damit kann aus der massenbezogenen die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Gesamtoberfläche (TSA), ermittelt werden. Eine weitere Aufgabe während dieser Arbeit war die Einrichtung eines Meßplatzes zur Bestimmung der BET-Oberflächen von pulverartigen Proben.

In der Abbildung 3.5 wird stark vereinfacht der BET-Oberflächenanalysator Nova 2200 der Fa. Quantachrome dargestellt.

Das Meßprinzip beruht auf der Messung von Volumendifferenzen verursacht durch die Adsorption eines bestimmten Gasvolumens auf der Feststoffoberfläche im Probengefäß. Der leere Meßkolben muß daher vorher unter denselben Meßbedingungen gemessen werden (Kalibrierung). Diese gespeicherten Kalibrierkurven werden später bei der tatsächlichen Messung von der Meßkurve subtrahiert, so daß die gefundene Differenz der adsorbierten Gasmenge entspricht. Die Dosierung des Gases (= Adsorptiv) erfolgt mittels eines

„Manifolds“ mit bekanntem Volumen. Hierdurch ist die simultane Messung von zwei Proben möglich. Die Messung wird bei einer konstanten Temperatur durchgeführt, die stets durch ein Kühlbad erreicht wird (z.B. flüssiger Stickstoff wenn als Adsorptiv N_2 verwendet wird). Der Meßkolben mit der Probe muß daher während der Messung im Kühlbad eingetaucht sein (s. Abb. 3.5).

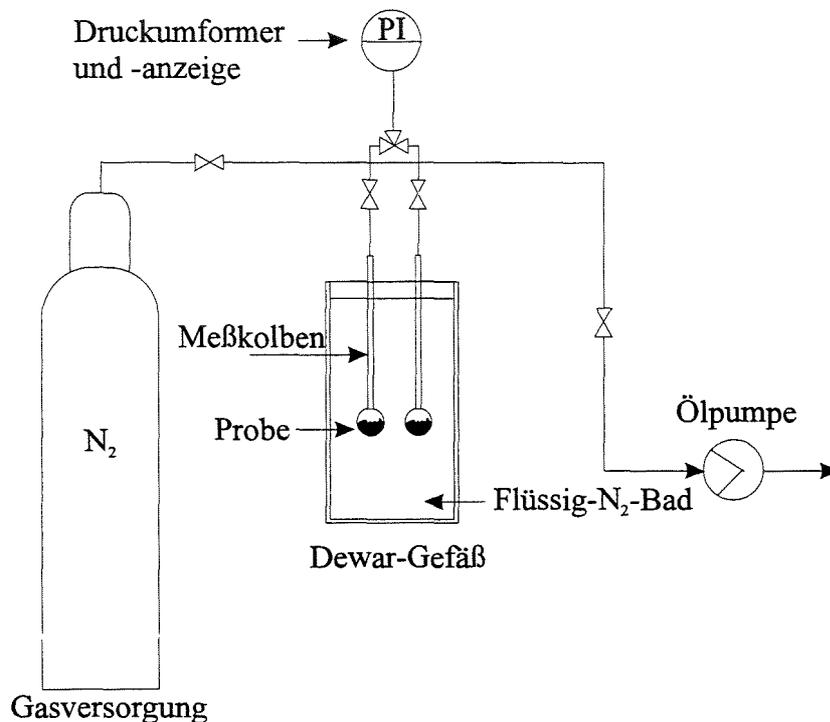


Abb. 3.5 Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung von BET-Oberflächen nach dem volumetrischen Sorptionsverfahren

Zudem besitzt das Gerät eine Vorbereitungsstation zur Vorbehandlung der Proben, d.h. Trocknung und Entfernung von fremden Stoffen. Das gelingt durch Aufheizen der Proben entweder unter einem strömenden N_2 -Fluß oder unter Vakuum. Die Meßkolben mit den Proben werden dabei in Heizmäntel gesteckt und durch ein Ventil an der Vorbereitungsstation angeschlossen. Die Heizmäntel können bis auf $400^\circ C$ aufgeheizt werden. Die C-Proben wurden normalerweise bei $250^\circ C$ unter Vakuum ca. 2 Std. behandelt.

Die Steuerung des Geräts, Datenerfassung und Auswertung erfolgen automatisch durch eine eingebaute digitale Einheit, die eine externe Kommunikation mit dem Operator ermöglicht. Zunächst wird die Versuchsdurchführung durch Eingabe der Meßbedingungen programmiert: Adsorptiv, Kühlbadtemperatur, Anzahl der Meßpunkte, Welche Meßpunkte (p/p_0). Dann ist es notwendig die Einwaage der Probe einzugeben. Diese hängt von der resultierenden Oberfläche ab. Ist sie zu klein, braucht man eine größere Einwaage und umgekehrt. Die minimale bestimmbare Oberfläche ist $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$. Man verfügt zudem über Meßkolben mit unterschiedlichen Größen und Volumen, die in Abhängigkeit der Messung oder Probeart ausgewählt werden können. Meßfehler werden auf diese Weise minimiert. Für Messungen mit

CO₂ als Adsorptiv besitzen die speziellen Meßkolben ein eigenes Ventil, um die Probe gegen die Umgebung zu verschliessen. Andersfalls könnte die Probe beim Umstellen der Meßkolben - mit Probe - von Vorbereitungsstation auf Meßstation (nach der Vorbehandlung) CO₂ der Luft bereits bei Raumtemperatur adsorbieren und die späteren Messungen verfälschen. Für die Messung braucht man darüber hinaus die entsprechende Gasversorgung, in diesem Fall N₂ und CO₂. Die Gase sollten sehr rein sein, deswegen wurden Gase mit derselben Qualität wie die für die Reaktivitätsversuche verwendet.

3.2 Charakterisierung der Einsatzmaterialien

3.2.1 Kohlenstoffproben

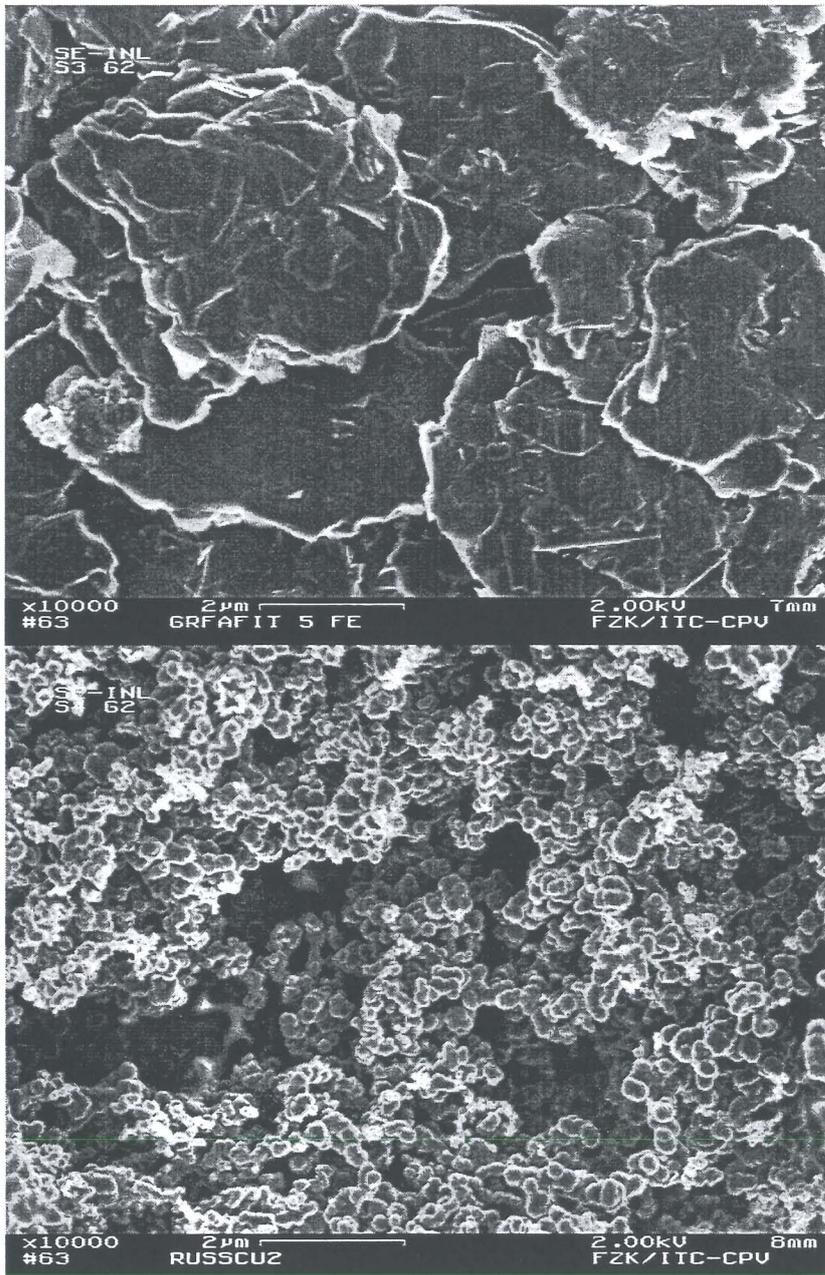
Die untersuchten Proben waren Graphit der Fa. Merck (reinst) und Flammruß der Fa. Degussa (FLA 101). Diese beiden Kohlenstoffarten wurden aufgrund ihrer extrem verschiedenen Strukturen und hohen Reinheit gezielt ausgewählt. Das Graphitpulver wies eine Korngröße < 50 µm (99,5%) auf, während das Rußpulver eine mittlere Primärteilchengröße von 95 nm zeigte. Abb. 3.6 zeigt die REM-Aufnahmen beider Proben bei 10000-facher Vergrößerung. Bei Graphit erkennt man deutlich die plättchenförmigen Kristalle, während die primären Rußteilchen traubenförmig zu größeren Aggregaten zusammengewachsen sind, wobei jede Rußkugel aus winzigen stark ungeordneten Graphitkristallen besteht.

Sie wurden als reine Stoffe und dotiert mit Metallkatalysatoren eingesetzt. Graphit wurde ohne Vorbehandlung verwendet, während der Ruß einer thermischen Vorbehandlung unterworfen wurde. Die Rußproben wurden erst nach einer Hochtemperaturbehandlung in einem N₂-Strom bei 1000°C eingesetzt. Dabei lag der Gewichtsverlust unter 1%. Vor allem bei den Vergasungsreaktionen von Ruß mit CO₂ hat sich diese thermische Vorbehandlung als notwendig für reproduzierbare Meßergebnisse erwiesen.

Art und Menge der Verunreinigungen wurden mittels Röntgen Fluoreszenz Analyse (RFA) bestimmt (s. Tabelle 3.2).

Zum Vergleich mit den Modellsubstanzen, Graphit und Ruß, wurden zwei reale Kokse aus der Abfallpyrolyse untersucht. Ein Müllkoks stammt aus der Pyrolyse von Hausmüll, hausmüll-ähnlichem Gewerbeabfall, und Klärschlamm aus der Müllpyrolyseanlage Burgau, und ein Elektronikschrottkoks (ES-Koks) aus der Pyrolyse von kalt aufbereitetem Elektronikschrott aus dem Pyrolysetechnikum der Berlin Consult GmbH, Lübben. Bevor diese Kokse verwendet wurden, mußten sie jedoch vorbehandelt werden. Einerseits hatten sie Korngröße bis ca. > 4 mm Durchmesser, andererseits einen zu hohen Feuchtigkeitsgehalt und sie enthielten auch kleine Anteile von flüchtigen Bestandteilen. Beide Kokse wurden zuerst

gemahlen, dann bei 1000°C im N₂-Strom nachpyrolysiert und anschließend gesiebt. Zur Messung wurde die Fraktion mit einer Korngröße von 40 - 63 µm gewählt.



Graphit

Ruß

Abb. 3.6 REM-Aufnahmen von: (a) Graphit und (b) Ruß

In der Tabelle 3.1 sind die Elementaranalysen der Kohlenstoffprobe (C-, H-, O- und N-Gehalt; der Rest ist Asche) zusammengefaßt:

Tabelle 3.1 Elementaranalyse der eingesetzten Kohlenstoffproben

Stoff	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Asche(%)
Graphit ⁽¹⁾	99,0	-----	-----	-----	< 1
Flammruß ⁽¹⁾	98,5	0,4	0,4	0,1	< 0,02
Müllkoks ⁽²⁾	26,1	1,0	22,0	0,7	57,0
ES-Koks ⁽²⁾	24,5	0,8	17,5	0,9	71,0

(1) Herstellerangaben

(2) Analyse durchgeführt an der Uni-Karlsruhe

Die Aschezusammensetzung der Kokse aus der Abfallpyrolyse wurden wie bei Graphit und Ruß mittels RFA bestimmt. Tabelle 3.2 zeigt die Analysenergebnisse.

Tabelle 3.2 Verunreinigungen in den eingesetzten Kohlenstoffproben

Element	Graphit, ppm	Ruß, ppm	Müllkoks, %	ES-Koks, %
Al	44	21	3,13	6,26
As	< 7	< 4	-----	-----
Ba	< 49	< 59	3,77	0,35
Ca	375	< 13	19,38	13,51
Cd	-----	< 4	-----	0,02
Co	2	< 7	0,01	0,01
Cr	17	< 4	0,10	0,06
Cu	3	3	0,12	8,20
Fe	984	43	4,17	1,70
Hg	-----	< 4	-----	-----
K	< 10	< 4	1,12	0,24
Mg	39	35	0,70	0,40
Na	134	158	0,71	-----
Ni	5	< 5	0,01	0,06
P	-----	-----	0,45	2,27
Pb	-----	< 4	0,65	1,21
S	101	7237	1,91	0,27
Sb	-----	< 4	0,06	0,90

Element	Graphit, ppm	Ruß, ppm	Müllkoks, %	ES-Koks, %
Se	-----	< 4	-----	-----
Si	244	13	7,15	10,88
Ti	58	< 4	1,01	0,86
V	< 10	< 4	-----	-----
Zn	< 4	< 8	0,96	1,79

Eine Reihe von Messungen wurde auch mit einer ultrareinen Aktivkohle durchgeführt, deren Korngröße < 0,15 mm war. Ihr Aschegehalt lag in diesem Fall unter 10 ppm. Damit wollte man vergleichen, welchen Effekt eine viel reinere Kohlenstoffmatrix mit einer viel größeren spezifischen Oberfläche auf die Reaktivität des Kohlenstoffs hat.

3.2.2 Imprägnierungsmethoden

Graphit und Ruß wurden sowohl rein als auch dotiert mit Katalysator untersucht. Als Metallkatalysatoren wurden Kupfer und Eisen verwendet. Kupfer wurde in Form einer methanolischen Lösung aus Kupfer(II)-acetat; Eisen sowohl in Form einer methanolischen Lösung aus Eisen(III)-nitrat als auch in der leicht flüchtigen Form von Eisenpentacarbonyl zugegeben. Die Dotierung der Proben mit dem Katalysator erfolgte durch Normaldruck- und Vakuumimprägnierung mit methanolischen Salzlösungen und aus der Gasphase durch Zersetzung von Fe-Pentacarbonyl.

Bei der ersten Methode wurden die Graphitproben mit Kupfer(II)-acetat, der Ruß mit Eisen(III)-nitrat dotiert. Die Kohlenstoffproben von ca. 10 g wurden dabei in 100 ml einer Lösung des entsprechenden metallischen Salzes in Methanol (p.a.), deren Konzentration aus der gewünschten Endkonzentration des Metalls in der Kohlenstoffprobe berechnet war, eingetaucht. Die Komponenten wurden hinterher gut vermischt, und anschließend ca. 2 Wochen an der Luft getrocknet. Zum Schluß wurden die getrockneten Proben in einem Zweiarmmischer mehrere Stunden zusammengerührt. Hierzu wurde jede Probe in ein geeignetes Kunststoffgefäß zusammen mit einer Kugel aus Methylmethacrylat eingefüllt, um den Mischeffekt zu verstärken.

Die zweite Methode zur Dotierung des Katalysators, deren Ziel ein höherer Dispersionsgrad des Katalysators in der Kohlenstoffmatrix war, lief folgendermaßen ab: Kohlenstoffproben von jeweils 5 g wurden zuerst in einem Glaskolben 2 Std. lang auf 10^{-3} mbar evakuiert. Für die Imprägnierung in Methanol wurde eine bekannte Menge des metallischen Salzes in ca. 50 ml Methanol gelöst und nach Evakuierung der Probe, mittels eines Tropftrichters in den Kolben eingetropf. Beim Aufheben des Vakuums wird das Porensystem geflutet. Die Lösung wurde

dann in einem Ultraschallbad 1 Std. lang stark gerührt und anschließend unter Vakuum getrocknet.

Imprägnierung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$: Diese Imprägnierung erfolgte in einem dafür speziell angefertigten Schlenkrohr ($\varnothing = 25 \text{ mm}$). Das benötigte Eisencarbonyl wurde mit Hilfe einer Spritze in das evakuierte Reaktionsrohr zugegeben. Danach wurde das Glasrohr abgeschmolzen und anschließend die erhaltene Ampulle in einen auf 250°C vorgeheizten Ofen hineingestellt. Dabei wurde das Eisenpentacarbonyl thermisch zu metallischem Eisen und CO zersetzt.

Die Endkonzentration des metallischen Katalysators wurde mit RFA und AES (Atom Emission Spectroscopy) bestimmt. Die Dispersion der metallischen Teilchen auf der Kohlenstoffmatrix wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Die Tabelle 3.3 zeigt die Konzentration des Katalysators in den untersuchten Proben und mit welcher Technik später die Kinetik gemessen wurde.

Tabelle 3.3 Konzentration des Metallkatalysators in der dotierten Kohlenstoffproben

Probebezeichnung	Katalysator	Konzentration, ppm	Methode	Messung in:
Graphit + Fe # 1	Fe^{3+} aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	800	2	Schichtreaktor, Thermowaage
Graphit + Fe # 2	Fe^{3+} aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1200	2	Thermowaage
Graphit + Fe # 3	Fe^{3+} aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1100	2	Schichtreaktor, Thermowaage
Graphit + Fe # 4	Fe^{3+} aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	800	2	Thermowaage
Graphit + Fe # 5c	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	1500	2	Schichtreaktor, Thermowaage
Graphit + Fe # 6c	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	1300	2	Thermowaage
Graphit + Fe # 7c	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	1200	2	Thermowaage
Graphit + Fe # 8c	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	900	2	Schichtreaktor, Thermowaage
Graphit + Cu # 1	Cu^{2+} aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	2000	1	Schichtreaktor, Thermowaage
Graphit + Cu # 2	Cu^{2+} aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1000	1	Schichtreaktor, Thermowaage
Graphit + Cu # 3	Cu^{2+} aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	500	1	Thermowaage
Graphit + Cu # 4	Cu^{2+} aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	250	1	Thermowaage
Ruß + Fe # 1	Fe^{3+} aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	2300	1	Thermowaage
Ruß + Fe # 2	Fe^{3+} aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1000	1	Schichtreaktor, Thermowaage
Ruß + Fe # 3	Fe^{3+} aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	500	1	Schichtreaktor, Thermowaage
Ruß + Fe # 4	Fe^{3+} aus $\text{Fe}(\text{NO})_3$	300	1	Thermowaage

Ruß + Fe # 1c	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	1200	2	Thermowaage
Ruß + Fe # 2c	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	1200	2	Thermowaage
Ruß + Fe # 3c	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	1000	2	Schichtreaktor, Thermowaage
Ruß + Fe # 4c	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	2300	2	Thermowaage
Ruß + Fe, klein	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	8300	2	Schichtreaktor, Thermowaage
Ruß + Fe, groß	Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$	7800	2	Thermowaage
Ruß + Cu # 1	Cu^{2+} aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1300	2	Schichtreaktor, Thermowaage
Ruß + Cu # 2	Cu^{2+} aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	600	2	Thermowaage
Ruß + Cu # 3	Cu^{2+} aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	400	2	Thermowaage

3.3 Versuchsdurchführung an der Thermowaage

3.3.1 Nichtisotherme Messungen

Bei diesen Versuchen wurden die Proben einer linearen Temperaturänderung unterworfen. Durch diese Vorgehensweise kann man relativ schnell Auskunft über die Reaktivität des untersuchten Feststoffs gewinnen, insbesondere über die Reaktionsanfangstemperatur. Die Kohlenstoffmasse der Proben betrug etwa 20 mg d.h. etwa 100 mg Probe im Fall der Abfallkokse. Alle Messungen wurden bei normalem Druck (0,1 MPa) in einer strömenden Gasatmosphäre durchgeführt. Der gesamte Gasdurchfluß war auf 100 ml/min eingestellt. Wird beispielsweise die Messung in einer O_2 -Atmosphäre bei 10^4 Pa durchgeführt, so wird ein Durchfluß von 10 ml/min O_2 und 90 ml/min Inertgas (fast immer N_2) eingestellt. Ein angeschlossener Massenflußmesser ermöglicht den exakten Gasdurchfluß einzustellen.

Das Temperaturprogramm bestand aus vier Segmente:

- 1) Aufheizung von Raumtemperatur bis auf eine Betriebsanfangstemperatur mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min, ab der die thermogravimetrische Kurve (TG-Kurve) aufgenommen wurden. Sie betrug normalerweise 250°C für die Verbrennung. Hier findet keine Reaktion statt;
- 2) Isothermer Bereich der Betriebsanfangstemperatur (20 min). Dabei wird eine gleichmäßige und konstante Temperatur im Reaktionsraum erreicht (thermisches Gleichgewicht), wobei noch immer keine Reaktion auftritt;
- 3) Aufheizung mit einer langsameren Aufheizgeschwindigkeit bis zur Temperatur, bei der die Reaktion vollständig abläuft (in diesem Segment tritt die Reaktion ein); und
- 4) Wiederabkühlung bis auf Raumtemperatur.

Sowohl die Parameter (z.B das Gewicht der Probe, Gaszusammensetzung, Gasdurchflußrate, Typ der Schälchen) als auch das Temperaturprogramm, dem die Probe unterworfen wird, wurden vor Versuchsbeginn festgelegt. Die geeigneten Versuchsparameter wurden mit Vorversuchen ermittelt, so daß letztendlich eine Aufheizgeschwindigkeit von 2,5 K/min und eine 10^4 Pa O₂ (Rest N₂) Atmosphäre ausgewählt wurden. Zudem mußten Auftriebskorrektur-Kurven aufgenommen werden. Dies ist notwendig wegen der Auftriebskraft, F_A , die entgegengesetzt zur Schwerkraft wirkt:

$$F_A = \rho_f(T) \cdot g \cdot V_P \quad (\text{Gl.3.1})$$

mit $\rho_f(T)$ = Dichte des Reaktionsgas, [kg/m³]
 g = Schwerebeschleunigung, [m/s²]
 V_P = Volumen des Feststoffs, [m³]

Die Dichte des Reaktionsgases ist eine Funktion von Temperatur, Zusammensetzung und Druck (0,1 MPa), F_A ist daher auch davon abhängig. Die Änderung der Auftriebskraft während eines Temperaturprogramms muß daher ermittelt werden. Dafür wurde eine inerte Probe (Kaolin) bei genau denselben Betriebsparametern wie bei der tatsächlichen Messung und bei möglichst ähnlichem Volumen wie das der Probe gemessen. Bei jeder Messung wurden dann diese Korrekturkurve subtrahiert. Die Korrektur wurde automatisch mit dem Meßprogram der Thermowaage ausgeführt.

3.3.2 Isotherme Messungen

Die Messungen erfolgten bei konstanter Temperatur. Hierbei war keine Auftriebskorrektur nötig. Diese Art von Messungen wurde durchgeführt, um die Reaktionsgeschwindigkeit, die Aktivierungsenergie und die Ordnung der Reaktion zu ermitteln. Die Masse der Probe war, wie bei allen anderen Versuchen ca. 20 mg. Alle Messungen wurden bei 0,1 MPa Gesamtdruck in einer strömenden Gasatmosphäre durchgeführt, der gesamte Durchfluß betrug immer 100 ml/min.

Das verwendete Temperaturprogramm war sehr ähnlich wie das Programm der nichtisothermen Messungen (Kap. 3.3.1). In diesem Fall unterscheidet sich das Temperaturprogramm lediglich im dritten Segment. Dies wurde ohne Aufheizung, d.h. isotherm ausgeführt. Ausserdem wurde der Reaktionsraum bis zu Anfang des dritten Segments nur mit inertem reinem N₂ durchströmt, so daß das Ventil erst bei konstanter Temperatur für das entsprechende Reaktionsgas mit der voreingestellten Durchflußrate geöffnet wurde. Diese Verfahrensweise wurde durch Magnetventil und eine Schaltuhr automatisiert.

Sowohl die Verbrennungsversuche als auch Vergasungsreaktionen mit CO_2 wurden bei Partialdrücken von 0,01; 0,021; 0,05 und 0,1 MPa des reagierenden Gases untersucht .

Isotherme Messungen wurden im chemisch kontrollierten Regime durchgeführt. Die Reaktionen bei solchen Temperaturen liefen so langsam ab, daß Messungen bis zum Ausbrand der Probe oft mehrere Tagen dauerten.

Um Feuchtigkeitsreste und Verschmutzungen zu entfernen wurde die Waage alle zwei Wochen über das Wochenende evakuiert und bei Unterdruck mit Stickstoff gespült.

3.4 Versuchsdurchführung im differentiellen Schichtreaktor

3.4.1 Isotherme Messungen

Sämtliche Messungen wurden bei 0,1 MPa O_2 (Gesamtdruck) und mit einem Durchfluß von 500 ml/min durchgeführt. Die Masse der Kohlenstoffproben betrug wieder etwa 20 mg wie bei den thermogravimetrischen Messungen. Nachdem die Probe in der „Fritte“ eingebettet war, wurde die Fritte mit einem Teflonkolben im Quarzglasrohr bis an die verengte Stelle geschoben und dort eingebaut. Vor Versuchsbeginn wurden die Proben in einem N_2 -Strom von 500 ml/min mit einer Rate von 2 K/min auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur, wurde die Probe noch weitere 60 min bei dieser Temperatur gehalten, bis sich ein vollständiges thermisches Gleichgewicht im Reaktionsraum eingestellt hatte. Dann wurde das Sauerstoffventil geöffnet und der Stickstofffluß gestoppt. Man ließ dann die Verbrennungsreaktion so lange laufen, bis im Abgas kein CO und CO_2 mehr zu beobachten war (100% Ausbrand). Das System wurde dann abgekühlt und für die nächste Messung vorbereitet.

3.4.2 Desorption von Oberflächen-Komplexen

Bei diesen Versuchen werden die Proben zunächst bis zu einem bestimmten Umsatz von 20%, 40%, 60% und 80%, unter isothermen Bedingungen in einer Atmosphäre von 0,1 MPa O_2 bei sehr niedriger Temperatur verbrannt. Die notwendige Reaktionszeit wurde aus den Verbrennungsversuchen vorausgeschätzt. Die Vorgehensweise war ähnlich wie bei den oben beschriebenen Verbrennungsversuchen. Nachdem der erwünschte Abbrand erreicht war, wurde die Reaktion durch plötzliche Unterbrechung der Reaktionsgaszufuhr und Zugabe von Inertgas gestoppt. Die Sauerstoffversorgung wurde abgestellt und man ließ Stickstoff durch den Reaktor strömen bis nach 2 Std keine weitere Freisetzung von CO und CO_2 mehr beobachtet wurde. Die Temperatur wurde konstant gehalten und eine neue Reaktionsphase wurde gestartet, so daß die Probe bis zum nächsten Abbrandgrad verbrannt wurde.

3.4.3 Temperatur-programmierte Desorption (TPD)

Diese Versuche wurden in einer inerten N₂-Atmosphäre bei linearer Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt. Vorher wurde die Probe unter isothermen Bedingungen bis zu einem bestimmten Abbrand verbrannt und dann in N₂ mit dem entsprechenden Programm linear auf 980°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis die gesamte Menge der Oberflächenkomplexe als CO oder CO₂ desorbiert war. Die Aufheizgeschwindigkeit sollte schnell genug sein, um mögliche Readsorptionsvorgänge der desorbierten Spezies zu verhindern. Wie in der Literatur empfohlen, wurde dafür eine Aufheizrate von 20 K/min gewählt [Hüttinger et al. 90].

3.5 Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von Abbrand

Hierzu wurde eine Reihe von Proben vorbereitet, die bis zu unterschiedlichen Umsätzen in synthetischer Luft und bei niedriger Temperatur in chemisch kontrollierter Reaktion verbrannt wurden. Im chemischen Regime kann man erwarten, daß die zeitliche Entwicklung des Porensystems nur vom Umsatz X abhängt. Dafür wurde ca. 1 g der Kohlenstoffprobe in eine Porzellanschale eingefüllt und diese in ein geschlossenes Stahlgefäß hineingestellt. Das Gefäß wurde in einem Muffelofen beheizt. Die Proben wurden in N₂-Inertgas bei einem Durchfluß von 1 l/min mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min bis auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Nachdem sich ein thermisches Gleichgewicht im Reaktor eingestellt hatte, wurde Luft eingelassen. Nach einer vorbestimmten Reaktionszeit wurde die Luft abgestellt und wieder auf N₂ umgeschaltet. Die Probe wurde dann abgekühlt und anschließend zurückgewogen, um den genauen Umsatz zu bestimmen.

Die spezifische Oberfläche wurde anschließend durch isotherme Physisorption von Gasen gemessen und mit Hilfe der BET-Gleichung ausgewertet (s. Gl.2.13). Zu diesem Zweck wurde nach der Mehrpunkt-BET-Methode bei den Partialdrücken $p/p_0 = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ und $0,25$ gearbeitet. Als Adsorbat wurde sowohl Stickstoff als auch Kohlendioxid eingesetzt. Die Messungen mit N₂ wurden bei -195°C, die mit CO₂ bei 0°C durchgeführt. Die Stoffeigenschaften der eingesetzten Gase sind in Tabelle 3.4 gezeigt.

Tabelle 3.4 Stoffeigenschaften der verwendeten Adsorbate für die BET-Messungen

Gas	Temperaturbad	Temperatur, K	Sättigungsdampfdruck p_0 , Torr	Flächenbedarf, nm ² /Molekül
N ₂	flüssiger Stickstoff	77,4	760,0	0,162
CO ₂	Eiswasser	273,15	1410,1	0,200

Die gemessenen spezifischen Oberflächen der Proben bei 0% Umsatz sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt. Auf den Unterschied zwischen der mit N₂ und der mit CO₂ gemessenen BET-Oberflächen wird näher in Kap. 5.4.2, Seite 110 eingegangen.

Tabelle 3.5 Spezifische Oberfläche der Kohlenstoffproben bei 0% Umsatz

Stoff	Graphit	Flammruß	Müllkoks	ES-koks
N ₂ -BET Oberfläche, [m ² /g]	9	28	25	5
CO ₂ -BET Oberfläche, [m ² /g]	2	11	16	20

In Anbetracht des hohen Inertstoffanteils von 57 und 71% geben die spezifischen Oberflächen von Müllkoks und Elektronischrottkoks nicht allein die C-Oberfläche wieder. Da Kokse aber üblicherweise eine weitaus größere spezifische Oberfläche als die Inertstoffe haben, darf man zumindest in grober Näherung annehmen, daß die gemessene Oberfläche in erster Linie durch den Koksanteil verursacht wird. Die entsprechend hochgerechneten Werte sind dann 2 bis 3 mal größer, d.h Müllkoks hat eigentlich eine N₂-BET Oberfläche von 50 m²/g bzw. eine CO₂-BET Oberfläche von 32 m²/g, während Elektronischrottkoks eine N₂-BET Oberfläche von 15 m²/g bzw. eine CO₂-BET Oberfläche von 60 m²/g aufweist.

4 Auswertung der Messungen

4.1 Versuche mit der Thermowaage

4.1.1 Bestimmung der formalen Reaktionsordnung

Die Reaktionsgeschwindigkeit von heterogenen Reaktionen, gemäß Gl.2.3, ist unter der Annahme, die Reaktion bezogen auf die Kohlenstoffmasse sei erster Ordnung, gleich:

$$r_m = \frac{1}{(1-X)} \cdot \frac{dX}{dt} = -\frac{1}{m(t)} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (\text{Gl.4.1})$$

mit r_m = Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Masse, [g-C/(g-C·min)]

$$X = \frac{m_o - m}{m_o} = \text{Konversionsgrad des Kohlenstoffs, [g-C/g-C]}$$

m_o = Anfangsmasse des Kohlenstoffs, [g-C]

m = Masse des Kohlenstoffs zur Zeit t , [g-C]

t = Zeit, [min]

wobei bezüglich Gl.2.4,

$$r_m = k_m(T) \cdot M \cdot C_{\text{Gas}}^v \quad (\text{Gl.4.2})$$

$k_m(T)$ = massenbezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient, [$\text{m}^{3v}/(\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{v-1})$]

M = Molmasse des Kohlenstoffs, 12 g/mol

C_{Gas} = Gas-Konzentration in freiem Gasraum, [mol/m^3]

v = formale Reaktionsordnung bezüglich Gas, [dimensionslos]

Aus den thermogravimetrischen Meßkurven erhält man unmittelbar die momentane Massenänderung des Kohlenstoffs oder seinen Konversionsgrad X (Umsatz) in Prozent für jede Zeit t . Die Kurve, die die Beziehung Konversion (oder Massenabnahme) gegen die Zeit darstellt, heißt TG-Kurve. Das Verhältnis dX/dt stellt die Steigung der TG-Kurve dar. Exemplarisch werden in der nächsten Abbildung TG-Kurven für die Verbrennung von Graphit in 0,1 MPa O_2 bei Temperaturen zwischen 545°C und 600°C gezeigt.

Bei Umsätzen über etwa 80% wird die Messung der Massenabnahme zunehmend ungenauer, weil sich die kleinere Restmasse des C nicht mehr so genau bestimmen läßt.

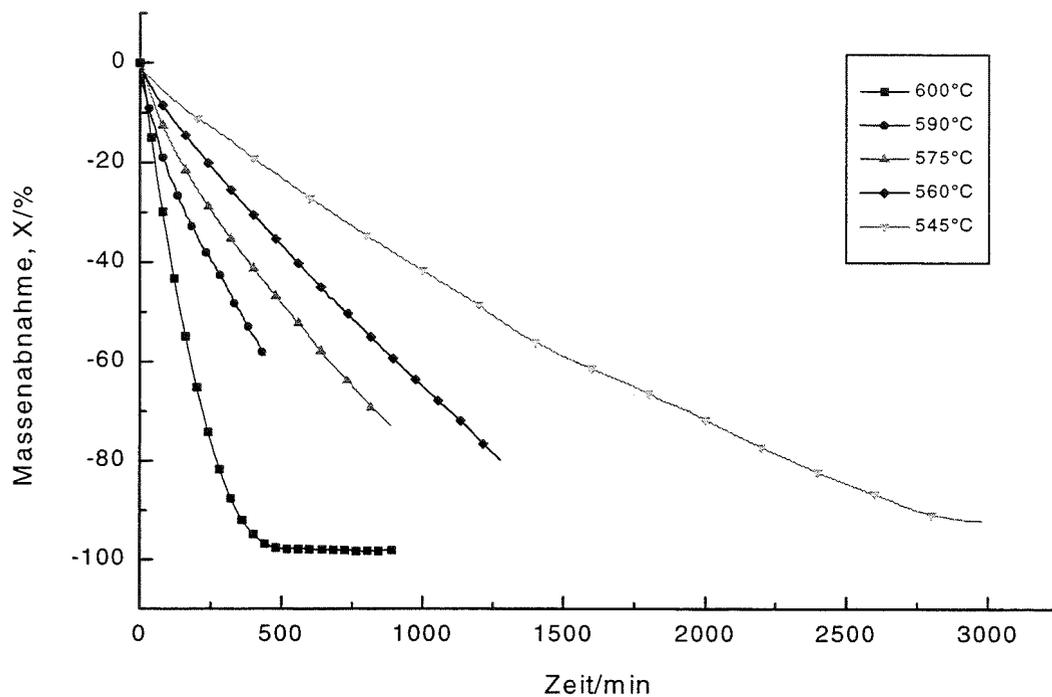


Abb. 4.1 Thermogravimetrische Kurven (TG) für die Verbrennung von Graphit in 0,1 MPa O₂

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs folgender Ausdruck (s. Gl.4.1):

$$\frac{dm}{dt} = k(T) \cdot m \quad (\text{Gl.4.3})$$

mit $k(T)$ = Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient, [g-C/g-C·min]

wobei $m = m_0 \cdot (1-X)$ (Gl.4.4)

Differenziert man m nach t in Gl.4.4 ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{dm}{dt} = -m_0 \cdot \frac{dX}{dt} \quad (\text{Gl.4.5})$$

Ersetzt man dm/dt und m in Gl.4.3 durch den Konversionsgrad aus Gl.4.4 und Gl.4.5 erhält man:

$$-m_o \cdot \frac{dX}{dt} = k(T) \cdot m_o \cdot (1 - X) \quad (\text{Gl.4.6})$$

und

$$-\frac{dX}{(1 - X)} = k(T) \cdot dt \quad (\text{Gl.4.7})$$

Durch Integration von Gl.4.7 erhält man schließlich:

$$\ln(1-X) = k(T) \cdot t \quad (\text{Gl.4.8})$$

Trägt man in einem Diagramm die Kurven von Abb.4.1 $\ln(1-X)$ gegen die Zeit t auf, erhält man die „Geraden“ in Abb. 4.2. Hierbei wird es deutlich, daß die gemessenen Punkte bei größeren Werten von X ($X \rightarrow 1$) stark von der Geraden abweichen, d.h. die Reaktion verläuft langsamer. Die Annahme, daß die Reaktion bezogen auf die Kohlenstoffmasse erster Ordnung ist, ist nur mit Einschränkung richtig und soll besser als eine Näherung betrachtet werden.

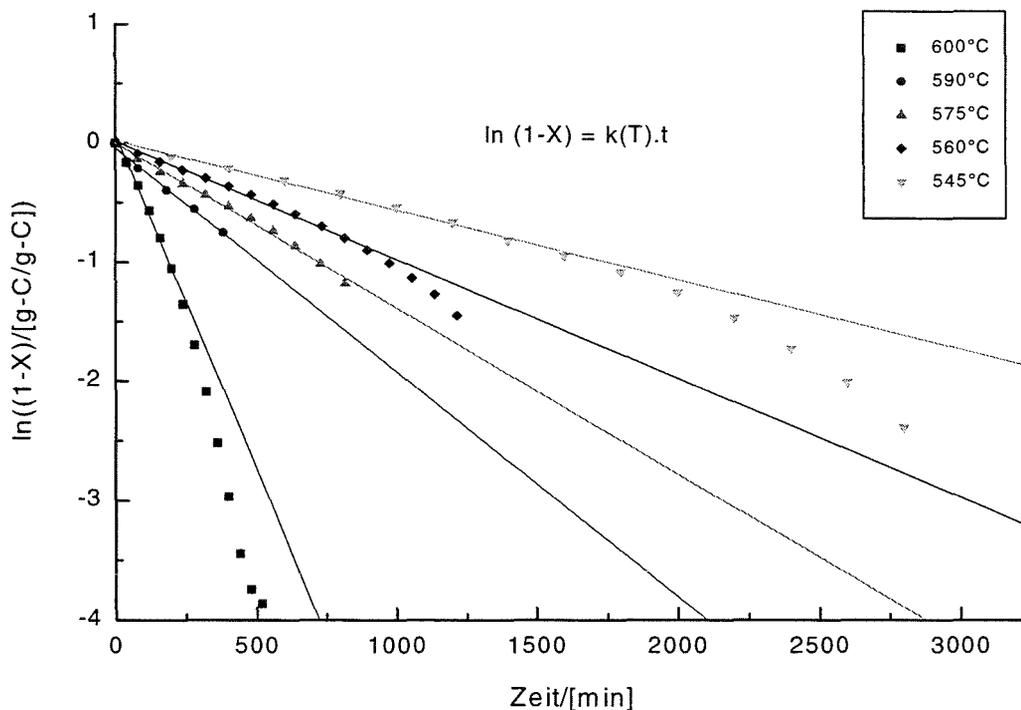


Abb. 4.2 Abhängigkeit des Kohlenstoffumsatzes von der Zeit für die Annahme, die Reaktion sei erster Ordnung

Für die Berechnung der formalen Reaktionsordnung ν wird die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn $X \rightarrow 0$ und damit $m(t) \rightarrow m_o$, aus Gl.4.1 und Gl.4.2 wie folgt berechnet:

$$r_m(T) = \frac{dX}{dt} = -\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = k_m(T) \cdot M \cdot C_{\text{Gas}}^{\nu} \quad (\text{Gl.4.9})$$

Durch Logarithmieren ergibt sich schließlich folgender Ausdruck:

$$\ln \left[\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} \right] = \ln(-k_m(T) \cdot M) + \nu \cdot \ln(C_{\text{Gas}}) \quad (\text{Gl.4.10})$$

Trägt man die linke Seite von Gl.4.10 als Funktion von $\ln(C_{\text{Gas}})$ auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung „ ν “. Für die Bestimmung der Ordnung der Reaktion muß man deswegen mehrere Messungen bei unterschiedlichen Partialdrücken des reagierenden Gases, aber bei derselben Temperatur, durchführen. In dieser Arbeit wurden solche TG-Kurven bei 10, 21, 50 und 100 Vol.-% O₂ oder CO₂ aufgenommen (0,01; 0,021; 0,05 und 0,1 MPa Gas-Partialdruck).

Die Konzentration des eingesetzten Gases wird schließlich nach dem idealen Gasgesetz umgerechnet:

$$C_{\text{Gas}} = \frac{p_{\text{Gas}}}{R \cdot T} = \frac{p_{\text{Ges}}}{R \cdot T} \cdot \tilde{x}_{\text{Gas}} \quad (\text{Gl.4.11})$$

mit p_{Gas} = Partialdruck des reagierenden Gases, [Pa]

p_{Ges} = Gesamtdruck, [Pa]

R = Gaskonstante, 8,314 J/(mol·K)

T = Reaktionstemperatur, [K]

\tilde{x}_{Gas} = Molenbruch des reagierenden Gases, [dimensionslos]

4.1.2 Bestimmung der formalen Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors

Um die formale Aktivierungsenergie und den Stoßfaktor zu bestimmen (s. Kap. 2.3), geht man hier ähnlich wie bei der Ermittlung der Ordnung der Reaktion vor. Kennt man die Ordnung der Reaktion ν , kann $k_m(T)$ mit Hilfe von Gl.2.7 und aus den entsprechenden TG-Kurven berechnet werden. Nach Gl.2.7 und Gl.2.8 bekommt man dann folgenden Ausdruck:

$$-\frac{1}{M \cdot m(t) \cdot C_{\text{Gas}}^{\nu}} \cdot \frac{dm}{dt} = k_m(T) = k_{m,0} \cdot \exp(-E/RT) \quad (\text{Gl.4.12})$$

Durch Logarithmieren der Gl.4.12 unter Berücksichtigung nur der Arrhenius-Gleichung, ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\ln(k_m(T)) = \ln(k_{m,0}) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Gl.4.13})$$

Trägt man nun den natürlichen Logarithmus von k_m als Funktion der reziproken, absoluten Temperatur auf, erhält man eine Gerade, aus deren Steigung bzw. aus deren y-Achsenabschnitt die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor ermittelt werden.

Hier soll man beachten, daß die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion des Konversionsgrades ist. Oft wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für $X \rightarrow 0$ genommen, um die weiteren kinetischen Parameter auszuwerten. Vorteil dabei ist, daß der Einfluß der aktiven Oberfläche, die noch keine Änderung wegen des Fortschreitens der Reaktion erfahren hat, als unbedeutend betrachtet werden kann. Oft kann diese Auswertungsmethode jedoch nicht herangezogen werden, da die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (Abbrand $\ll 1\%$) große Abweichungen von einem regelmäßigen Verlauf zeigt, wie die nächste Abbildung, die die Verbrennung von Ruß in 0,1 MPa O_2 bei Temperaturen zwischen 450°C und 525°C zeigt, veranschaulicht.

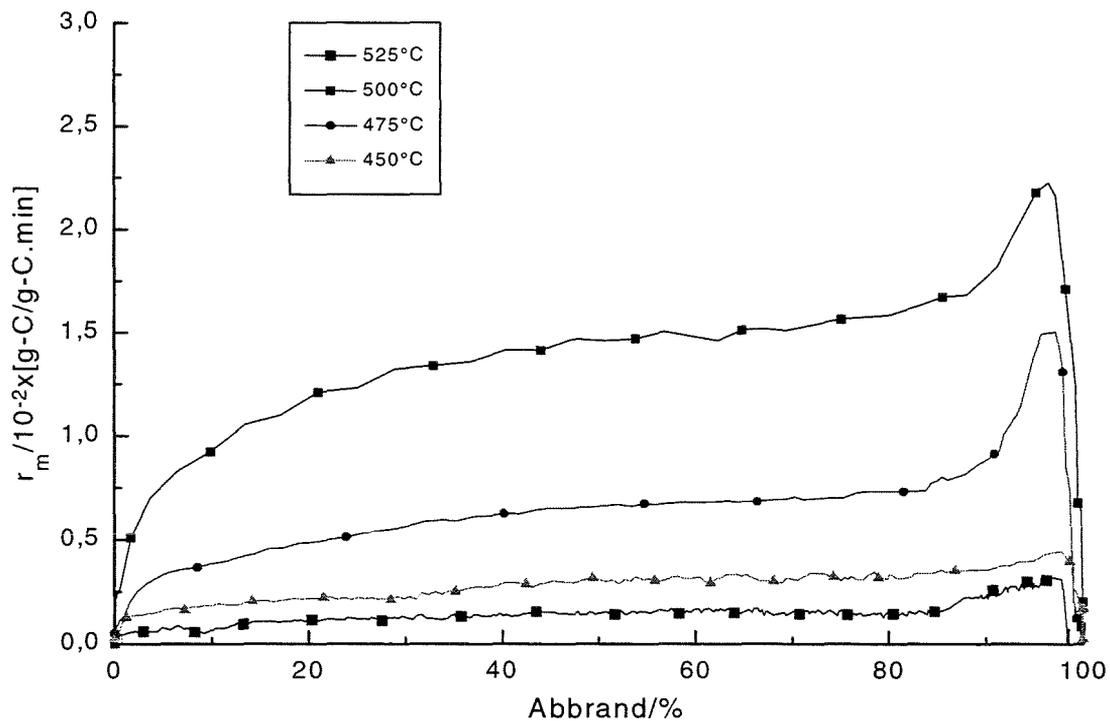


Abb. 4.3 Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umsatz für die Verbrennung von Ruß in 0,1 MPa O_2

Eine Möglichkeit, diese Schwierigkeit zu umgehen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Umsatz auszuwerten. Hier geht man davon aus, daß die Änderungen der

spezifischen Oberfläche einer Kohlenstoffprobe, die durch ihre Umsetzung bis zu einem bestimmten Abbrand erfolgt, immer dieselbe ist. Folglich kann man $k_m(T)$ und damit E und $k_{m,0}$ in Abhängigkeit vom Konversionsgrad berechnen. In dieser Arbeit wurden die k_m -Werte überwiegend für einen konstanten Abbrand von 20% ausgewertet.

4.2 Versuche mit dem Schichtreaktor

4.2.1 Bestimmung der formalen Aktivierungsenergie und des Stofffaktors

Für die Auswertung der mit dieser Apparatur gemessenen Daten wurden die selben Gleichungen, die in vorausgegangenen Abschnitten erörtert wurden, verwendet. Die Verarbeitung der Daten erfolgte jedoch auf eine andere Weise.

Hierdurch bekommt man unmittelbar die momentane Änderung der Konzentration der Reaktionsprodukte, CO und CO₂, in ppm für jede Temperatur T und Zeit t. Dieser Datensatz wurde entweder jede Minute oder alle 5 Minuten erfaßt und dann mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms (Excel 5.0 und Origin 4.0) verarbeitet. Auf diese Weise konnten die Daten schließlich in einer TG-Kurve dargestellt werden, aus deren Verlauf die schon beschriebene Auswertung der kinetischen Parameter erfolgte.

Als Reaktionstemperatur T_r wurde der Mittelwert von zwei gemessenen Temperaturen direkt oberhalb und unterhalb der Probe genommen (Thermoelement 1 und Thermoelement 2 in Abb. 3.4). Experimentell war es nicht zu vermeiden, daß sich auch ohne Aufheizen ein Temperaturgradient an dieser Stelle ausbildete. Die Temperaturdifferenz betrug üblicherweise etwa 20°C. Der Maximalfehler von T_r kann höchstens die Hälfte davon betragen und liegt wahrscheinlich deutlich darunter.

$$T_r = \frac{T_{\text{oben}} + T_{\text{unten}}}{2} \pm < \frac{T_{\text{oben}} - T_{\text{unten}}}{2} \quad (\text{Gl.4.14})$$

mit T_r = Reaktionstemperatur, [°C]

T_{oben} = Temperatur gemessen oberhalb der Probe, [°C]

T_{unten} = Temperatur gemessen unterhalb der Probe, [°C]

Ferner wurde die abreagierte Kohlenstoff-Masse aus dem gemessenen zeitlichen Verlauf der CO- und CO₂-Konzentration im Abgasstrom berechnet. Für den Stoffstrom von CO und CO₂ zu einem beliebigen Zeitpunkt t gilt nach dem idealen Gasgesetz:

$$\dot{N}_i(t) = \dot{V}_n \cdot \frac{p_{\text{Ges}}}{R \cdot T_n} \cdot c_i(t) \quad (\text{Gl.4.15})$$

mit $\dot{N}_i(t)$ = Stoffstrom der Komponente i zum Zeitpunkt t, [mol/min]
 \dot{V}_n = Durchfluß, [m³/min]
 R = Gaskonstante, 8,314 J/(mol·K)
 p_{Ges} = Gesamtdruck, [Pa]
 T_n = Standardtemperatur, 273,15 K
 $c_i(t)$ = Konzentration der Komponente i zum Zeitpunkt t, [mol/mol]

Der Stoffstrom an Kohlenstoff zu einem bestimmten Zeitpunkt t ergibt sich aus der Summe der Stoffströme von CO und CO₂ zu diesem Zeitpunkt:

$$\dot{N}_C(t) = \dot{N}_{\text{CO}}(t) + \dot{N}_{\text{CO}_2}(t) \quad (\text{Gl.4.16})$$

mit $\dot{N}_C(t)$ = C-Stoffstrom zur Zeit t, [mol/min]
 $\dot{N}_{\text{CO}}(t)$ = CO-Stoffstrom zur Zeit t, [mol/min]
 $\dot{N}_{\text{CO}_2}(t)$ = CO₂-Stoffstrom zur Zeit t, [mol/min]

Der gesamte Massenstrom von Kohlenstoff beträgt dann

$$\dot{m}(t) = \dot{N}_C(t) \cdot M \quad (\text{Gl.4.17})$$

mit $\dot{m}(t)$ = Massenstrom des Kohlenstoffs zur Zeit t, [g/min]
 M = Molmasse des Kohlenstoffs, 12 g/mol

Für jedes Zeitintervall Δt_i [min] ist dann die momentan abreagierte Masse von Kohlenstoff gleich,

$$m_{\text{abr}}(t_i) = \dot{m}(t_i) \cdot \Delta t_i \quad (\text{Gl.4.18})$$

mit $m_{\text{abr}}(t)$ = abreagierte Kohlenstoffmasse in dem Zeitintervall Δt , [g]

Für die Messung bis zu einem bestimmten Zeitpunkt t ist die gesamte abreagierte Masse oder der Abbrand gleich der Gesamtsumme der momentan abreagierten Masse des Kohlenstoffs, $m_{\text{abr}}(t_i)$,

$$m_{\text{abr}} [\text{g}] = \sum_{i=1}^t (m_{\text{abr}}(t_i)) \quad (\text{Gl.4.19})$$

und die Masse des Kohlenstoffs zur Zeit t , m [g], beträgt,

$$m = m_0 - m_{abr} \quad (\text{Gl.4.20})$$

Danach kann man dann wie im Fall der thermogravimetrischen Messungen vorgehen und nach den Gl.4.1 - 4.2 und Gl.4.9 - 4.13 r_m , $k_m(T)$, die Aktivierungsenergie E und den Stoßfaktor $k_{m,0}$ berechnen.

4.2.2 Bestimmung der reaktiven Oberfläche, RSA

Bei den isothermen Transienten-Messungen wurde das Antwortsignal ab der Zeit t aufgenommen, bei der die Reaktion durch Zugabe eines inerten Gases gestoppt wurde. Die gesamte Menge an desorbiertem CO und CO₂ wurde aus der integrierten Kurvenfläche im Diagramm Gaskonzentration [ppm] gegen Zeit [min] ermittelt. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit Prüfgasen bekannter CO- bzw. CO₂-Konzentration. Ein Kalibrierversuch läuft ohne Probe bei der späteren Meßtemperatur und denselben Betriebsbedingungen ab. Die auf diese Weise erhaltenen „Null-Kurven“ sind ein Mittelwert aus mehreren Kalibrierungen und wurden von den gemessenen Probenkurven subtrahiert.

Eine typische Kalibrierungskurve ist in Abb. 4.4 exemplarisch dargestellt. Dabei wurden die gemessenen Konzentrationen auf die Anfangswerte normiert (CO/CO₀ und CO₂/CO_{2,0} vs. Zeit). Die mittlere Verweilzeit von CO und CO₂ bei der Kalibrierung ist doppelt so groß wie bei einer Transienten-Messung, da die Rohrstrecke, die sie durchlaufen, doppelt so lang ist. Vor der Subtraktion wurden daher die entsprechenden Zeiten halbiert. Der Korrekturfaktor ist dann gleich:

$$\bar{K}_i = \int_0^{t_{\text{Ges}}} \left(\frac{c_i}{c_{i,0}} \cdot t \right) \quad (\text{Gl.4.21})$$

- mit \bar{K}_i = Korrekturfaktor (Mittelwert) für die Spezies i , [min⁻¹]
 c_i = Konzentration der Spezies i für die Zeit t , [ppm]
 $c_{i,0}$ = Anfangskonzentration der Spezies i , [ppm]
 t_{Ges} = Gesamtzeit bis Ende der Desorption, [min]

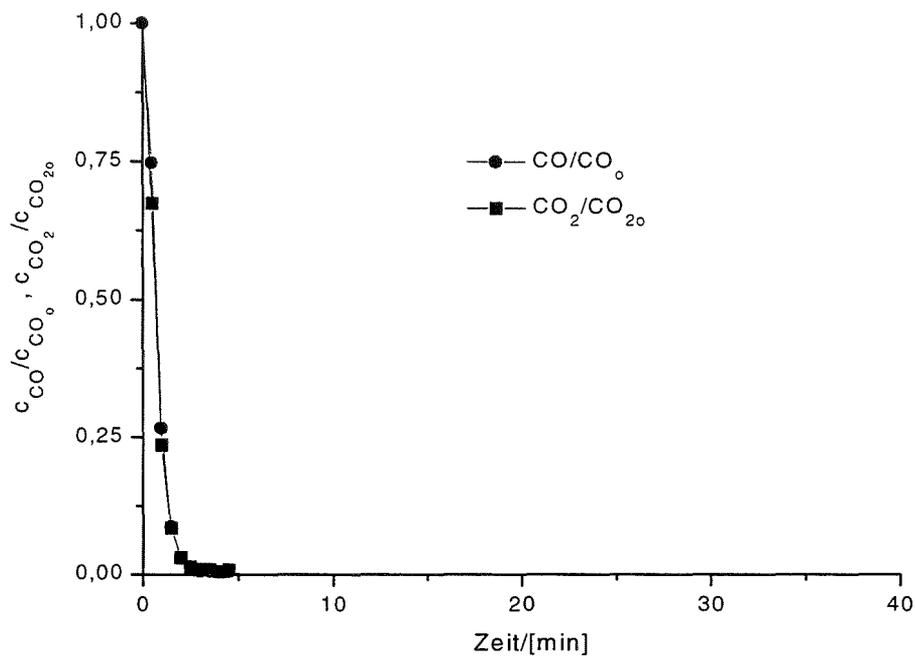


Abb. 4.4 Typischer Verlauf einer Kalibrationskurve zur Auswertung der Transienten Messungen bei 545°C in 0,1 MPa Prüfgas (Zusammensetzung: 200 ppm CO; 200 ppm CO₂; Rest N₂).

Kennt man die Desorptionskurve einer verbrannten Probe und damit die gesamte Konzentration an desorbierten CO und CO₂, wird diese nach Subtraktion der Korrektur mit der Anfangskonzentration multipliziert, so daß der gesamte Stoffstrom für jede Spezies ergibt,

$$N_i = \left(\left(\int_0^{t_{\text{Ges}}} \frac{c_i}{c_{i,0}} \cdot t_i \right) - \bar{K}_i \right) \cdot c_{i,0} \quad (\text{Gl.4.22})$$

mit N_i = Stoffstrom der Spezies i, [ppm·min]

Die Molmenge an desorbiertem CO und CO₂ wird durch Multiplikation jedes Stoffstromes mit dem Durchfluß bestimmt,

$$x_i = N_i \cdot \dot{V}_n \cdot \frac{P_{\text{Ges}}}{R \cdot T_n} \quad (\text{Gl.4.23})$$

wobei x_i = desorbierte Menge an Spezies i, [mol]

Die Desorptionskurve einer verbrannten Probe zeigt Abb. 4.5.

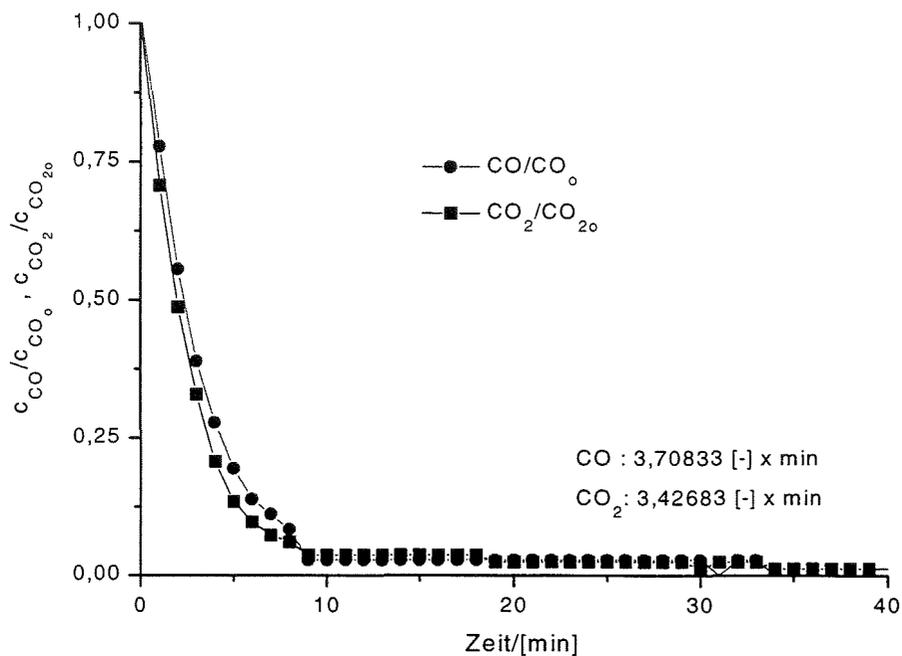


Abb. 4.5 Typischer Verlauf einer Desorptionsskurve zur Auswertung der reaktiven Oberfläche (RSA) von Graphit. Die Probe wurde vorher bei 545°C in 0,1 MPa O₂ bis 26% Umsatz verbrannt.

Kennt man die Molzahl des desorbierten CO und CO₂, kann man daraus die gesamte desorbierte Menge an O-Atomen bestimmen. Der Platzbedarf eines O-Atoms wird nach [Ranish, J. 84], [Su et al. 85ii] zu 0,079 nm² angenommen, so daß man für die bedeckte Oberfläche des Kohlenstoffs erhält:

$$S = (x_{\text{CO}} + 2 \cdot x_{\text{CO}_2}) \cdot N \cdot \sigma_{\text{O}_2} \quad (\text{Gl.4.24})$$

mit S = bedeckte Oberfläche des Kohlenstoffs, [m²]

N = Avogadrozahl, $6,023 \cdot 10^{23}$ Atome/mol

σ_{O_2} = Platzbedarf eines O-Atoms, [m²]

Die spezifische reaktive Oberfläche oder RSA(X) in [m²/g] für einen bestimmten Umsatz X erhält man nach Division von S durch die bekannte Masse des Kohlenstoffs zur Zeit t, bei der die Reaktion eingefroren wurde.

$$\text{RSA}(X) = \frac{S(X)}{m(X)} \quad (\text{Gl.4.25})$$

mit RSA = reaktive Oberfläche, [m²/g]
 S = bedeckte Oberfläche des Kohlenstoffs, [m²]
 m = Masse des Kohlenstoffs, [g]

4.3 Bestimmung der oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten

Die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit ist in Gl.2.8 definiert als die Änderung der Feststoffmasse pro Zeit und Flächeneinheit, [g/(m²·min)],

$$r_s = k_m(T) \cdot (A_s)^{-1} \cdot M \cdot C_{\text{Gas}}^v \quad (\text{Gl.4.26})$$

mit r_s = oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit, [g-C/(m²·min)]
 A_s = spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs, [m²/g]

und, in Übereinstimmung mit der Gl.4.2

$$r_s = r_m \cdot (A_s)^{-1} \quad (\text{Gl.4.27})$$

Die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_m wurde aus den Versuchen sowohl mit der Thermowaage als auch mit dem Schichtreaktor (wie in obigen Abschnitten beschrieben wurde) direkt ermittelt.

Die Änderung der spezifischen Oberfläche mit dem Abbrand wurde, wie in Kap. 3.5 beschrieben, bestimmt. Dafür wurde die spezifische Oberfläche jeder Probe, die bis zu einem bestimmten Umsatz abreagiert hatte, nach der **BET-Gerade** (Gl.2.13) ermittelt. Aus dem Ordinatenabschnitt a und der Steigung b der BET-Geraden können die Konstante C sowie die Monoschichtkapazität n_m berechnet werden:

$$C = 1 + \frac{b}{a} \quad \text{und} \quad n_m = \frac{1}{a+b}.$$

Mit der Kenntnis von n_m kann die absolute Oberfläche des Kohlenstoffs für jeden Konversionsgrad berechnet werden (Gl.2.11)

$$A(X) = n_m \cdot \sigma \cdot N \quad (\text{Gl.4.28})$$

mit A = absolute Oberfläche des Feststoffs, [m²]
 σ = Platzbedarf eines Moleküls, [m²/Molekül]
 N = Avogadrozahl, 6,023·10²³ Moleküle/mol

Die spezifische Oberfläche A_s , oder Gesamtoberfläche TSA, wird dann durch folgenden Ausdruck errechnet:

$$A_s(X) = \frac{A(X)}{m(X)} \quad (\text{Gl.4.29})$$

mit A_s = spezifische Oberfläche, [m^2/g]
 A = absolute Oberfläche des Feststoffs, [m^2]
 m = Masse des Kohlenstoffs, [g]

Mit dieser Informationen läßt sich die oberflächenbezogene Geschwindigkeit als Funktion des Umsatzes nach Gl.4.27 berechnen.

5 Meßergebnisse und Diskussion

5.1 Nichtisotherme Messungen

5.1.1 Verbrennung der Proben ohne Katalysator

Um sich in einer relativ kurzen Versuchsdauer von ca. 5 Std schnell Informationen über die Reaktivität der eingesetzten Materialien zu verschaffen, wurden mit der Thermowaage nichtisotherme Messungen durchgeführt. Abb. 5.1 zeigt die aufgenommenen Kurven für die untersuchten Modellsubstanzen und die Kokse aus der Abfallpyrolyse.

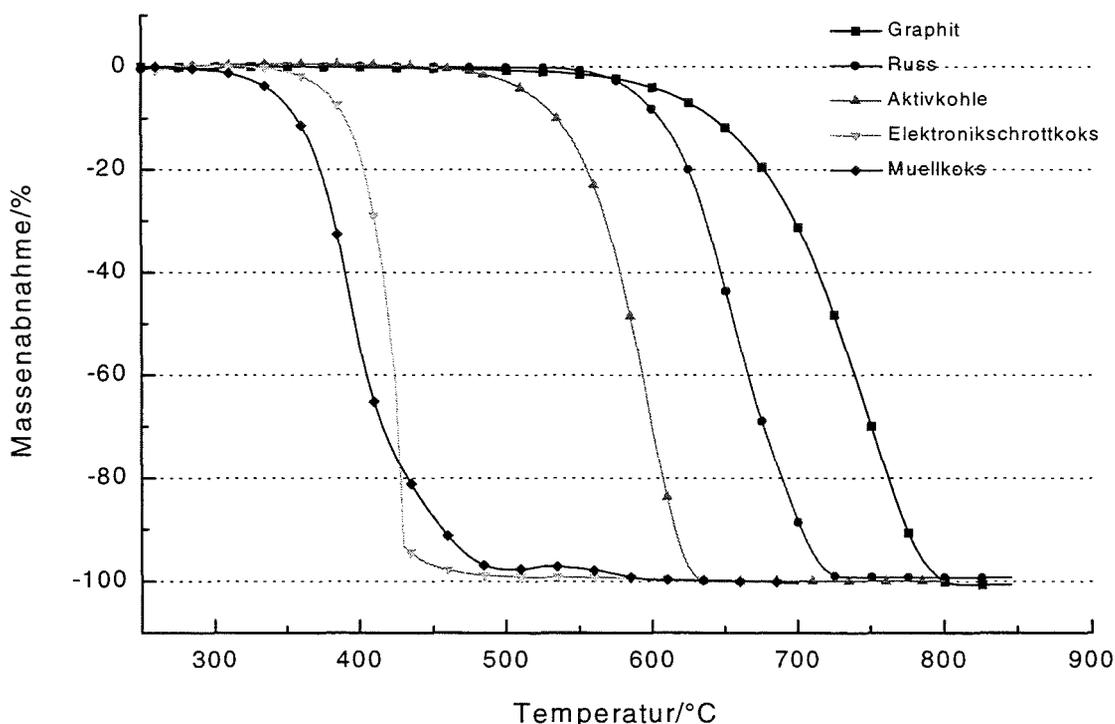


Abb. 5.1 Nichtisotherme TG-Kurven für die Proben ohne Katalysator. Aufheizrate 2,5 K/min

Bei nichtisothermen Messungen werden in der Literatur als Maß für die Reaktivität häufig eine **Reaktionsanfangstemperatur** und eine **Abbrandzeit** angegeben. Letztere wird aus der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsanfangs- und Reaktionsendtemperatur dividiert durch die Aufheizgeschwindigkeit bestimmt [Li et al., 97]. Anhand der TG-Kurve für Graphit wird in Abb. 5.2 gezeigt, wie diese Werte ermittelt werden.

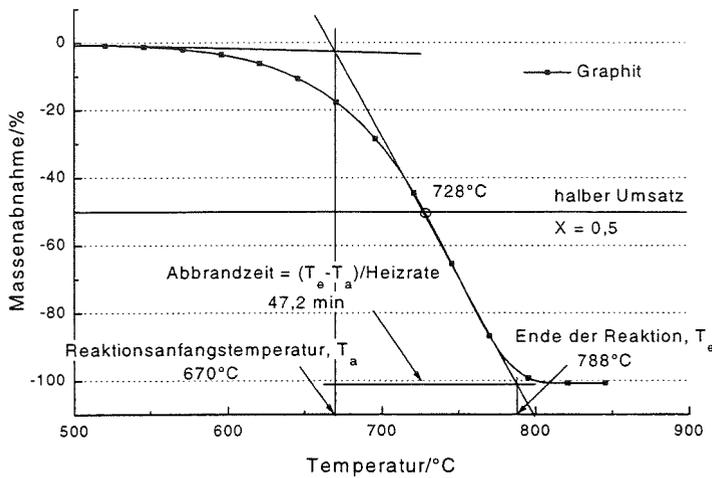


Abb. 5.2 Bestimmung der charakteristischen Parameter einer Verbrennungsreaktion

Weil die gemessenen Kurven (Abb. 5.1) aber erst ab einem Abbrand > 30% einen linearen Verlauf zeigen, wurde die Methode nach Li hier nicht verwendet. Wie Abb. 5.2 zeigt, erhält man bei der Verbrennung von Graphit eine zu hohe Reaktionsanfangstemperatur von 670°C, was offensichtlich mit den Meßergebnissen nicht übereinstimmt.

Jedoch läßt sich aus der Darstellung der Abb. 5.1 qualitativ entnehmen, daß die Reaktivität der Kohlenstoffproben in folgender Reihenfolge ansteigt: Graphit < Ruß < Aktivkohle < Elektronikschrottkoks < Müllkoks: Dies zeigt die abnehmende Reaktionsanfangstemperatur T , bei erkennbarem $dX/dt \neq 0$ und die zunehmende (negative) Steigung im weiteren Kurvenverlauf. Bei vollständiger Verbrennung mit einer vorgegebenen Aufheizrate ist die Temperatur bei halben Umsatz $X = 0,5$ ein einfach bestimmbares Maß für die Reaktivität.

Sowohl Graphit als auch Ruß fangen bei etwa 550°C an zu verbrennen. Trotzdem reagiert Ruß schneller als Graphit; der Verlauf der TG-Kurve für Ruß ist etwas steiler. Elektronikschrottkoks beginnt bei 325°C und Müllkoks sogar schon bei etwa 275°C zu verbrennen. Das zeigt, daß die Kokse aus der Abfallpyrolyse äußerst reaktiv sind. Zusätzlich wurde zum Vergleich noch eine „hochreine Aktivkohle“ gemessen; die Oxidation beginnt schon bei 460°C. Bezüglich der Reaktivität dieser Substanzen ist zu erwarten, daß sowohl der Gehalt der metallischen Verunreinigungen (Asche) als auch die Größe der spezifischen Oberfläche eine wichtige Rolle spielen. Verglichen mit Graphit, Ruß und Aktivkohle sind Elektronikschrottkoks und Müllkoks sehr unreine Stoffe (siehe Tabelle 3.1 und 3.2). Sie weisen daher offenbar eine höhere Reaktivität auf. Die hier eingesetzte Aktivkohle (Asche << 10 ppm) ist sogar reiner als Graphit und Ruß; ihre Oberfläche ist jedoch mit ca. 1300 m²/g viel größer; aufgrund dessen ist Aktivkohle auch reaktiver. Graphit ist wegen seiner perfekteren Kristallstruktur und seiner relativ kleinen Oberfläche das inerteste Material. Ruß zeigt im Einklang mit seinen Eigenschaften ein Zwischenverhalten. Seine Reinheit ist höher als die von Graphit, aber seine spezifische Oberfläche ist kleiner als die von Aktivkohle.

Die Informationen aus nichtisothermen TG-Messungen wurden verwendet, um den Temperaturbereich für die isothermen Untersuchungen auszuwählen. Hierbei sollte man beachten, daß die TG-Kurven von der Aufheizrate abhängig sind, so daß beim schnelleren

Aufheizen eine Verschiebung der Reaktionsanfangstemperatur zu höheren Temperaturen hin stattfindet, und umgekehrt. In diesem Fall wurde die Aufheizrate von 2,5 K/min als Kompromiß zwischen folgenden beiden Faktoren gewählt: einerseits sollte die Messung nicht zu lange dauern, andererseits sollte die Reaktion unter kontrollierbaren Bedingungen ohne Zündung der Probe ablaufen.

5.1.2 Verbrennung von dotiertem Graphit

Die mit Katalysator imprägnierten Proben wurden bei den gleichen Betriebsparametern wie oben gemessen. Nach den Ergebnissen der vorherigen Messungen wurde gezeigt, daß die Meßmethode der nichtisothermen Verbrennung zur Bestimmung der **Reaktivität** der verschiedenen Proben geeignet ist. Der Effekt eines Katalysators bei verschiedenen Konzentrationen und Imprägnierungswegen, gemessen als Zunahme der Reaktivität der dotierten Probe, konnte deswegen mit dieser Vorgehensweise bestimmt werden. Die Abb. 5.3, 5.4, 5.5 zeigen die nichtisothermen TG-Kurven des mit Kupfer oder Eisen dotierten Graphits in einer 10 Vol.-% O₂ Atmosphäre (0,01 MPa O₂).

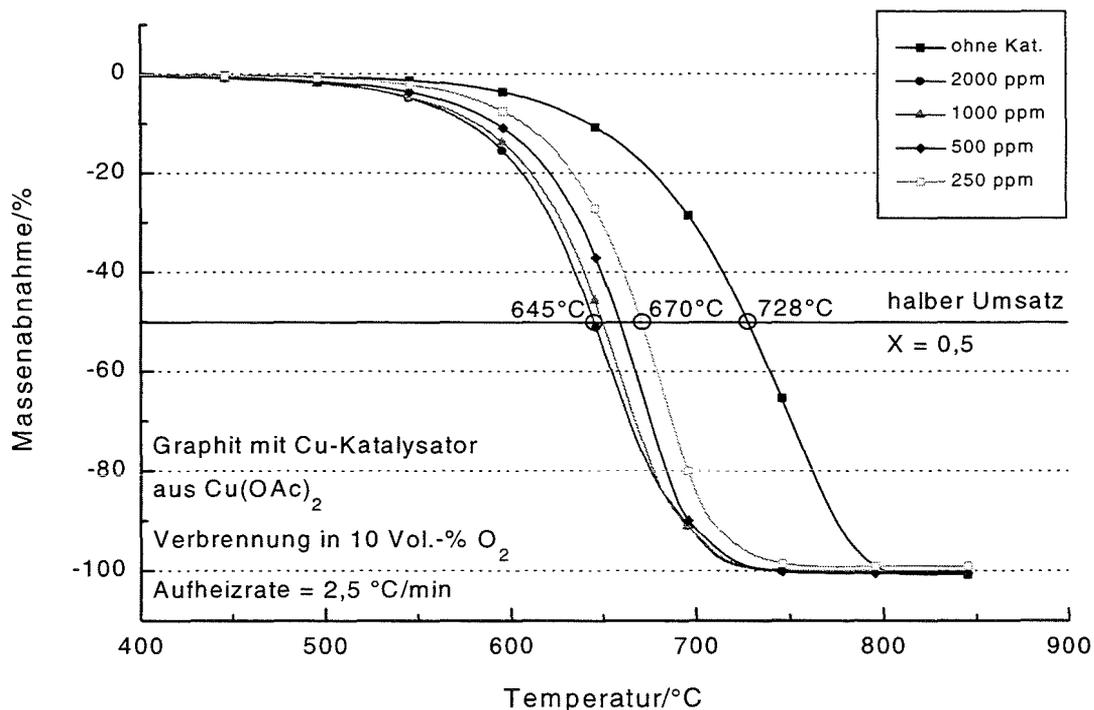


Abb. 5.3 Graphit dotiert mit Kupfer aus $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Hier ist es eindeutig, daß die Anwesenheit von Kupfer einen größeren Einfluß auf die Reaktivität des Graphits zeigt als Eisen. Eine klare Erniedrigung der Reaktionsanfangstemperatur ist nicht festzustellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der dotierten Proben unterscheidet sich jedoch schon bei sehr kleinem Konversionsgrad von derjenigen der nicht

katalysierten Proben. Eisen senkt die Reaktionstemperatur bei halbem Umsatz um die 25°C ab, während sie bei Kupfer um etwa 85°C abnimmt.

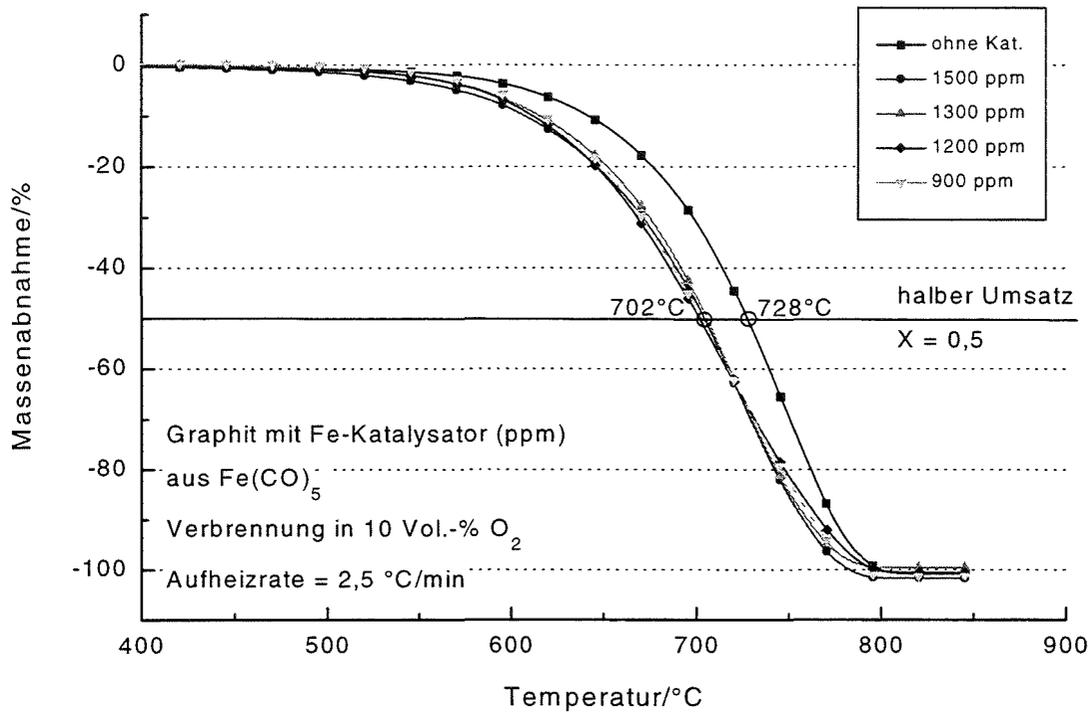


Abb. 5.4 Graphit dotiert mit Eisen aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$

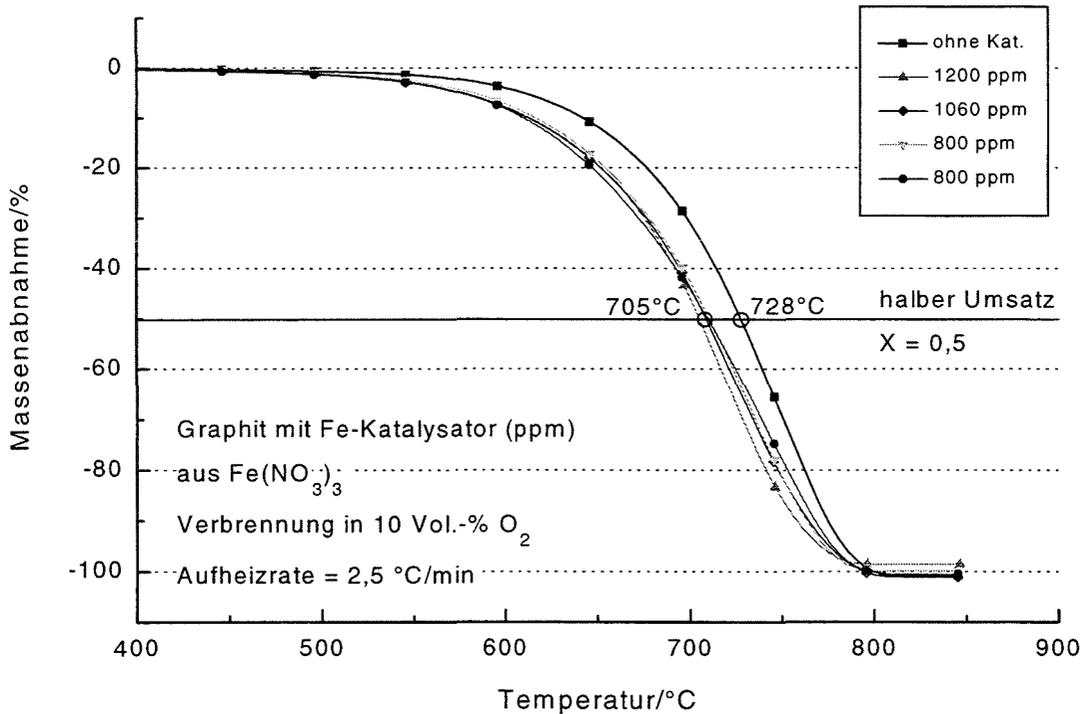


Abb. 5.5 Graphit dotiert mit Eisen aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Die verschiedenen Imprägnierungsmethoden mit Eisenpentacarbonyl (Abb. 5.4) oder Eisen(III)-nitrat (Abb. 5.5) zeigen keinen deutlich erkennbaren Unterschied der katalytischen Wirkung. Im Fall von Kupfer ist die Variation des Katalysatorgehalts größer und ein Effekt der Katalysatorkonzentration erkennbar. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit dem Gehalt an Katalysator: Je höher die Konzentration, desto schneller die Reaktion. Bei den mit Eisen dotierten Proben kann man eine Beziehung zwischen Katalysatorkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit wegen der geringeren Variationsbreite nur schwer feststellen.

5.1.3 CO₂-Vergasung von dotiertem Graphit

Abb. 5.6 zeigt die nichtisothermen Kurven für die CO₂-Vergasung der mit Kupfer dotierten Graphitproben.

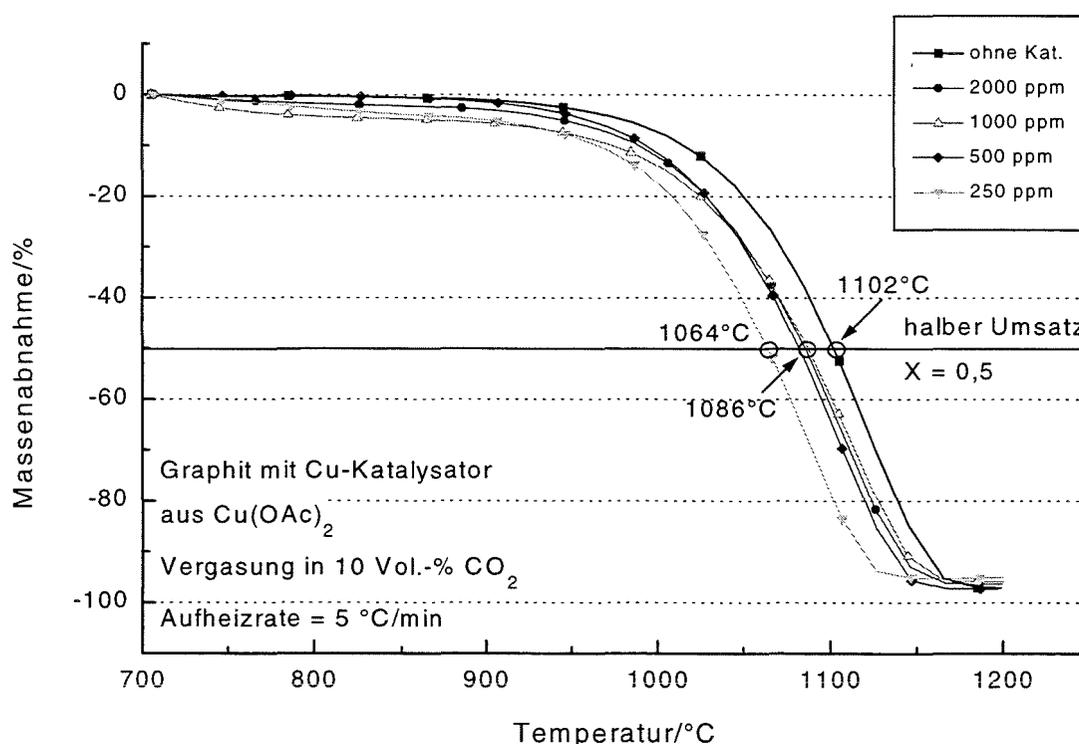


Abb. 5.6 CO₂-Vergasung von Graphit dotiert mit Kupfer aus Cu(CH₃COO)₂

Wie für die Boudouard-Reaktion erwartet (Kap. 2.8), beginnt die Reaktion erst um 800°C, bei etwa 300°C höherer Temperatur als die Verbrennung. Eine Herabsetzung der Reaktionsanfangstemperatur für die verschiedenen dotierten Proben ist nur schwer zu erkennen, trotz der deutlichen Reaktivitätserhöhung durch Kupfer. Die katalytische Wirkung ist aber nicht so deutlich wie im Fall der Verbrennung (s. Abb. 5.3), wo eine Temperatursenkung bei halbem Umsatz bis ca. 100°C zwischen reinem und dotiertem Graphit beobachtet wird. Bei der Boudouard-Reaktion wird nur eine Temperatursenkung von ca. 40°C beobachtet. Der Effekt

der Cu-Konzentration auf die Reaktivität liegt offenbar bereits im Bereich der Meßfehler. Die Probe mit 250 ppm Cu zeigt die höchste Reaktivität.

5.1.4 Verbrennung von dotiertem Ruß

Die entsprechenden Kurven für die Verbrennung von dotiertem Ruß sind in Abb. 5.7, 5.8 und 5.9 zusammengestellt.

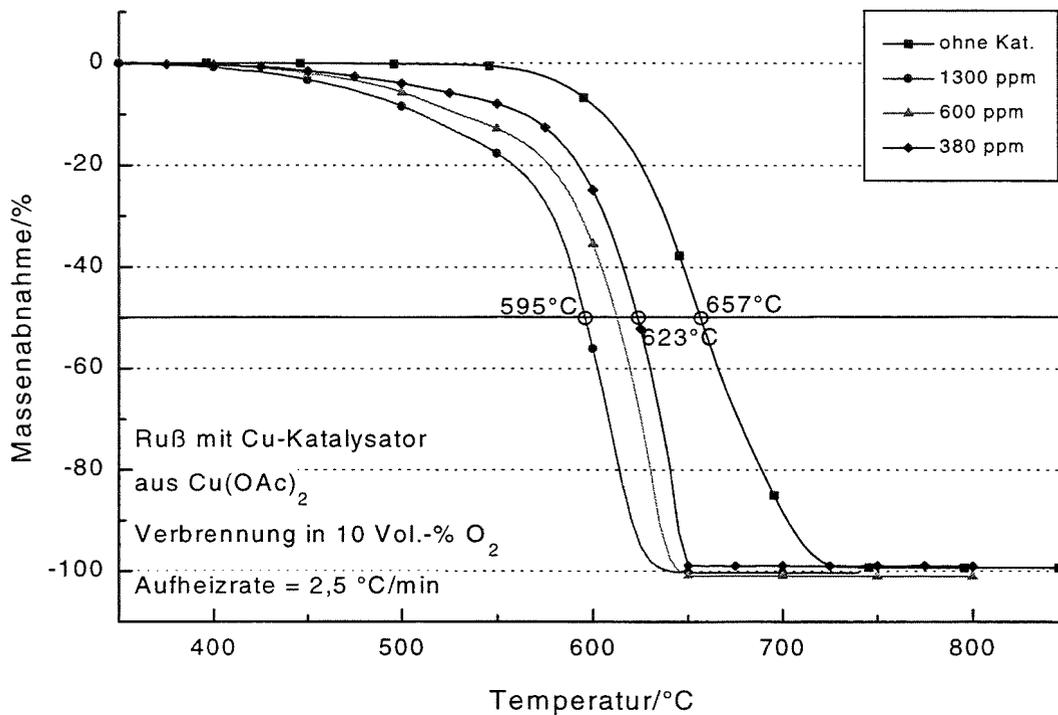


Abb. 5.7 Ruß dotiert mit Kupfer aus $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Das Verhalten des Metallkatalysators ist im Fall von Ruß umgekehrt wie bei Graphit: Nicht Cu, sondern Fe zeigt sich als der bessere Katalysator bei der Verbrennung von Ruß. Anders als im Fall von Graphit katalysieren sowohl Eisen als auch Kupfer die Reaktion ziemlich wirksam. Die vergleichsweise schwache Reaktivitätserhöhung durch die Dotierung mit Eisen auf die Graphitverbrennung könnte auf den relativ hohen Fe-Gehalt der ursprünglichen Probe zurückzuführen sein (s. Tabelle 3.2), der bereits in derselben Größenordnung liegt wie die zugegebene Menge an Eisen. Deswegen kann der erwartete katalytische Effekt durch die schon im undotierten Zustand durch Eisen katalysierte Reaktion überdeckt sein; eine Überdeckung ist besonders dann zu erwarten, wenn bereits bei geringen Fe-Gehalten eine Art „Sättigung“ der Katalysatorwirkung erreicht wird.

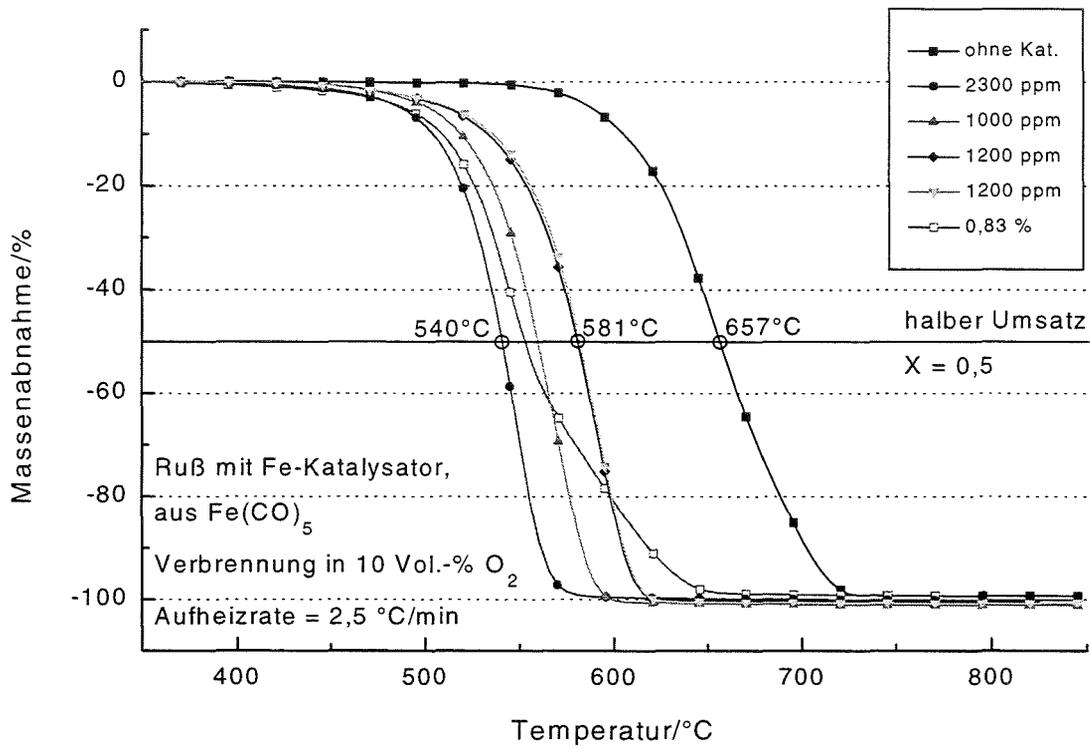


Abb. 5.8 Ruß dotiert mit Eisen aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$

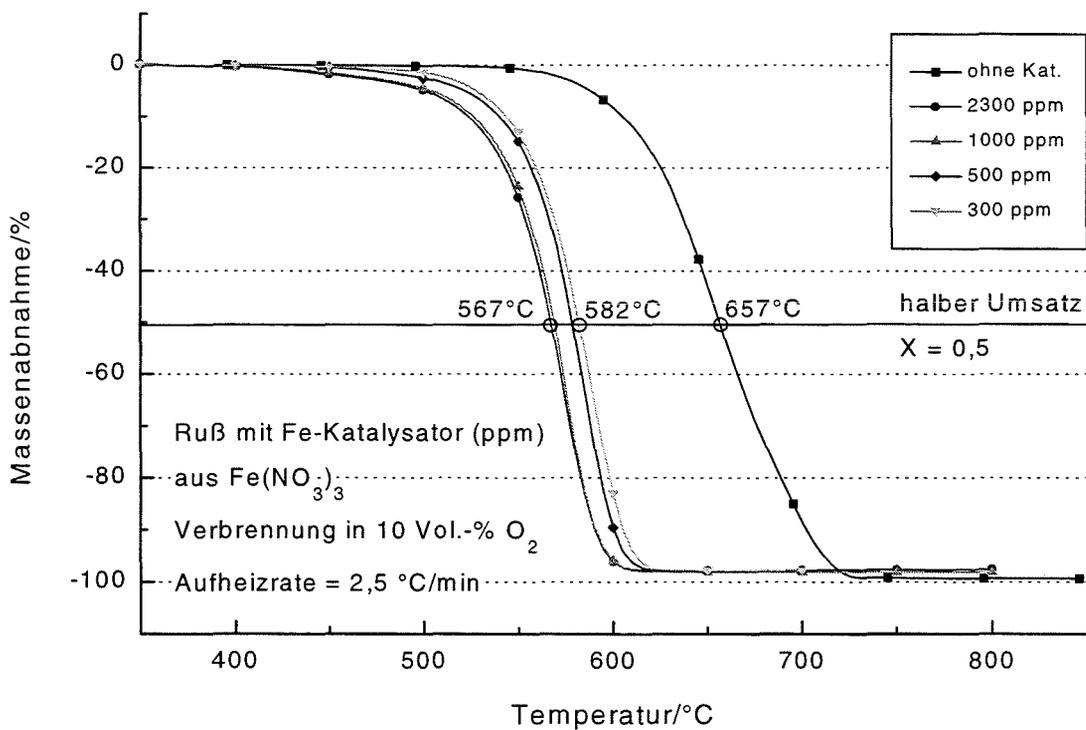


Abb. 5.9 Ruß dotiert mit Eisen aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Ein Einfluß der Konzentration ist sowohl für Eisen als auch für Kupfer deutlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zuerst mit zunehmender Katalysatorkonzentration merklich an. Hier werden die Reaktionstemperaturen durch Eisen um ca. 120°C, durch Kupfer um ca. 65°C abgesenkt. Aus den Kurven von Abb. 5.8 (Ruß dotiert mit Eisen aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$) und Abb. 5.9 (Ruß dotiert mit Eisen aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) ist eine effektivere Wirkung von Eisen bei der Dotierung mit Eisenpentacarbonyl ersichtlich, insbesondere wenn man die Kurven für die gleichen Konzentrationen vergleicht: bei 2300 ppm und 1000 ppm Fe-Gehalt. In der Abb. 5.10 ist der Einfluß der Imprägnierungsmethode für Eisen nochmals zusammengefaßt.

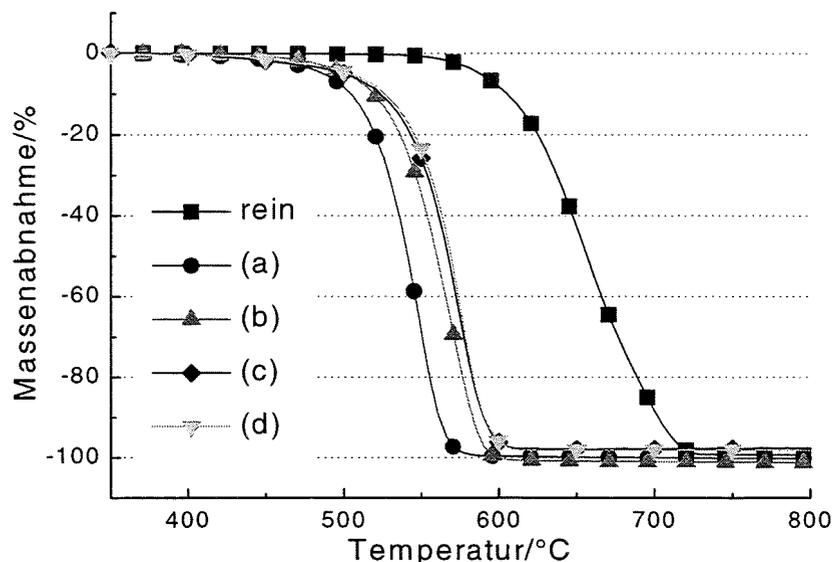


Abb. 5.10 Effekt der Fe-Imprägnierungsmethode auf die Rußverbrennung: Imprägnierung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (a) 2300, (b) 1000 ppm; Imprägnierung mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (c) 2300, (d) 1000 ppm.

Der bei höherem Abbrand vom normalen abweichenden Verlauf der Meßkurve für 0,83% Fe-Gehalt in Abb. 5.8 scheint auf eine Art Blockierung der Oberfläche durch zu hohe Katalysator-Belegung hinzuweisen. Rund 1 Gewichts-% Fe-Belegung machen bei 10 m^2 Oberfläche pro g bei gleichmässiger Belegung etwa eine Monolage aus (mit der Annahme, daß ein Fe-Atom einen Platzbedarf von 10 \AA^2 hat). Man kann also davon ausgehen, daß bei derart hohen Belegungen nicht mehr alle Katalysator-Atome mit der Oberfläche in Berührung sein können. Dieser Sättigungseffekt wurde auch bei einer Rußprobe, die mit 1% Fe aus Fe(III)-oxalat dotiert wurde¹, beobachtet. Abb. 5.11 zeigt die nichtisothermen Meßkurven dieser Proben; sie weisen ebenfalls auf einen Art Sättigungseffekt hin.

¹ Hergestellt aus $\text{Fe} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. Die Präparationsmethode ist ähnlich wie die Imprägnierungsmethode # 1. Hier wurde aber besonders auf die Trocknung der Probe geachtet, d.h. das System wurde während der Trocknung ständig gerührt. Die Probe wurde dann in einem Trockenschrank über Nacht vollständig getrocknet und anschließend einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt, um das Fe^{3+} zu Fe^0 zu reduzieren. Bei dieser Prozedur wurde aber nicht nur Fe, sondern auch Schwefel zu Schwefelwasserstoff reduziert. Der S-Gehalt der vorbereiteten Probe ist daher kleiner als derjenige der ursprünglichen Proben, nur noch 0,55% statt 0,72%.

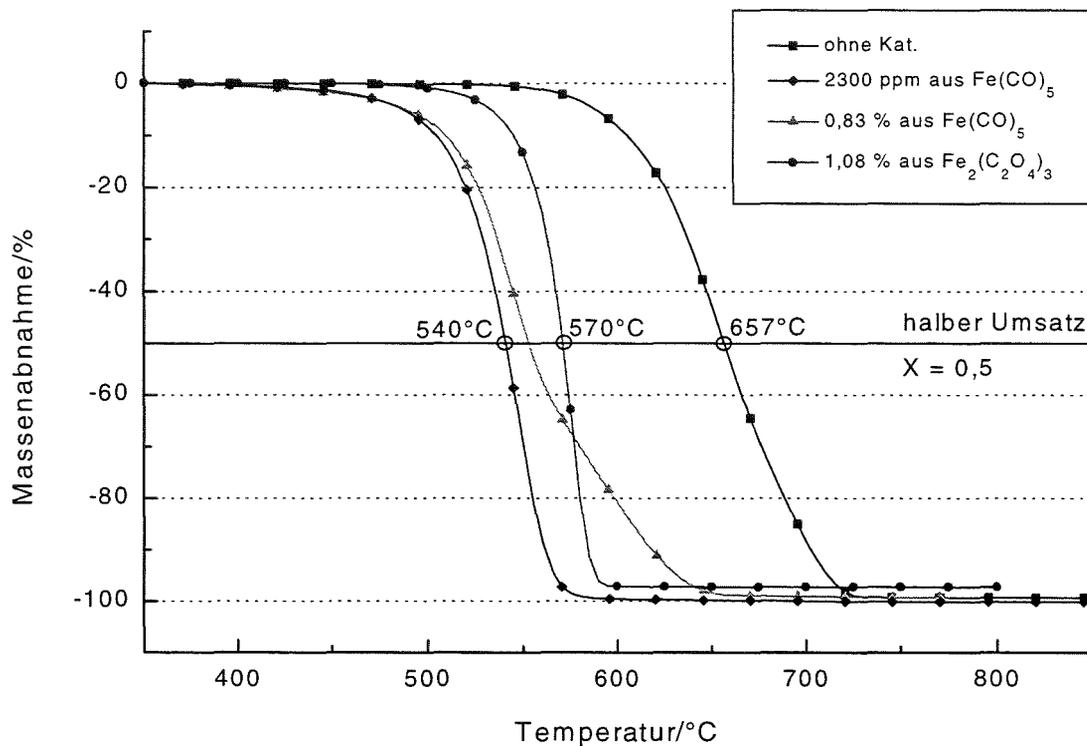


Abb. 5.11 Sättigungseffekt von Fe bei der Verbrennung von Ruß in 0,01 MPa O₂

Mit der Zugabe von größeren Katalysatormengen sinkt die Reaktivität des Kohlenstoffs, nachdem er ein Maximum erreicht hatte.

5.2 Isotherme Messungen

Isotherme Messungen wurden sowohl in der Thermowaage als auch im differentiellen Schichtreaktor durchgeführt (s. Kap. 3.3 und 3.4). Die Versuchsbedingungen (Temperatur, Korngröße) wurden so gewählt, daß die Reaktionen **möglichst** im chemisch kontrollierten Bereich verlaufen **sollten**. Das bedeutet in der Praxis bei möglichst geringer Umsatzrate, an kleinen Körnern und bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten. Solche Messungen sind darum wesentlich zeitaufwendiger. Ob Diffusionseffekte tatsächlich ausgeschlossen werden können, wird in Abschnitt 5.2.2.2 für die Verbrennungsreaktionen überprüft.

Die Zeit zum vollständigen Ausbrand der Probe sollte bei der höchsten Temperatur mindestens 1 Stunde betragen; bei schnelleren Reaktionen wird das Regime der Porendiffusion erreicht (s. Kap. 2.12). Ein noch praktikables Maximum der Reaktionsdauer beträgt 3 bis 4 Tage.

Die nichtisothermen Messungen gestatten die Vorauswahl des geeigneten Temperaturbereichs; Tabelle 5.1 zeigt die experimentellen Werte.

Tabelle 5.1 Temperaturbereich, bei dem die O₂-Verbrennung und die CO₂-Vergasung der Kohlenstoffproben untersucht wurden

Substanz	in O ₂ /[°C]	in CO ₂ /[°C]
Graphit	530 - 600	850 - 925
Graphit mit Kat.	520 - 590	nicht untersucht
Ruß	450 - 530	900 - 975
Ruß mit Kat.	375 - 500	900 - 975
Müllkoks	225 - 300	650 - 775
Elektronikschrottkoks	270 - 345	700 - 850

5.2.1 Bestimmung der Reaktionsordnung

Die Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit **bezogen auf die Kohlenstoffmasse** erster Ordnung sei (Kap. 4.1.1), ist eine Vereinfachung, die nur für kleine Umsätze gut erfüllt ist. Nach Gl. 4.7 wäre zu erwarten, daß die Reaktion erst nach unendlicher Zeit zu Ende ginge, d.h., $X \rightarrow 1$ nur bei $t \rightarrow \infty$. Das ist in Wirklichkeit falsch, weil die O₂-Verbrennung und CO₂-Vergasung ein Ende haben. Die spezifische Reaktionsrate wird gegen Ende schneller, wenn die spezifische Oberfläche mit dem Umsatz anwächst.

Die Reaktionsordnung für die Verbrennung und die Vergasung **bezüglich der Reaktionsgaskonzentration** wurde zunächst mit Hilfe der Gl.4.10 und Gl.4.11 experimentell ermittelt (Kap. 4.1.1). Dabei ergaben sich Geraden, deren Steigung „v“ durch eine Regressionsanalyse berechnet wurde. Die Reaktionsordnung wurde aus dem Mittelwert der für jede Reaktionstemperatur gefundenen Werte bestimmt. Genauso wurden die Reaktionsordnungen der Verbrennung und Vergasung mit CO₂ für Müllkoks und Elektronikschrottkoks ermittelt [Zimmer, D. 96], [Lindner, S. 96].

Die Tabelle 5.2 faßt die Reaktionsordnungen für die vier Stoffe zusammen.

Tabelle 5.2 Ordnung der Reaktion für die O₂- und CO₂-Vergasung der Kohlenstoffproben ohne Katalysator

Substanz	Reaktion in O ₂	Reaktion in CO ₂
Graphit	0,39 ± 0,04	0,36 ± 0,03
Ruß	0,81 ± 0,05	0,60 ± 0,03
Müllkoks	0,60 ± 0,01	0,27 ± 0,08
Elektronikschrottkoks	0,50 ± 0,01	0,60 ± 0,01

Dabei wird ein **Mittelwert** für die O₂-Ordnung der Verbrennungsreaktion von **0,58 ± 0,17** und die CO₂-Ordnung für die Vergasungsreaktion von **0,48 ± 0,15** gefunden.

Wie aus der Literatur erwartet, liegt die formale Reaktionsordnung, die abhängig von dem untersuchten Temperatur- und Partialdruckbereich ist, zwischen 0 und 1 [Laurendeau, N. 78], [Essenhigh, R. 81]. Dieser Wert sollte einen Hinweis über den herrschenden Reaktionschritt des ganzen Prozesses liefern. Solange die Reaktion chemisch kontrolliert abläuft, beschreibt eine Reaktion nullter Ordnung einen durch den Desorptionsschritt kontrollierten Prozeß, eine Reaktion erster Ordnung einen durch den Adsorptionsschritt kontrollierten. Einer Reaktion mit einer Ordnung um 0,5 wird ein durch die Wanderung der adsorbierten Spezies kontrollierter Prozeß zugeordnet. Zwischenwerte können als eine Kombination von diesen Vorgängen angesehen werden, wie es in den hier gemessenen Versuchen der Fall ist.

Nach Suuberg et al. sollte derjenige Faktor, der die **Anzahl** der aktiven Plätze und damit die Reaktivität eines Kohlenstoffs bedingt, in gewissen Grenzen nicht notwendigerweise Einfluß auf den Reaktionsmechanismus haben [Suuberg et al. 88]. Mit diesem Kriterium wurde deshalb in dieser Arbeit die Reaktionsordnung der reinen Stoffen auch für die dotierten Proben übernommen. Die etwa gleichwertigen ermittelten Aktivierungsenergien für die reinen Proben und für die mit Katalysator dotierten Proben (wie in der folgenden Abschnitten gezeigt wird) und dazu die gute Linearität fast aller gemessenen Arrhenius-Geraden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bestätigten die obige Annahme.

Abb. 5.12 bis 5.15 zeigen die erhaltenen Geraden zur Bestimmung der Ordnung der O₂-Verbrennung und CO₂-Vergasungsreaktion für Graphit und Ruß.

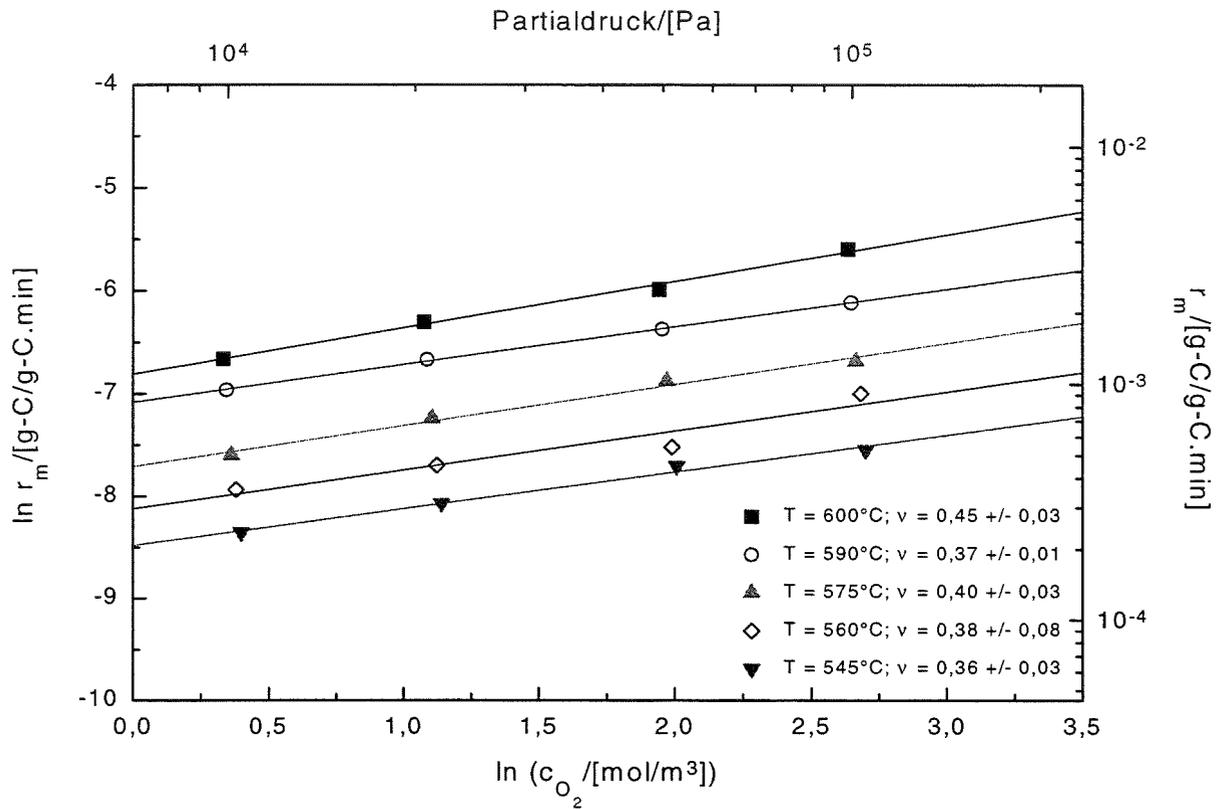


Abb. 5.12 Bestimmung der O₂-Reaktionsordnung für die Verbrennung von Graphit

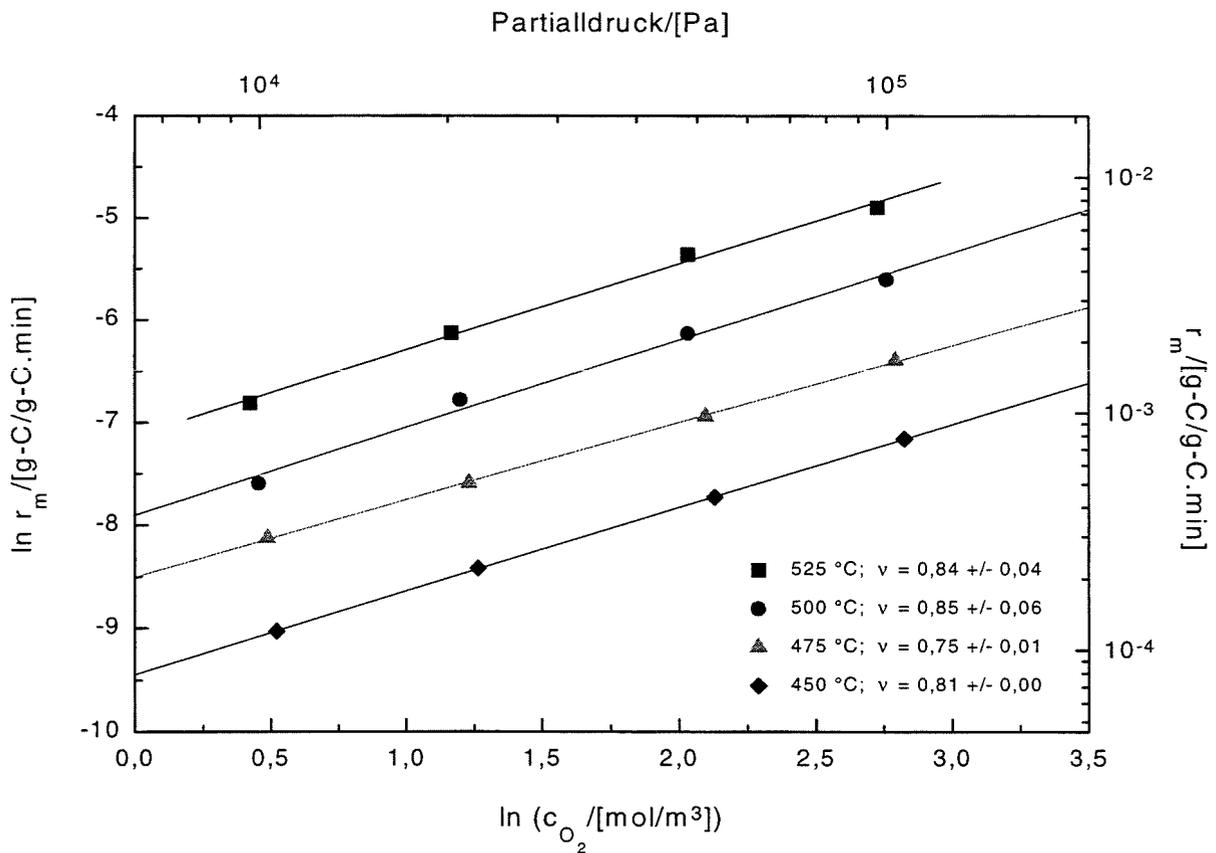


Abb. 5.13 Bestimmung der O₂-Reaktionsordnung für die Verbrennung von RuB

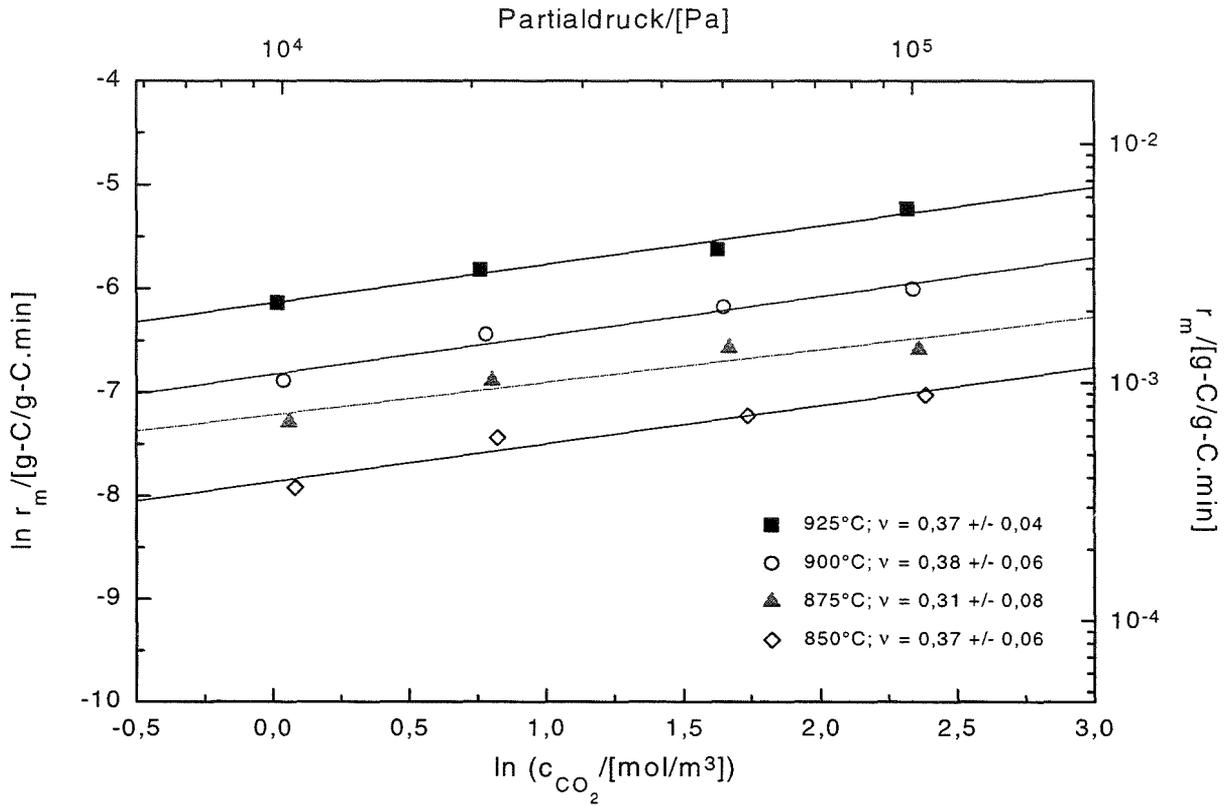


Abb. 5.14 Bestimmung der CO₂-Reaktionsordnung für die CO₂-Vergasung von Graphit

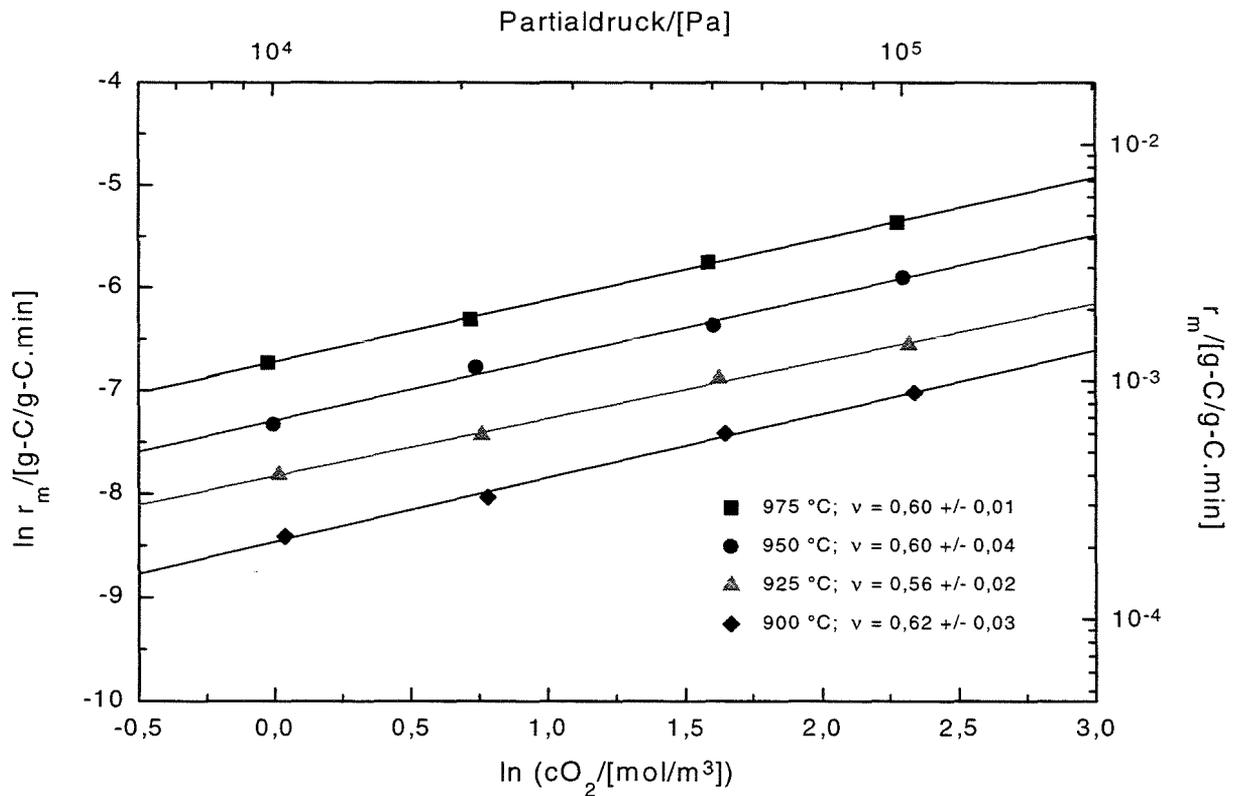


Abb. 5.15 Bestimmung der CO₂-Reaktionsordnung für die CO₂-Vergasung von Ruß

5.2.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors

Mit Hilfe der Gl.4.1 wurden zunächst die Reaktionsgeschwindigkeiten unter den verschiedenen experimentellen Bedingungen für jede Kohlenstoffprobe, mit und ohne Katalysator-Dotierung, ermittelt. Mittels Gl.4.12 und Gl.4.13 (die Arrhenius-Gleichung) und mit den gemessenen Mittelwerten der Reaktionsordnung aus Tabelle 5.2, wurden dann die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor durch eine Regressionsanalyse ermittelt.

5.2.2.1 Untersuchung der Verbrennungsreaktion

Exemplarisch werden in Abb. 5.16 bis Abb. 5.19 die Arrhenius Diagramme für die Verbrennung der Kohlenstoffproben dargestellt, die **thermogravimetrisch** bei vier verschiedenen O₂-Partialdrücken: 0,01; 0,021; 0,05 und 0,1 MPa (Rest N₂) gemessen wurden. Eine direkte Korrelation zwischen der Reaktivität der untersuchten Stoffe und der jeweiligen Aktivierungsenergie ist aber nicht selbstverständlich, da hierfür auch der Wert des Stoßfaktors eine wichtige Rolle spielt: Nach Gl.2.7 ist k_m gleich dem Produkt aus Stoßfaktor $k_{m,0}$ und der Exponentialfunktion $\exp(-E/R \cdot T)$.

In der Tabelle 5.3 sind die ermittelten Aktivierungsenergien mit den entsprechenden Stoßfaktoren für die „nicht-dotierten“ Proben zusammengefaßt. Die angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung der berechneten Steigungskoeffizienten aus der Regressionsgeraden. Dabei wurden die Messungen **mit dem Schichtreaktor** nur bei einem O₂-Partialdruck (0,1 MPa) durchgeführt, während **in der Thermowaage** bei vier verschiedenen Gaspartialdrücken gemessen wurde (s. Kap. 3).

Tabelle 5.3 Formale Aktivierungsenergie, E, und entsprechender Stoßfaktor, $k_{m,0}$, für die Verbrennungsreaktion der Proben ohne Katalysator

Substanz	Schichtreaktor		Thermowaage	
	E/ [kJ/mol]	$k_{m,0}/$ [m ^{3v} /g·min·mol ^{v-1}]	E/ [kJ/mol]	$k_{m,0}/$ [m ^{3v} /g·min·mol ^{v-1}]
Graphit	166,1 ± 4,6	4,29 x 10 ⁵	211,8 ± 7,5	4,81 x 10 ⁸
Ruß	144,8 ± 21,2	2,23 x 10 ⁵	150,8 ± 2,5	7,28 x 10 ⁵
Aktivkohle	142,7 ± 1,8	9,16 x 10 ⁵	nicht gemessen	
ES-Koks	140,8 ± 2,5	1,18 x 10 ⁸	148,0 ± 3,1	5,83 x 10 ⁸
Müllkoks	115,9 ± 4,9	2,70 x 10 ⁶	113,9 ± 2,0	1,98 x 10 ⁶

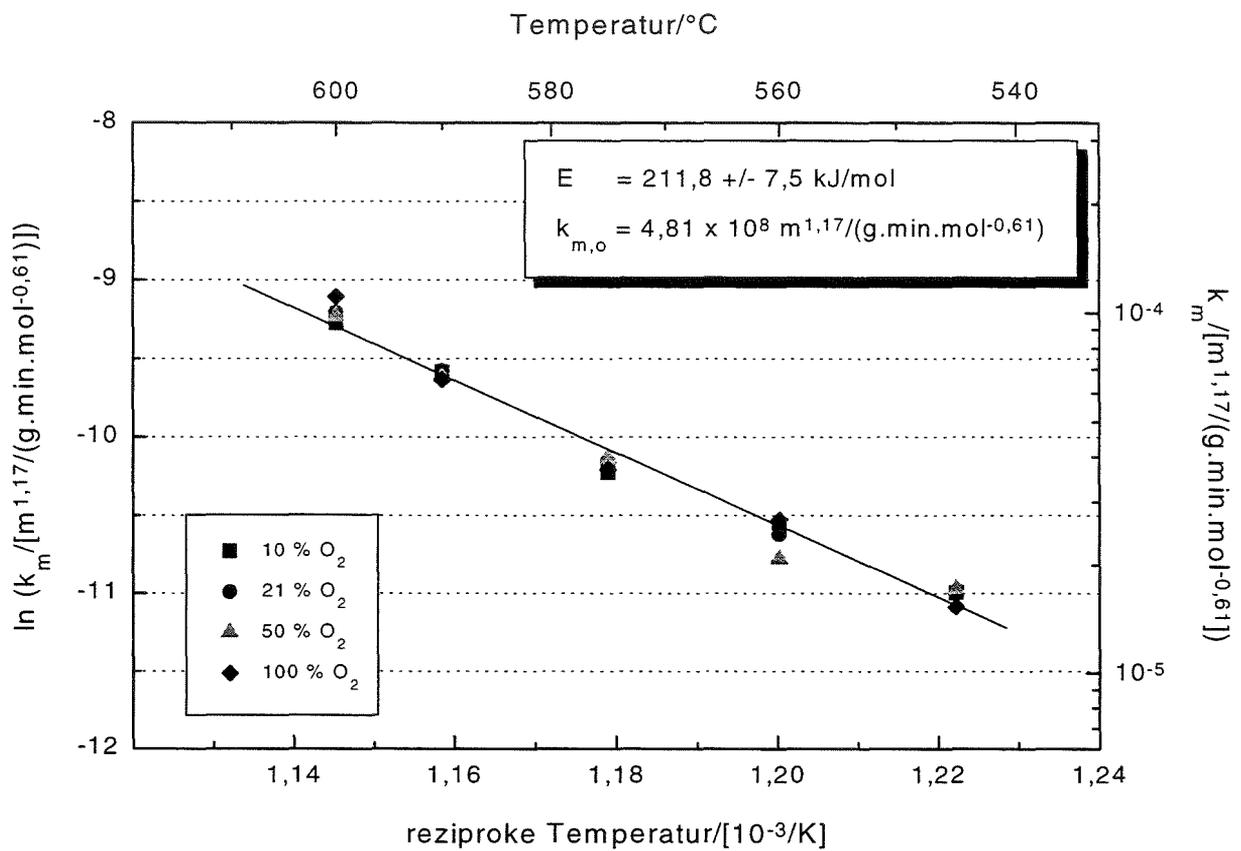


Abb. 5.16 Arrhenius-Diagramm für die Verbrennung von Graphit

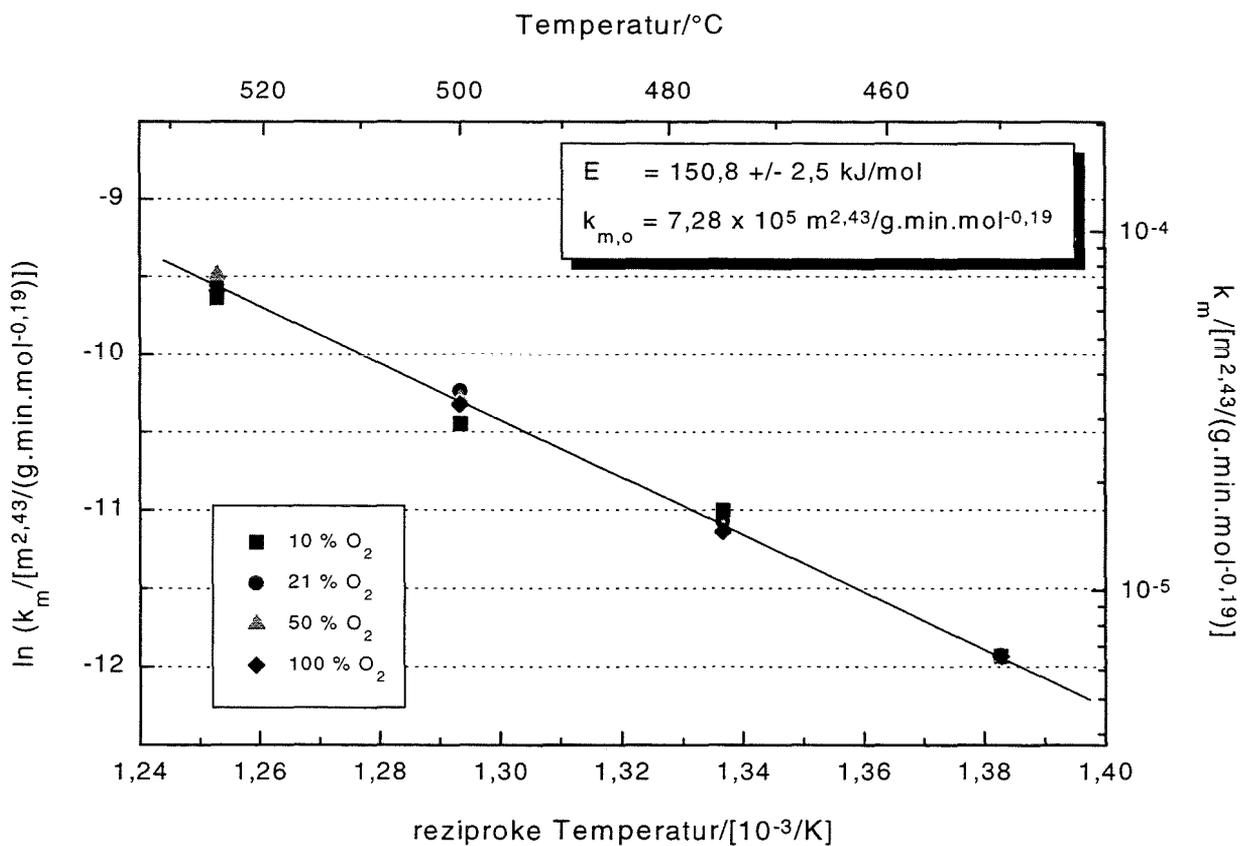


Abb. 5.17 Arrhenius-Diagramm für die Verbrennung von Ruß

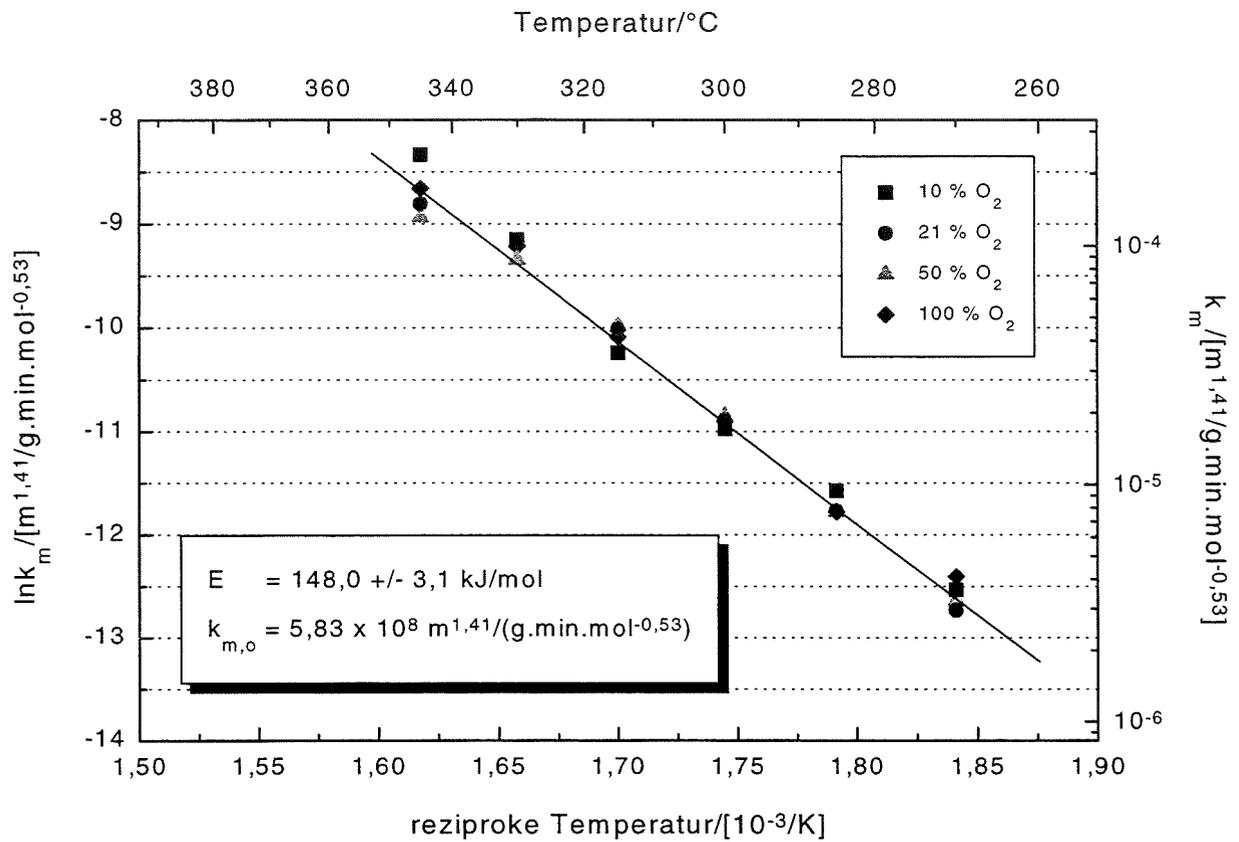


Abb. 5.18 Arrhenius-Diagramm für die Verbrennung von Elektronikschrottkoks

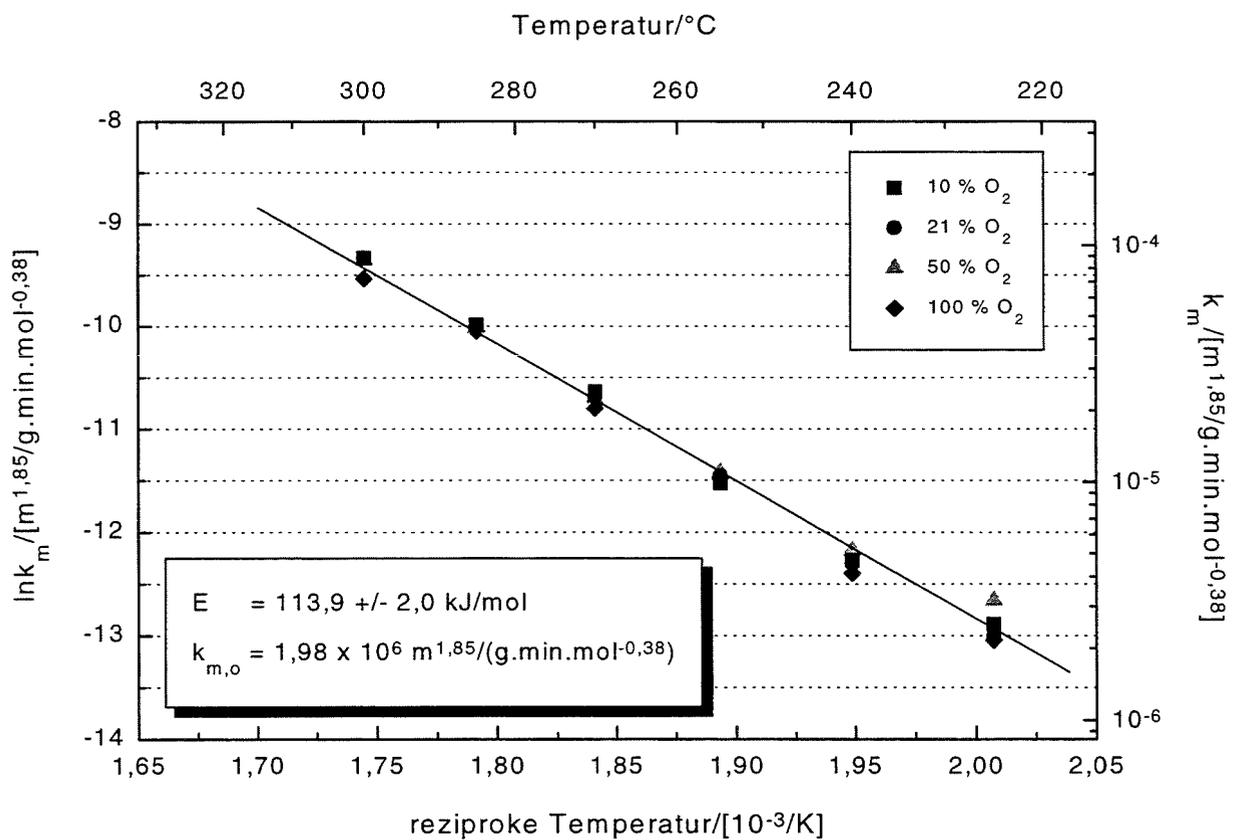


Abb. 5.19 Arrhenius-Diagramm für die Verbrennung von Müllkoks

Abb. 5.20 zeigt die Arrhenius-Diagramme für die Substanzen, die mit dem **Schichtreaktor** gemessen wurden.

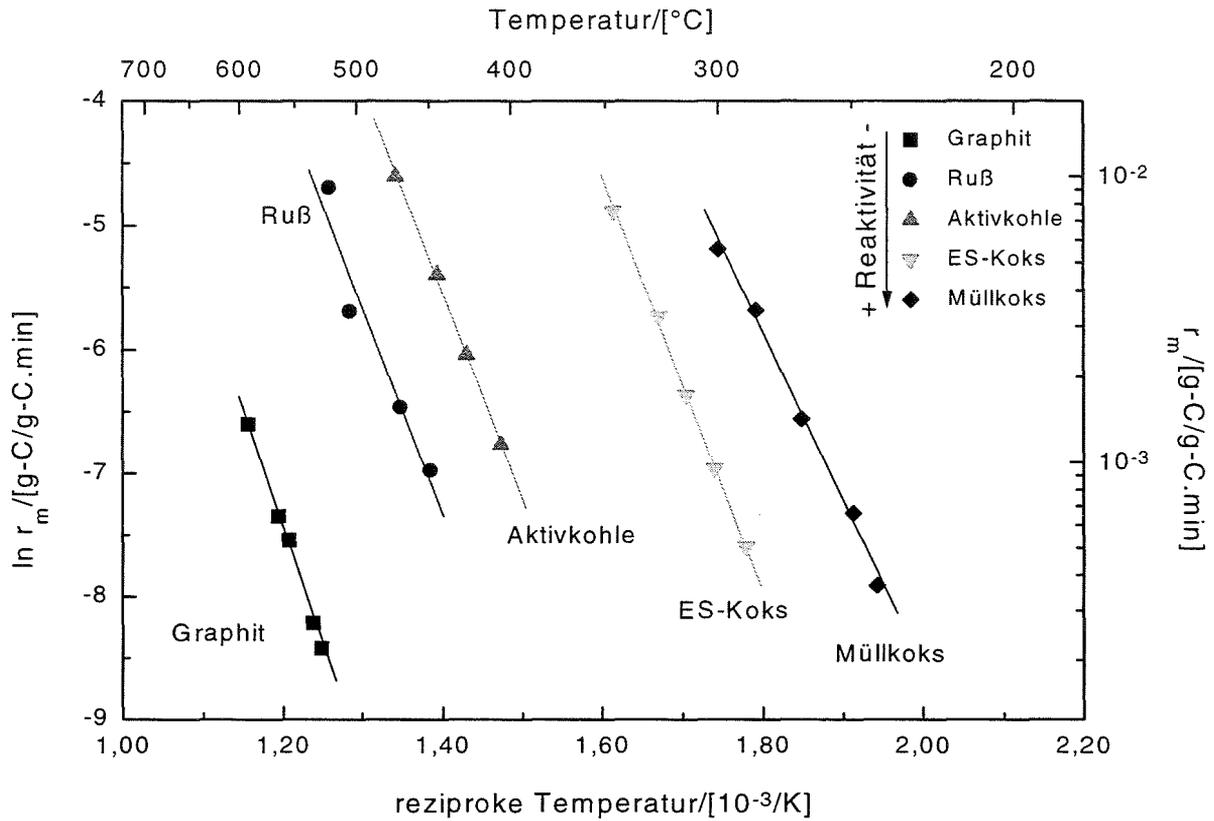


Abb. 5.20 Arrhenius-Diagramm für die Verbrennung der Proben in 0,1 MPa O₂

In Übereinstimmung mit den nichtisothermen Messungen in Abb. 5.1 findet man unter isothermen Bedingungen dieselbe Reaktivitätsreihe für diese Stoffe: Graphit < Ruß < Aktivkohle < ES-Koks < Müllkoks. Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten der fünf Proben untereinander bei derselben Temperatur, findet man z.B. bei 400°C eine um bis zu fünf Größenordnungen unterschiedliche Reaktivität. Die Extrapolation der Arrhenius-Geraden auf 400°C liefert folgende Ergebnisse für die absoluten und relativen Reaktionsgeschwindigkeiten:

Substanz	Schichtreaktor		Thermowaage	
	r_m / [g-C/(g-C·min)]	$r_m/r_{m,min}$	r_m / [g-C/(g-C·min)]	$r_m/r_{m,min}$
Müllkoks	0,216	103800	0,221	246900
ES-Koks	0,078	37500	0,084	93800
Aktivkohle	$9,526 \times 10^{-4}$	460	-----	-----
Ruß	$1,726 \times 10^{-4}$	80	$1,267 \times 10^{-4}$	140
Graphit	$2,078 \times 10^{-6}$	1	$8,951 \times 10^{-7}$	1

Die mit den zwei verschiedenen Versuchsaapparaturen gemessenenen Werte stimmen gut überein. Die mit dem Schichtreaktor gemessenen Daten weisen tendenziell etwas geringere Werte auf. Lediglich für die Aktivierungsenergie von Graphit ergibt sich eine größere Abweichung. Darum sind auch die abgeleiteten Verhältnisse $r_m/r_{m,\min}$ für die Thermowaage entsprechend etwa 2 mal größer. Aus diesem Grund unterscheiden sich auch die entsprechenden Werte für den Stoßfaktor des Graphits in den jeweiligen Messungen sehr extrem (3 Größenordnungen), was direkt aus der Arrhenius-Gleichung (Gl.2.7) folgt. Dieser Unterschied könnte in der langen Versuchsdauer (bis 4 Tage) und den relativ kleinen gemessenen CO- und CO₂-Konzentrationen bei den Messungen mit Graphit liegen. Die berichteten Werte in der Literatur für die Aktivierungsenergie der Verbrennung von Graphit streuen aber auch stark, z.B: [Essenhigh, R. 81] gibt eine Aktivierungsenergie von 255 kJ/mol an, während [Kelemen et al. 85] eine von 242 kJ/mol feststellt (beide Werte für hochreinen Graphit), [Suuberg et al. 88] dagegen stellt eine Tabelle mit den kinetischen Werten für die Verbrennung von Graphit zusammen, gemessen entweder thermogravimetrisch oder durch Gasanalyse, wobei die Aktivierungsenergie zwischen 149 bis 286 kJ/mol schwankte.

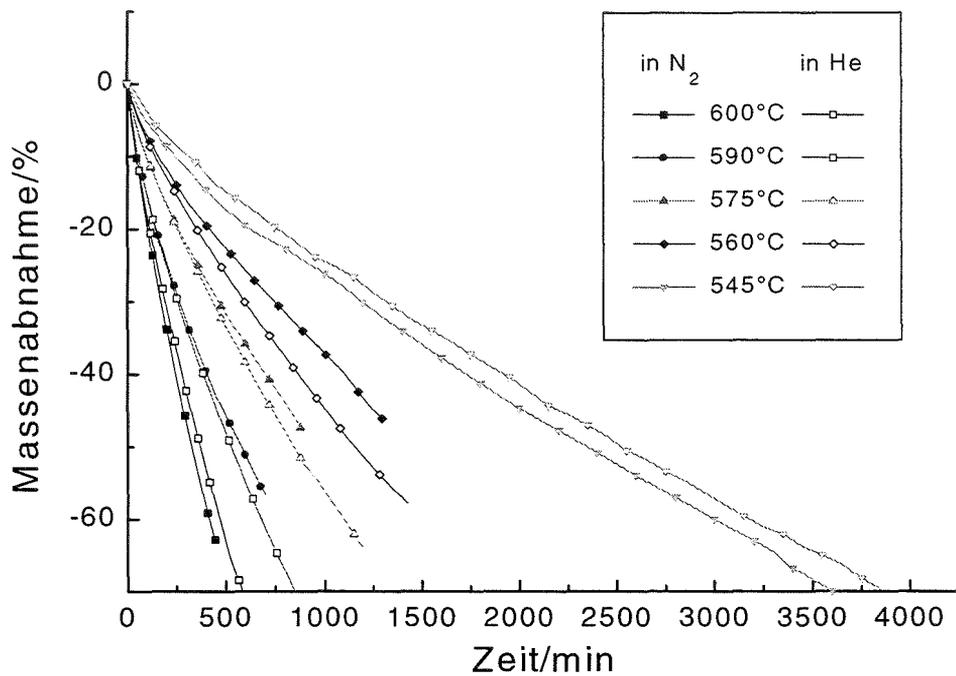
Für Ruß findet man in der Literatur z.B. folgende Aktivierungsenergie: 142,5 kJ/mol für [Rybak et al. 95] oder 150 kJ/mol für [Bonney et al. 94]. Diese Werte stimmen mit der in dieser Arbeit ermittelten Werten von 144,8 kJ/mol (Schichtreaktor) und 150,8 kJ/mol (Thermowaage) gut überein. Für die Abfallpyrolysekokse sind in der Literatur bisher keine Werte zu finden. Die in beiden Apparaturen ermittelten Stoßfaktoren sind in allen diesen Fällen ähnlich (maximal 3 fach größer), die Messungen sind daher zufriedenstellend.

Zuletzt könnten die geringeren Werte der im Schichtreaktor ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich mit den thermogravimetrischen Werten daran liegen, daß die tatsächlichen Reaktionstemperaturen im Schichtreaktor niedriger waren als die berechneten Mittelwerte (Kap. 4.2.1). Die thermogravimetrisch und mit dem Schichtreaktor ermittelten kinetischen Werte liegen aber so nah beieinander, daß man unzulässig große systematische Fehler ausschließen kann.

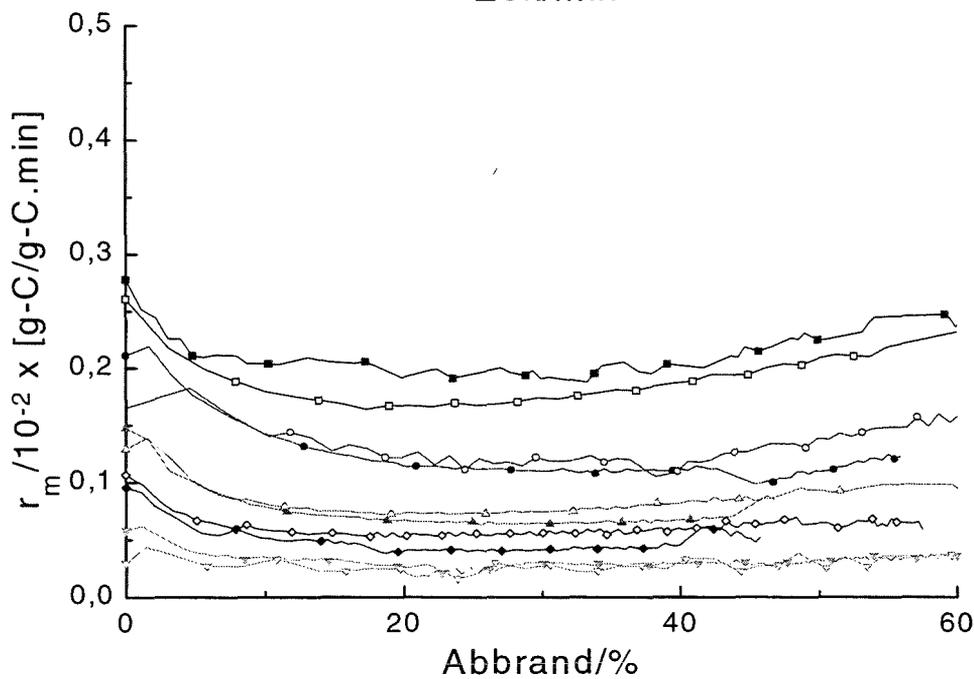
5.2.2.2 Verbrennung in He/O₂-Mischung

Um zu überprüfen, ob der Stofftransport durch Gasdiffusion einen Einfluß auf die Verbrennung von Graphit hat, wurde er zum Vergleich in einer Atmosphäre von 0,021 MPa O₂ in He statt N₂ in der **Thermowaage** verbrannt. Abb. 5.21 zeigt die mit He und zum Vergleich auch die mit N₂ als Trägergas bei 545°C bis 600°C gemessenen TG-Kurven. Die Proben wurden bis zu ungefähr 60%-Abbrand umgesetzt.

Aus dem Verlauf der Kurven Reaktionsgeschwindigkeit vs. Abbrand in Abb. 5.21 (b) ist ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen sowohl in N₂ als auch in He im Rahmen der Meßfehler **gleich** sind und nicht vom Trägergas abhängig sind.



(a)
TG-Kurven



(b)
Reaktionsgeschwindigkeit vs. Abbrand

Abb. 5.21 Verbrennung von Graphit in 0,021 MPa O₂. Gefüllte Symbole: N₂-Trärgas; offene Symbole: He-Trärgas

Im **Porendiffusionsbereich** (s. Kap. 2.12) ist die Reaktionsgeschwindigkeit groß gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit in den Poren des Feststoffs, aber klein verglichen mit der Diffusionsgeschwindigkeit durch die äußere Grenzschicht. Die Reaktion wird daher im wesentlichen in einer Schicht unter der Kornoberfläche stattfinden (s. Abb. 2.1). Die Geschwindigkeitskonstante im Bereich der Porendiffusion ist proportional zu [Patat et al. 86]:

$$k_D \propto \sqrt{D_{\text{eff}} \cdot k_m} \quad (\text{Gl.5.1})$$

wobei k_D = Geschwindigkeitskonstante im Bereich der Porendiffusion, [$m^{3v}/(g \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{v-1})$]
 k_m = Geschwindigkeitskonstante im chemischen Bereich, [$m^{3v}/(g \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{v-1})$]
 D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient, [cm^2/s]

Dieser effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} ist proportional zu dem binären Diffusionskoeffizient D_{12} (auch in [cm^2/s]) der Komponente 1, die durch 2 hindurchdiffundiert, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Porendiffusionsbereich proportional der Wurzel aus dem binären Diffusionskoeffizienten D_{12} (O_2 in N_2 bzw. He) ist:

$$k_D \propto \sqrt{D_{12}} \quad (\text{Gl.5.2})$$

Die binären Diffusionskoeffizienten können nach einer von Hirschfelder et al. abgeleiteten Beziehung wie folgt berechnet werden [Baerns et al. 92]:

$$D_{12} = \frac{18,583 \cdot T^{3/2} [(M_1 + M_2)/M_1 \cdot M_2]^{0,5}}{p \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega} \quad (\text{Gl.5.3})$$

mit T = absolute Temperatur, [K]
 M_i = Molmasse, [kg/kmol]
 p = Gesamtdruck, 10^5 Pa
 ϵ, σ = Kraftkonstanten der Funktion für das Lennard-Jones-Potential (ϵ in J, σ in pm),
 $\sigma_{12} = 0,5 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)$,
 k = Boltzmann-Konstante, $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
 Ω = Kollisionsintegral = $f\left(\frac{k \cdot T}{\epsilon_{12}}\right)$

Die Kraftkonstanten σ , ϵ und die Funktion Ω sind tabelliert z.B. in [Baerns et al. 92].

Für O_2/N_2 und O_2/He Gasmischungen ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte für die binären Diffusionskoeffizienten. In der letzten Spalte ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, d.h. der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich der Porendiffusion angegeben:

$T/[\text{°C}]$	$D_{12}(\text{O}_2/\text{N}_2)/[\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_{12}(\text{O}_2/\text{He})/[\text{cm}^2/\text{s}]$	$\sqrt{\frac{D_{12}(\text{O}_2/\text{He})}{D_{12}(\text{O}_2/\text{N}_2)}}$
600	0,8637	2,2641	1,62
590	0,8422	2,2080	1,62
575	0,8108	2,1259	1,62
560	0,7802	2,0454	1,62
545	0,7499	1,9669	1,62

Das bedeutet, daß im Bereich der Porendiffusion beim Ersetzen des N₂ durch He eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 1,62-fache zu erwarten wäre, was sicherlich nicht der Fall war. Die Aktivierungsenergie beträgt für He als Trägergas $201,1 \pm 14,8$ kJ/mol ($k_{m,o} = 1,01 \times 10^8 \text{ m}^{1,17}/\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-0,61}$) und für N₂ $195,5 \pm 11,5$ ($k_{m,o} = 4,69 \times 10^7 \text{ m}^{1,17}/\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-0,61}$). Beide Werte sind im Rahmen der Meßfehler gleich. Damit können Einflüsse von Diffusionseffekten ausgeschlossen werden. Das bestätigt, daß alle Messungen in dieser Arbeit im chemisch kontrollierten Regime durchgeführt wurden.

5.2.2.3 Untersuchung der Boudouard-Reaktion

Die Boudouard-Reaktion wurde nur **thermogravimetrisch** untersucht. Es wurde bei vier verschiedenen Partialdrücken von CO₂: 0,01; 0,021; 0,05 und 0,1 MPa (Rest N₂) gemessen.

Tabelle 5.4 faßt die Auswertung der CO₂-Vergasungsversuche für die nicht dotierten Proben zusammen. Die angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung der berechneten Steigungskoeffizienten aus der Regressionsgeraden.

Tabelle 5.4 Formale Aktivierungsenergien und entsprechender Stoßfaktor für die CO₂-Vergasungsreaktion der Kohlenstoffproben

Substanz	E/ [kJ/mol]	$k_{m,o}/$ [m ^{3v} /g·min·mol ^{v-1}]
Graphit	$252,1 \pm 10,3$	$1,68 \times 10^7$
Ruß	$281,0 \pm 4,5$	$5,76 \times 10^7$
ES-Koks	$177,9 \pm \text{---}$	$6,35 \times 10^4$
Müllkoks	$240,9 \pm \text{---}$	$1,72 \times 10^9$

Es ist bekannt, daß die CO₂-Vergasung des Kohlenstoffs langsamer als die Verbrennung abläuft. Nach [Kelemen et al. 85] liegt dieser Unterschied an der größeren Dissoziationsenergie des CO₂-Moleküls gegenüber dem O₂-Molekül. Als Konsequenz bildet sich eine geringere Menge der Oberflächenkomplexen und die Vergasungsgeschwindigkeit (Desorption dieser Komplexe) ist geringer. Kelemen et al. fanden, daß die Bildungsenergie von CO sowohl im Fall der Verbrennung als auch der Vergasung dieselbe waren, was ihre Annahme bestätigt.

In Abb. 5.22 und 5.23 sind einige Arrhenius-Diagramme für die CO₂-Vergasung von Graphit und Ruß exemplarisch dargestellt.

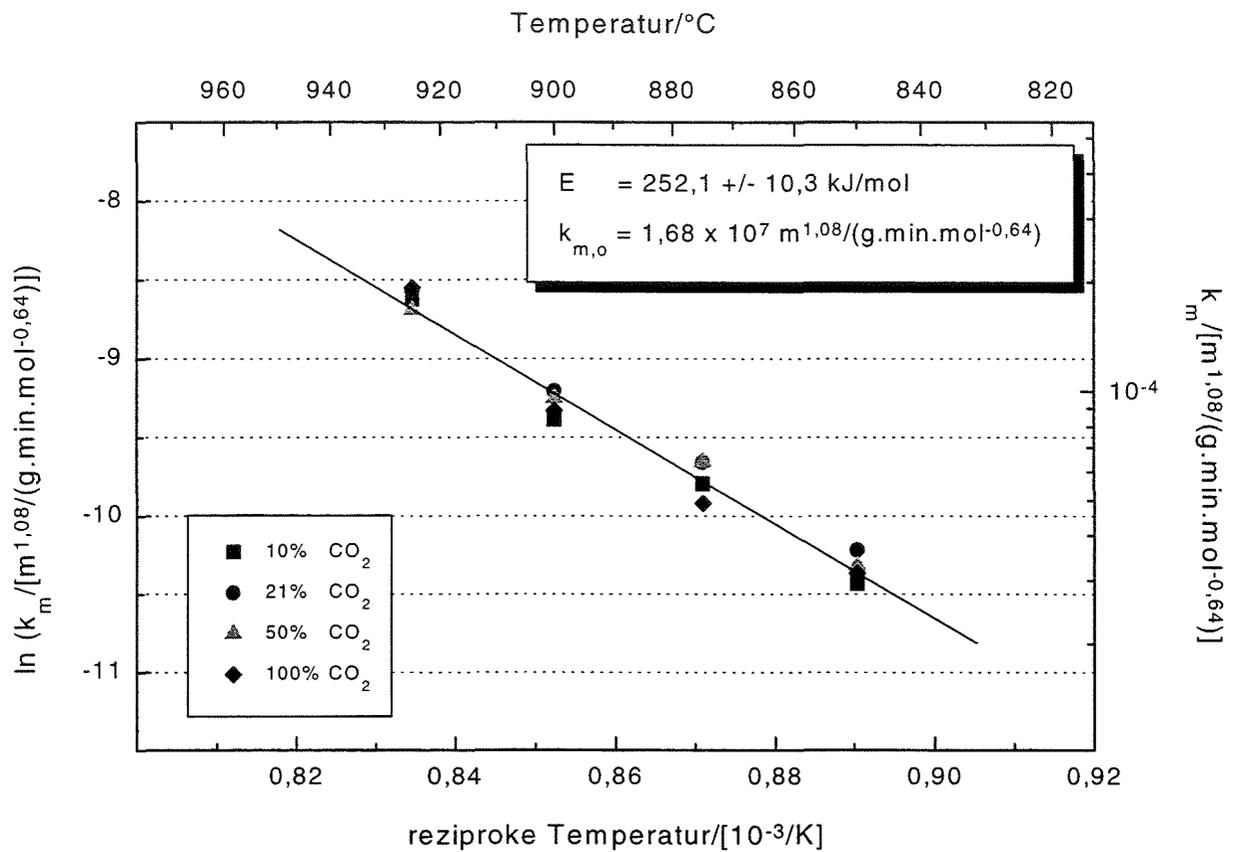


Abb. 5.22 Arrhenius-Diagramm für die CO₂-Vergasung von Graphit

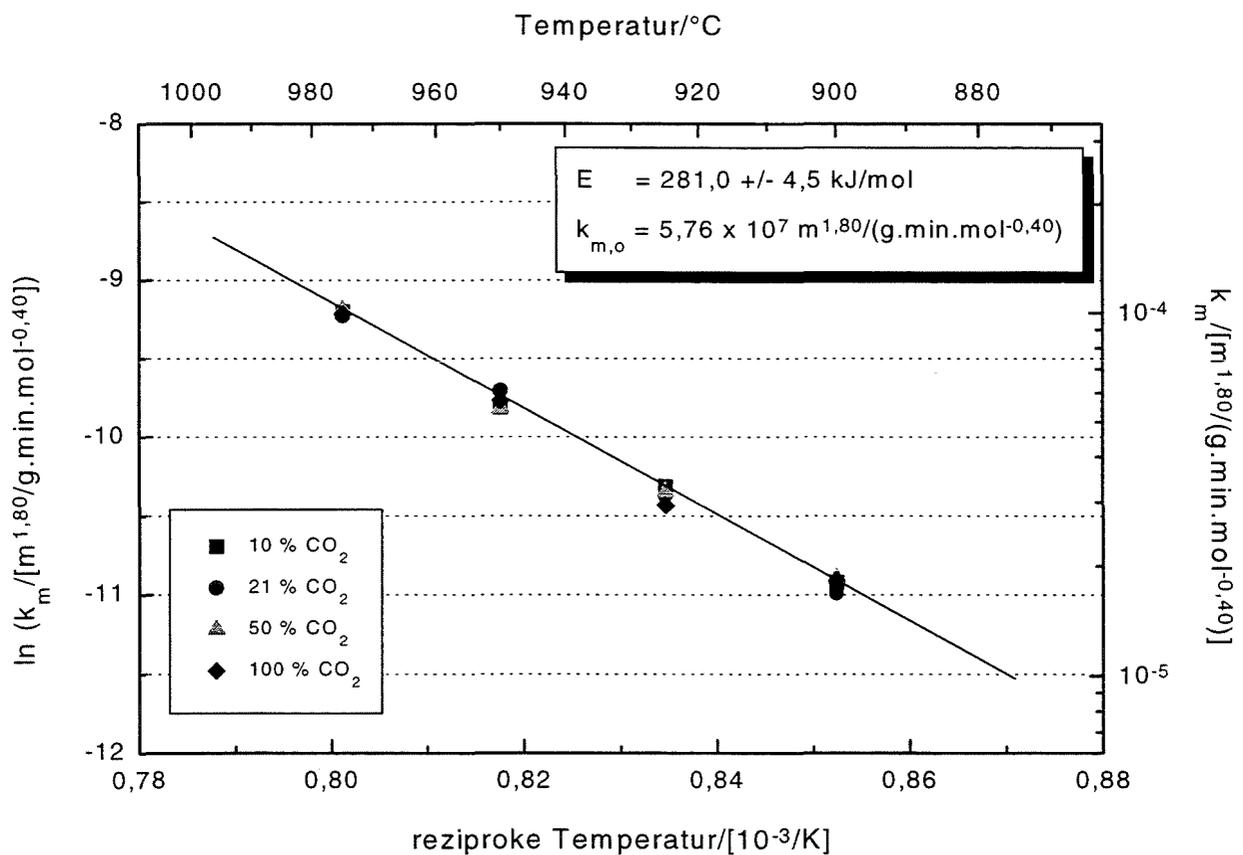


Abb. 5.23 Arrhenius-Diagramm für die CO₂-Vergasung von Ruß

In Abb. 5.24 sind alle Arrhenius-Diagramme der CO₂-Vergasung sowohl der Modellsubstanzen als auch der Pyrolysekokse für 0,1 MPa CO₂-Partialdruck zum Vergleich zusammengefaßt.

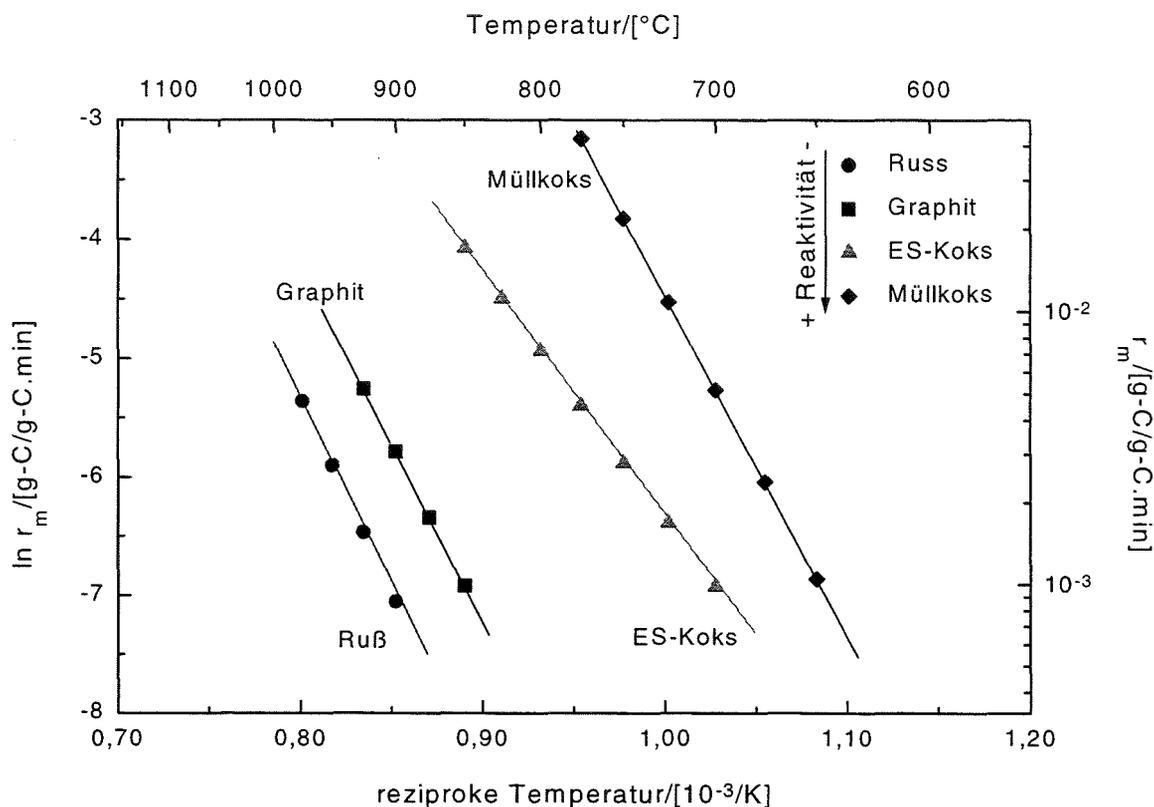


Abb. 5.24 Arrhenius-Diagramm für die CO₂-Vergasung in 0,1 MPa CO₂

Die Abfallpyrolysekokse zeigen wie bei der Verbrennung auch gegenüber CO₂ eine höhere Reaktivität als Graphit und Ruß. Erstaunlich ist jedoch, daß Ruß hier reaktionsträger als Graphit ist. Das könnte auf eine effektivere katalytische Wirkung der im Graphit vorhandenen Verunreinigungen bei den höheren Vergasungstemperaturen zurückzuführen sein. Beachtenswert ist auch der kleinere Reaktivitätsunterschied zwischen den Kohlenstoffmaterialien bei diesen höheren Temperaturen gegenüber der von der Verbrennung. Aus den auf 800°C extrapolierten Reaktionsgeschwindigkeiten wird ersichtlich, daß hier nur noch ein Reaktivitätsunterschied von drei Größenordnungen gegenüber fünf Größenordnungen bei der Verbrennung vorhanden ist. Durch höhere Reaktionstemperatur wird die relative Katalysator-Effektivität im allgemeinen vermindert.

Substanz	r_m / [g-C/(g-C·min)]	$r_m/r_{m,min}$
Müllkoks	0,143	1190
ES-Koks	0,011	90
Graphit	$5,022 \times 10^{-4}$	4
Ruß	$1,201 \times 10^{-4}$	1

5.2.2.4 Katalysator-Effekte bei der Verbrennung

In Tabelle 5.5 sind die Aktivierungsenergien für die Verbrennung der mit Cu und Fe dotierten Graphit- und Rußproben, die lediglich **mit dem Schichtreaktor** gemessen wurden, zusammengestellt. Die Probenbezeichnung entspricht den schattierten Zellen der Tabelle 3.3 (Seite 48). Beispielhaft sind einige der Arrhenius-Diagramme in den Abb. 5.25 bis Abb. 5.27 aufgeführt.

Tabelle 5.5 Formale Aktivierungsenergien, E, und entsprechende Stoßfaktoren, $k_{m,o}$, für die Verbrennung der mit Katalysator dotierten Proben

Probebezeichnung	Konzentration /[ppm]	E/ [kJ/mol]	$k_{m,o}/$ [m ^{3v} /g·min·mol ^{v-1}]
Graphit + Fe # 1	800	185,6 ± 18,1	2,25 x 10 ⁷
Graphit + Fe # 3	1100	179,3 ± 12,6	8,70 x 10 ⁶
Graphit + Fe # 5c	1500	163,0 ± 13,1	9,32 x 10 ⁵
Graphit + Fe # 8c	900	150,6 ± 15,0	1,53 x 10 ⁵
Graphit + Cu # 1	2000	172,2 ± 20,5	4,66 x 10 ⁶
Graphit + Cu # 2	1000	231,8 ± 20,6	2,49 x 10 ¹⁰
Ruß + Fe # 2	1000	150,1 ± 5,6	3,14 x 10 ⁶
Ruß + Fe # 3	500	140,8 ± 14,7	4,72 x 10 ⁵
Ruß + Fe # 3c	1000	158,3 ± 7,9	7,78 x 10 ⁶
Ruß + Fe, klein	8300	156,6 ± 7,6	1,07 x 10 ⁷
Ruß + Cu # 1	1300	149,6 ± 11,2	7,06 x 10 ⁵

Zum Vergleich wurden zwei der dotierten Proben auch **mit der Thermowaage** gemessen. Die gefundenen kinetischen Parametern waren:

Probebezeichnung	Konzentration /[ppm]	E/ [kJ/mol]	$k_{m,o}/$ [m ^{3v} /g·min·mol ^{v-1}]
Graphit + Cu # 1	2000	195,3 ± 8,6	3,75 x 10 ⁹
Ruß + Fe # 3	500	142,8 ± 3,6	5,98 x 10 ⁶

Die ermittelten Aktivierungsenergien für die dotierten Proben (Tabelle 5.5) bleiben in etwa konstant außer Graphit + Cu # 2. Daher ist zu vermuten, daß der Reaktionsmechanismus durch die Katalysatoren wenig beeinflusst wird. Eine Reaktivitätssteigerung ist aber deutlich,

und wird im allgemeinen durch eine Erhöhung der Stoßfaktoren ($k_{m,o}$) verursacht. Der $k_{m,o}$ -Wert entspricht der Zahl der **reaktiven** Stöße, die 1 g-C bei einer Reaktionsgaskonzentration von 1 mol/m^3 in einer min erfährt. Eine Erhöhung dieses Wertes läßt sich auf eine Vermehrung der aktiven Plätze zurückzuführen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird größer, weil die aktive Oberfläche größer wird, und nicht, weil der geschwindigkeitsbestimmende Schritt schneller wird.

Ein Aspekt, dem Rechnung getragen werden muß, sind die relativ großen Standardabweichungen der Aktivierungsenergien, die einem relativen Fehler von ca. $\pm 10\%$ entsprechen (Standardabweichung der Regressionsanalyse). Aus diesem Grund streuen auch die gemessenen $k_{m,o}$ -Werte, die im Bereich von 10^5 bis etwa 10^{10} liegen, relativ stark. Eine Verminderung dieser Fehler wäre wünschenswert gewesen. Dafür **sollten** diese Systeme mehrmals vermessen werden, um Reproduzierbarkeit und Abweichungen der Ergebnisse besser bewerten zu können. Vor allem bei Graphit zeigen die gemessenen Werte eine große Streuung.

Abb. 5.25 und Abb. 5.26 zeigen jeweils den Effekt der Metalle Cu und Fe auf die Verbrennung von Graphit und von Ruß. Auf die Graphitverbrennung hat die Dotierung mit Cu eine stärkere katalytische Wirkung als die Dotierung mit Fe, während beim Ruß das Gegenteil der Fall ist (siehe Kap. 5.1.4).

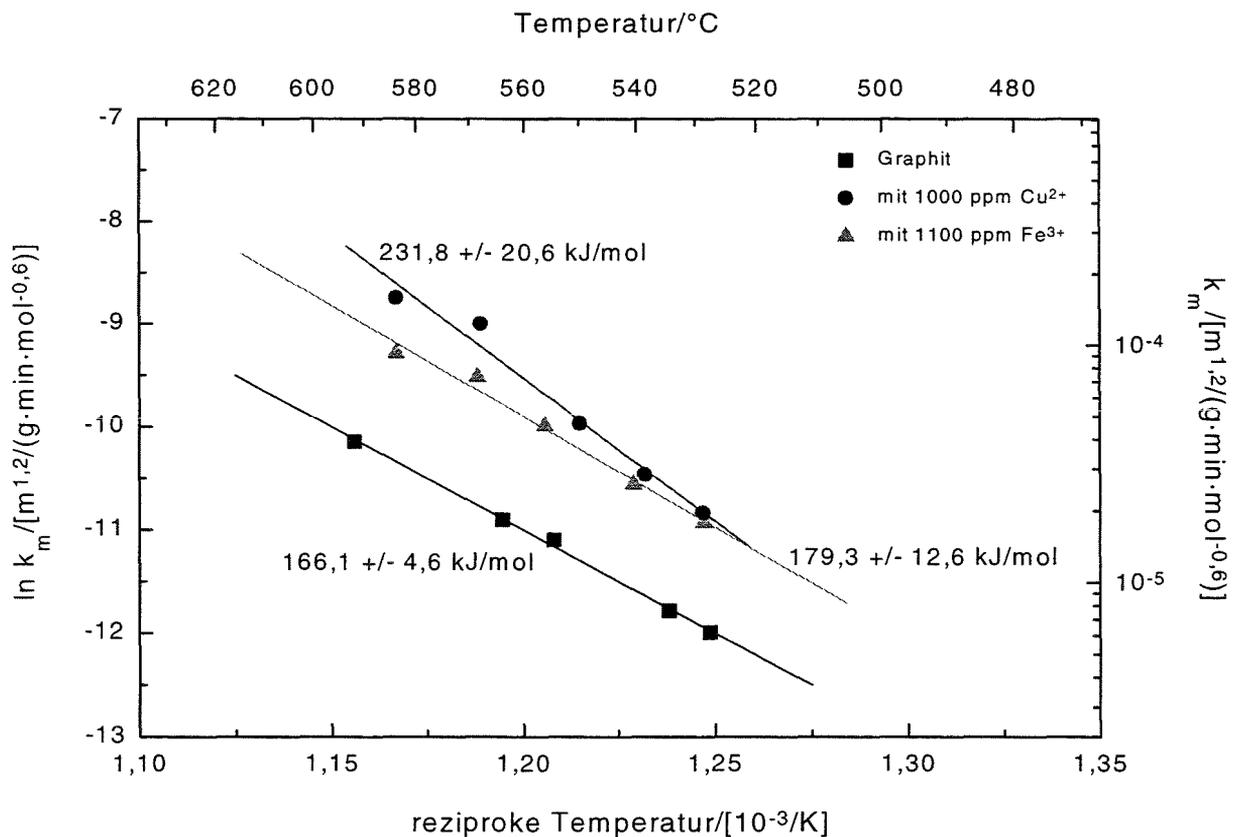


Abb. 5.25 Effekt von Cu- und Fe-Katalysatoren bei der Verbrennung von Graphit bei 0,1 MPa O_2

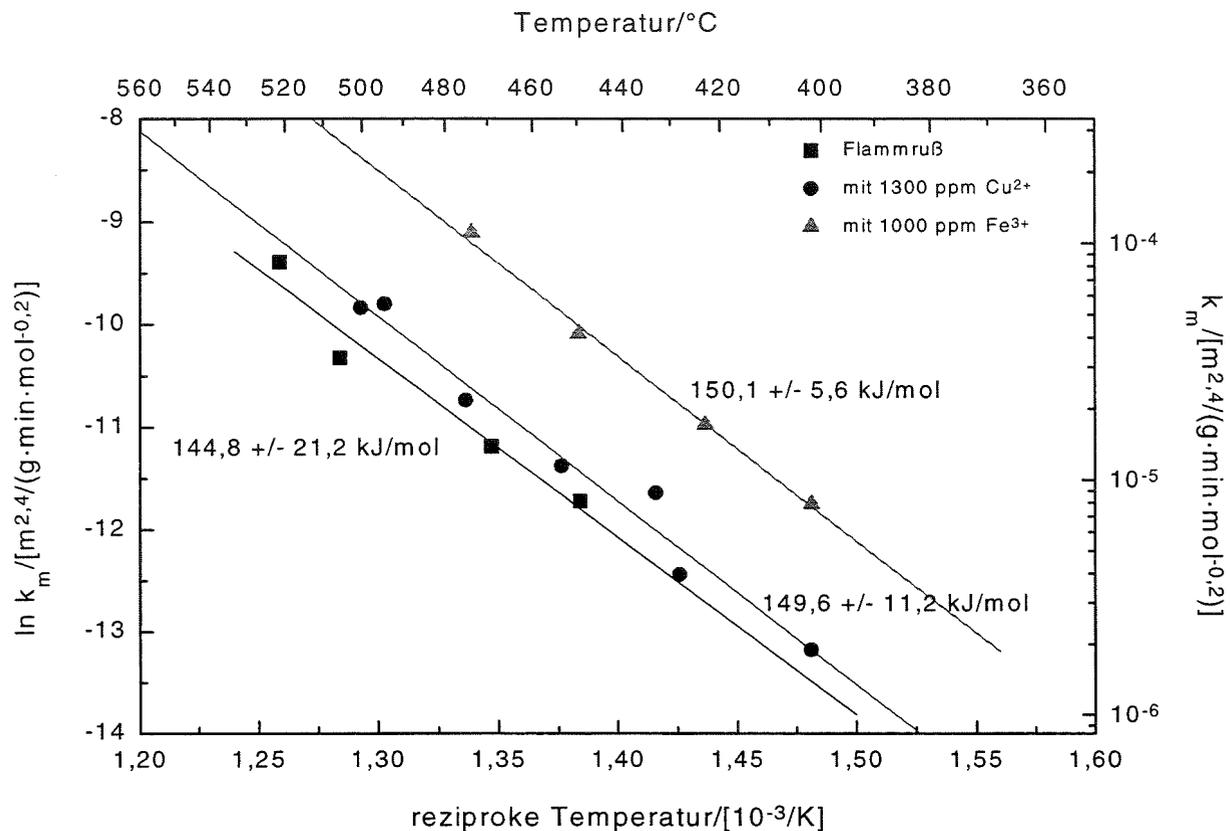


Abb. 5.26 Effekt von Cu- und Fe-Katalysatoren bei der Verbrennung von Ruß bei 0,1 MPa O₂

Wenn die dotierte Kohlenstoffprobe in O₂ auf ca. 300°C aufgeheizt wird, zersetzt sich zunächst das Kupfer(II)acetat, wobei CuO entsteht [Mc Kee, D. 70i]. In einer Sauerstoffatmosphäre scheint **CuO** die eigentliche aktive Spezies zu sein [Baker et al. 81]. Danach beginnt die tatsächliche Reaktion im Fall von Graphit bei 550°C (s. Abb. 5.3) oder bei 400°C im Fall von Ruß (s. Abb. 5.7), die in einem zyklischen Reduktions-Oxidationsprozeß abläuft (s. Kap. 2.10.4).

Im Fall von Eisen scheint in einer Sauerstoffatmosphäre die aktive Spezies **Fe₂O₃** zu sein [McKee, D. 70ii]. Sie wurde tatsächlich am Ende jedes Versuchs als Rückstand beobachtet. Man erhält eine rötliche Färbung des Verbrennungsrückstandes durch das Oxid, sowohl bei den mit Fe(NO₃)₃ als auch den mit Fe(CO)₅ oder Fe₂(C₂O₄)₃ dotierten Proben. Wie bei der Katalyse von Kupfer ist auch hier ein zyklischer Redox-Prozeß vorgeschlagen worden (s. Kap. 2.10.4).

In Abb. 5.27 werden die Arrhenius-Diagramme für die reinen und die mit Cu-dotierten Graphitproben miteinander verglichen. Im Temperaturbereich von 530°C bis 590°C ist der Effekt des Katalysators deutlich: die Reaktivität steigt um etwa das Vierfache an. Ein Unterschied zwischen den beiden Cu-Konzentrationen von 1000 und 2000 ppm, ist jedoch nicht zu erkennen. Dieses Verhalten wurde bereits aus Abb. 5.3 erwartet, wo die TG-Kurven für diese zwei Proben sehr ähnlich verliefen.

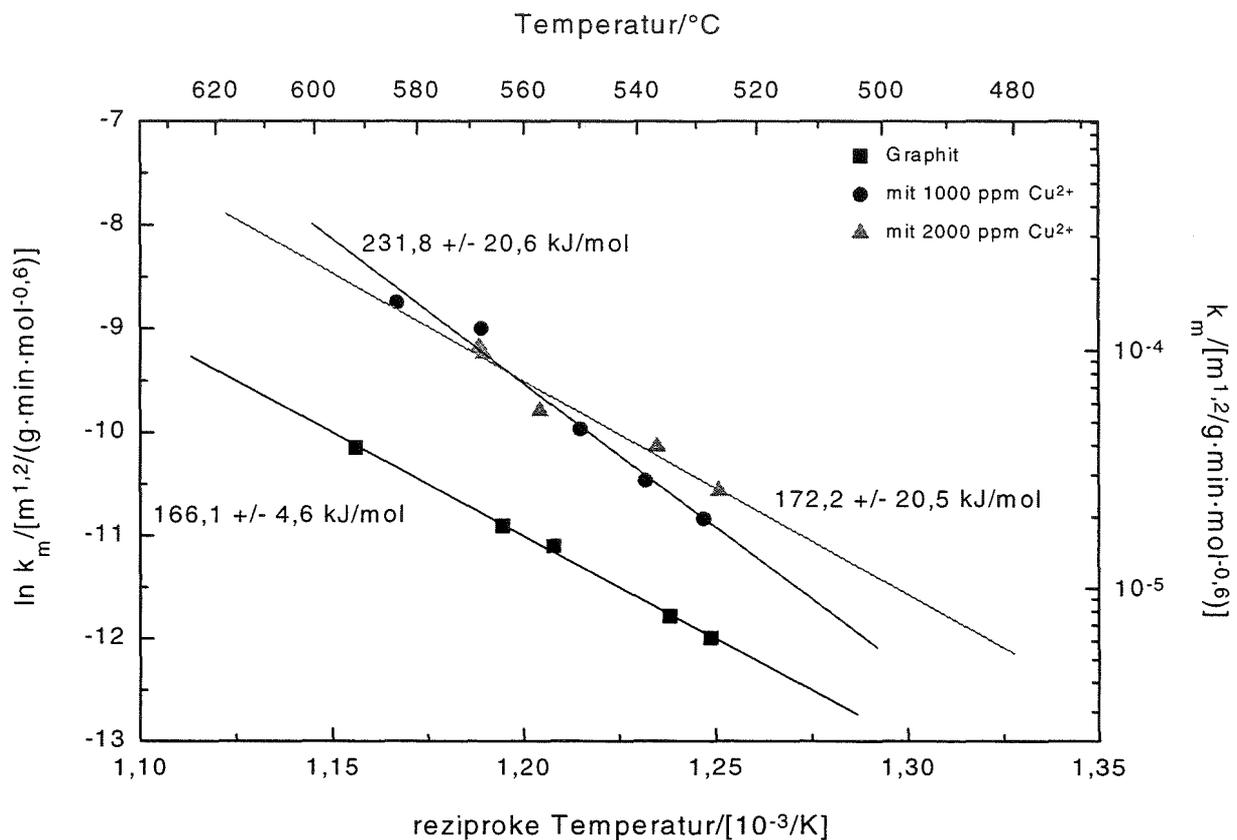


Abb. 5.27 Effekt der Cu-Konzentration bei der Verbrennung von Graphit

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten der Graphitproben mit und ohne Katalysator bei 550°C und der Rußproben mit und ohne Katalysator bei 450°C, erhält man folgende Reaktivitätsverhältnisse:

Vergleich der Graphitproben bei 550°C			
Probe	Metall Konz. /[ppm]	k_m / [m ^{1,2} /(g·min·mol ^{-0,6})]	$k_m/k_{m,min}$
Graphit rein	0	$1,23 \cdot 10^{-5}$	1
Graphit + Fe # 1	800	$3,74 \cdot 10^{-5}$	3,0
Graphit + Fe # 3	1100	$3,61 \cdot 10^{-5}$	2,9
Graphit + Fe # 5c	1500	$4,20 \cdot 10^{-5}$	3,4
Graphit + Fe # 8c	900	$4,20 \cdot 10^{-5}$	3,4
Graphit + Cu # 1	2000	$5,50 \cdot 10^{-5}$	4,5
Graphit + Cu # 2	1000	$4,76 \cdot 10^{-5}$	3,9

Vergleich der Rußproben bei 450°C			
Probe	Metall Konz. /[ppm]	$k_m/$ [m ^{2,4} /(g·min·mol ^{-0,2})]	$k_m/k_{m,min}$
Ruß rein	0	$7,76 \cdot 10^{-6}$	1
Ruß + Fe # 2	1000	$4,53 \cdot 10^{-5}$	5,8
Ruß + Fe # 3	500	$3,22 \cdot 10^{-5}$	4,2
Ruß + Fe # 3c	1000	$2,86 \cdot 10^{-5}$	3,7
Ruß + Fe, klein	8300	$5,23 \cdot 10^{-5}$	6,7
Ruß + Cu # 1	1300	$1,10 \cdot 10^{-5}$	1,4

Diese Verhältnisse sollen als Mittelwerte angesehen werden, obwohl sie bei etwas unterschiedlicher Steigung der Arrhenius-Geraden auch von der Temperatur abhängig sind. Die Tendenz zeigt, daß Kupfer einen etwas größeren Einfluß auf die Verbrennung von Graphit hat (ca. 4,5 mal schneller) als Eisen (ca. 3 mal schneller). Im Fall von Ruß ist das Gegenteil der Fall: Eisen erweist sich als der bessere Katalysator (5 fach schneller gegen 1,4 im Fall von Kupfer). Die nichtisothermen Messungen dieser Proben zeigten aber eine bessere Wirkung der Imprägnierung mit Fe(CO)₅ (s. Abb. 5.8, 5.9 und 5.10). Diese Meßergebnisse sind daher widersprüchlich.

Zum deutlicheren Vergleich des Katalyseeffekts werden in Abb. 5.28, 5.29 und 5.30 die Arrhenius-Diagramme für reinen Graphit und Ruß denen mit rund 10³ ppm Katalysatormetall dotiert direkt gegenübergestellt.

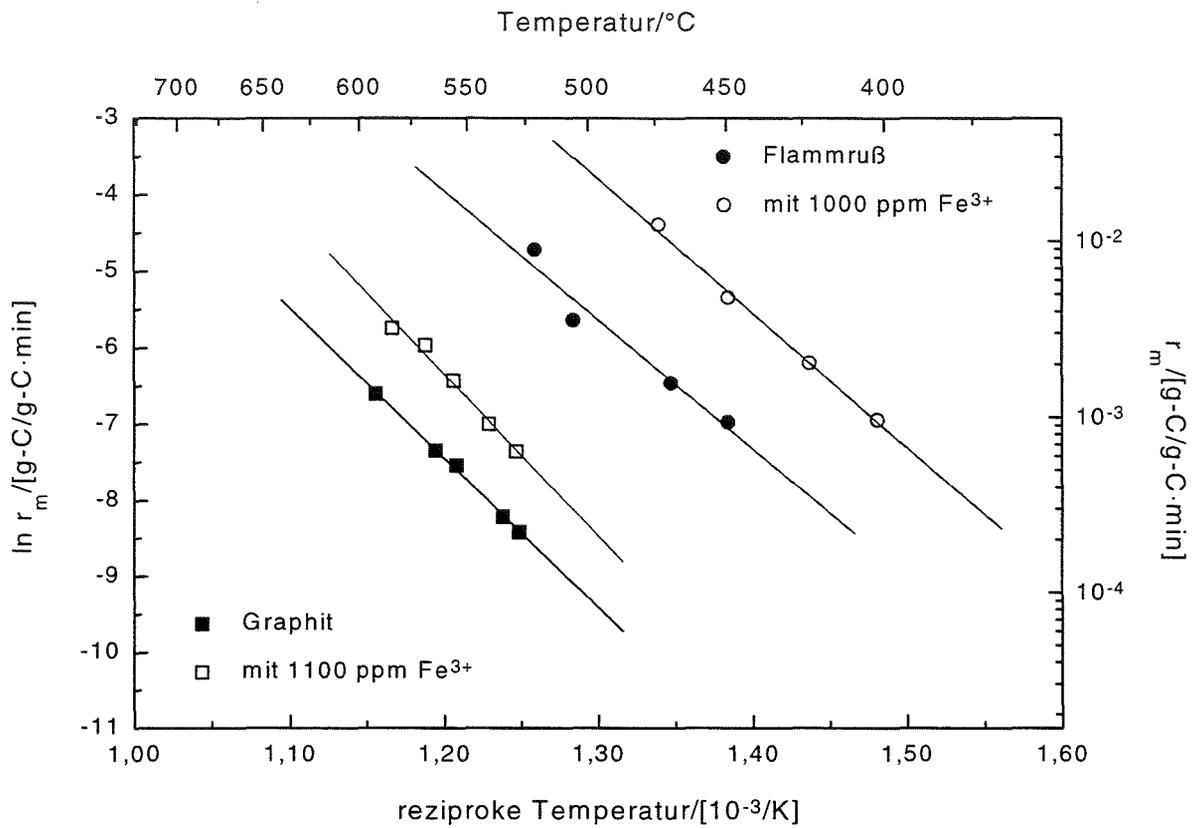


Abb. 5.28 Effekt von Eisen (Fe³⁺) aus Fe(NO₃)₃ auf die Verbrennung von Graphit und Ruß

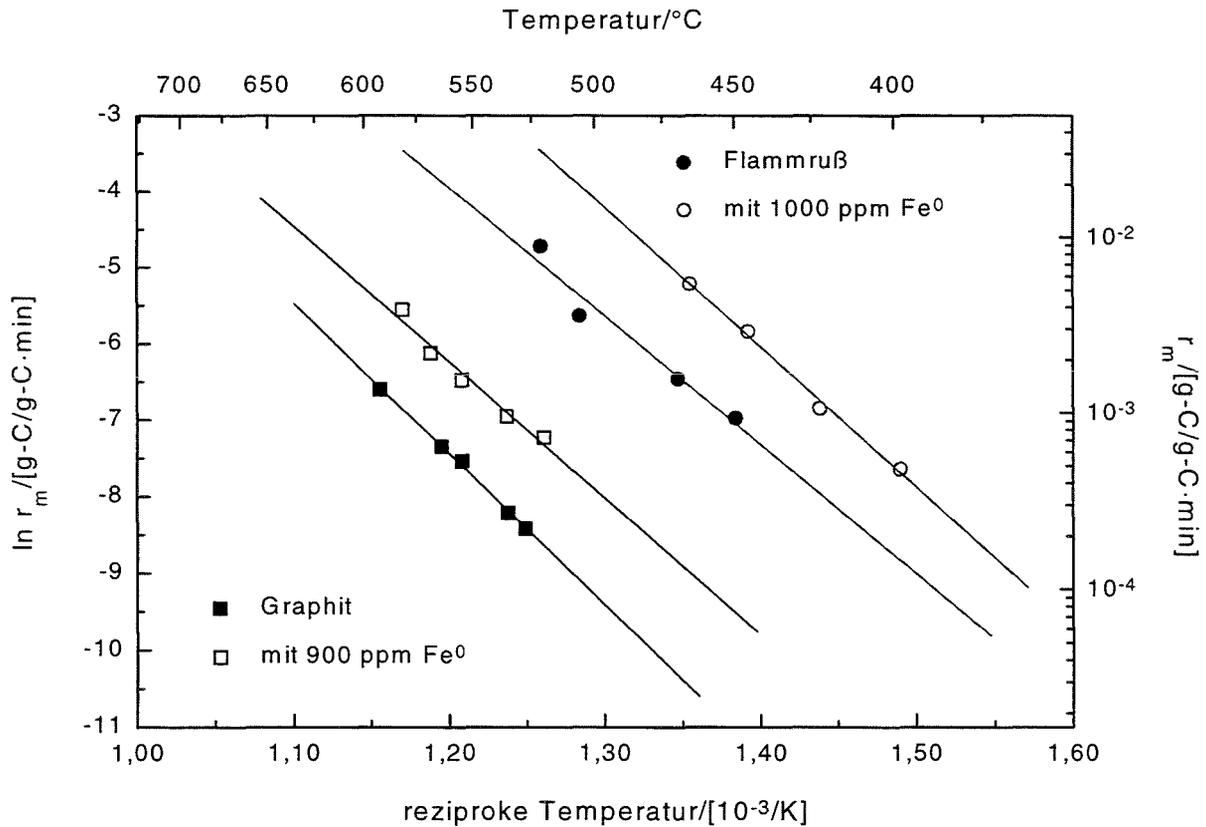


Abb. 5.29 Effekt von Eisen (Fe⁰) aus Fe(CO)₅ auf die Verbrennung von Graphit und Ruß

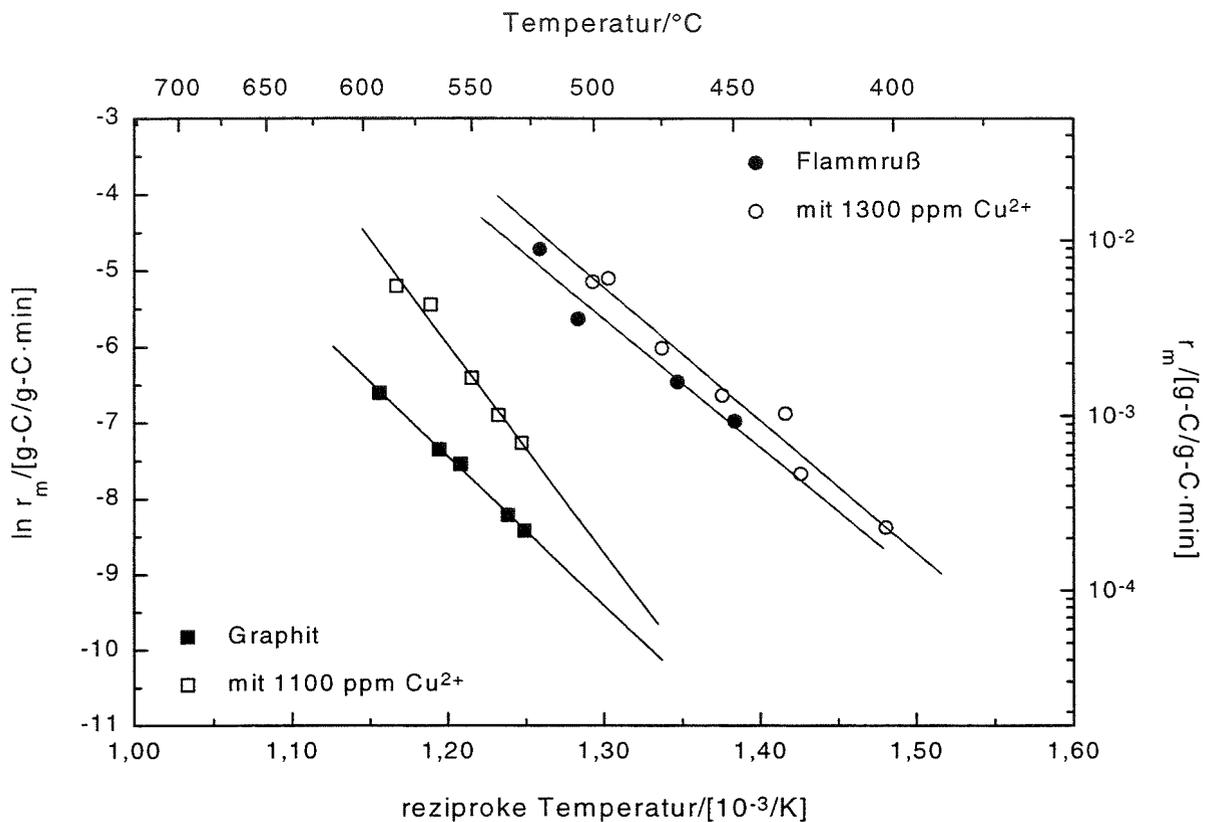


Abb. 5.30 Effekt von Kupfer (Cu^{2+}) aus $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ auf die Verbrennung von Graphit und Ruß

5.2.2.5 Katalysator-Effekte bei der CO_2 -Vergasung

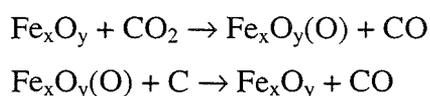
Die katalytische Wirkung von Fe auf die CO_2 -Vergasungsreaktion von Ruß wurde **thermo-gravimetrisch** in einer N_2 -Atmosphäre mit 0,05 MPa CO_2 untersucht. Alle untersuchten Proben waren mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dotiert. In Tabelle 5.6 sind die ermittelten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren zusammengestellt.

Tabelle 5.6 Formale Aktivierungsenergie, E, und Stoßfaktor, $k_{m,0}$, für die CO_2 -Vergasungsreaktion der mit Fe dotierten Rußproben

Probebezeichnung	Fe-Konzent. / [ppm]	E / [kJ/mol]	$k_{m,0} / [\text{m}^3/\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}]$
Ruß + Fe # 1	2300	$235,5 \pm 3,9$	$6,57 \times 10^6$
Ruß + Fe # 2	1000	$273,6 \pm 18,0$	$2,12 \times 10^8$
Ruß + Fe # 3	500	$232,6 \pm 15,6$	$1,60 \times 10^6$
Ruß + Fe # 4	300	$265,9 \pm 2,5$	$2,29 \times 10^7$
Ruß + Fe(ox.)*	10000	$239,5 \pm 5,6$	$8,47 \times 10^6$

* die in Fußnote (1), Seite 73, beschriebene Probe.

Bei der Boudouard-Reaktion bleibt die Aktivierungsenergie der Proben mit und ohne Katalysator -wie bei der Verbrennungsreaktion- in etwa konstant. Auch in diesem Fall gibt es keinen Hinweis auf eine Änderung des Mechanismus und die katalytische Wirkung läßt sich wahrscheinlich auf eine Erhöhung der aktiven Oberfläche zurückzuführen. Hier ist die aktive Spezies metallisches Fe^0 ([Asami et al. 96] haben die Spezies $\alpha\text{-Fe}$ und $\gamma\text{-Fe}$ mittels Mössbauer-Spektroskopie identifiziert), wobei der zyklische katalytische Prozeß über die Bildung von Fe_{1-x}O (Wüstit) oder sogar Fe_3O_4 (Magnetit) verläuft [Walker et al. 68], [Ohtsuka et al. 86]. Damit (und nach dem Mechanismus der katalysierten Verbrennung, s. Kap. 5.2.2.4) kann nun vorgeschlagen werden, daß sich die Wirkung des Cu- und Fe-Katalysators am besten durch den Sauerstoffübertragungsmechanismus erklären läßt, weil der Katalysator vor allem über Oxide als Zwischenstufen in einem Oxidations-Reduktions-Zyklus wirkt. Bei der durch Fe-katalysierten Reaktion sieht der Mechanismus dann folgendermaßen aus [Asami et al., 96]:



Der gemessene typische Reaktivitätsverlauf für die CO_2 -Vergasung der Rußproben, mit und ohne Katalysator, wird in Abb. 5.31 dargestellt. Die r_m -Werte für Umsätze größer 90% wurden als unzuverlässig betrachtet, da sie große Abweichungen von einem stetigen Kurvenverlauf zeigten oder abrupt auf Null fielen.

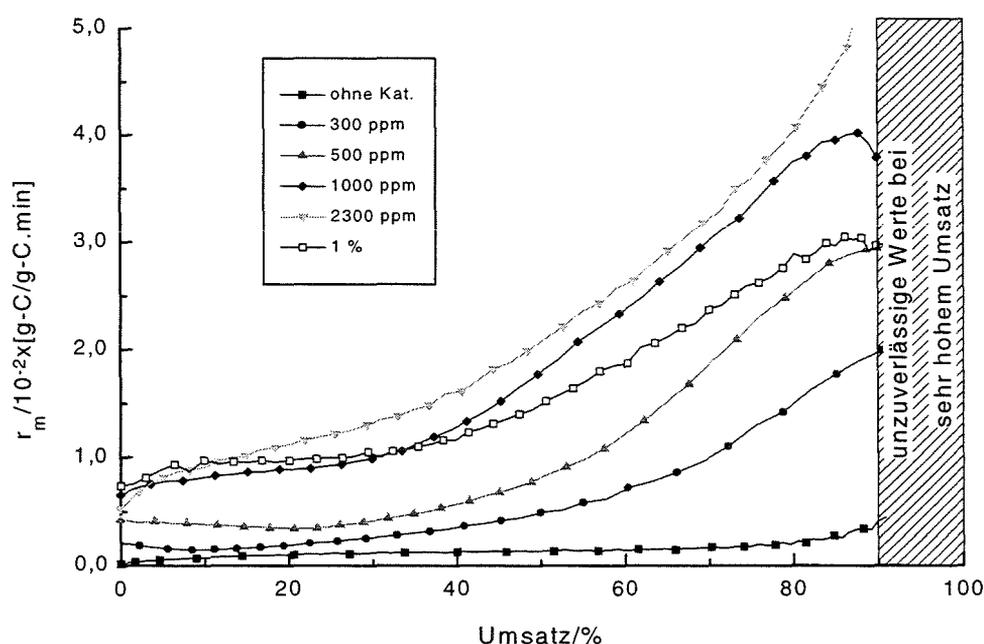


Abb. 5.31 Reaktionsgeschwindigkeit vs. Konversionsgrad für die Vergasung von Ruß, rein und dotiert mit Fe-Katalysator, in 0,05 MPa CO_2 bei 925°C

Der Katalysatoreffekt ist deutlich. Mit zunehmender Fe-Konzentration von 250 bis 2300 ppm steigt die Reaktivität stetig an. Die Reaktionsrate wird schon anfangs bis 10-fach beschleunigt. Ab 40% Umsatz ist diese Beschleunigung noch stärker ausgeprägt, so daß bei einem Abbrand von 80% eine bis zu 30-fache Steigerung der Reaktionsrate beobachtet wird. Auffallend ist die geringere Reaktivität bei 1% Katalysatorgehalt im Vergleich zu 1000 ppm und 2300 ppm. Dies könnte auf eine Blockierung der Oberflächenreaktion mit zunehmender Fe-Belegung hindeuten. Widersprüchlich hierzu erscheint jedoch die zunehmende Reaktivität bei 1% und zunehmendem Abbrand. Die reaktive Oberfläche unterliegt in Abhängigkeit vom Abbrand großen Änderungen. So könnte auch die Erhöhung der Reaktivität bei 1% Fe mit zunehmendem Abbrand auf diese Veränderung der Oberfläche zurückzuführen sein. Eine Verminderung der reaktiven Plätze mit zunehmender Fe-Konzentration u.U. durch Verkleinerung der Kontaktfläche zwischen Kohlenstoff und Metall, z.B. durch Zusammenballen des Katalysators, könnte zur Reaktivitätsminderung führen, der aber eine Vergrößerung der Oberfläche mit zunehmendem Abbrand entgegenwirken kann.

5.2.3 Das Verhältnis CO/CO₂

Durch die Messung des CO/CO₂-Verhältnisses in den Reaktionsprodukten kann man zusätzliche Informationen gewinnen. Abb. 5.32 zeigt den Verlauf des CO/CO₂-Verhältnisses während der Verbrennung von Graphit, Ruß, Elektronikschrottkoks und Müllkoks bei verschiedenen Temperaturen im Schichtreaktor in 0,1 MPa O₂.

In allen Fällen ist das CO/CO₂-Verhältnis niedriger als 1. Unter diesen Bedingungen ist CO₂ das Hauptprodukt der Reaktion. [Walker et al. 91] behaupten, daß ein CO₂-Überschuß naheliegt, wenn die Mehrzahl der instabilen Oberflächenkomplexe (fleeting complex) während der Reaktion häufiger in Form von Lacton- als in Form von Carbonyl-Gruppen vorliegen (s. Kap. 2.9). [Kelemen et al. 85] stellten jedoch fest, daß bei geringem Bedeckungsgrad der Oberfläche CO das Hauptprodukt der Verbrennung ist. Bei höherem Bedeckungsgrad ist die Bildung von CO₂ auf die Desorption von Carbonsäure-Gruppen zurückzuführen. Ein weiterer Reaktionsweg und Grund für die Bildung von CO₂ ist die Oxidation von CO zu CO₂; entweder an der Oberfläche oder nachher in der Gasphase. Die CO₂-Bildung kann aber auch durch einen Eley-Rideal-Mechanismus hervorgerufen werden, d.h. ein bereits an einem C-Kantenatom absorbiertes Sauerstoffatom kann mit einem neu ankommenden Sauerstoffatom reagieren und auf diese Weise ein CO₂-Molekül bilden [Yang et al. 81].

Ferner ist das CO/CO₂-Verhältnis auch eine Funktion der Temperatur. [Phillips et al. 70] zeigten, daß mit zunehmender Temperatur mehr CO gebildet wird.

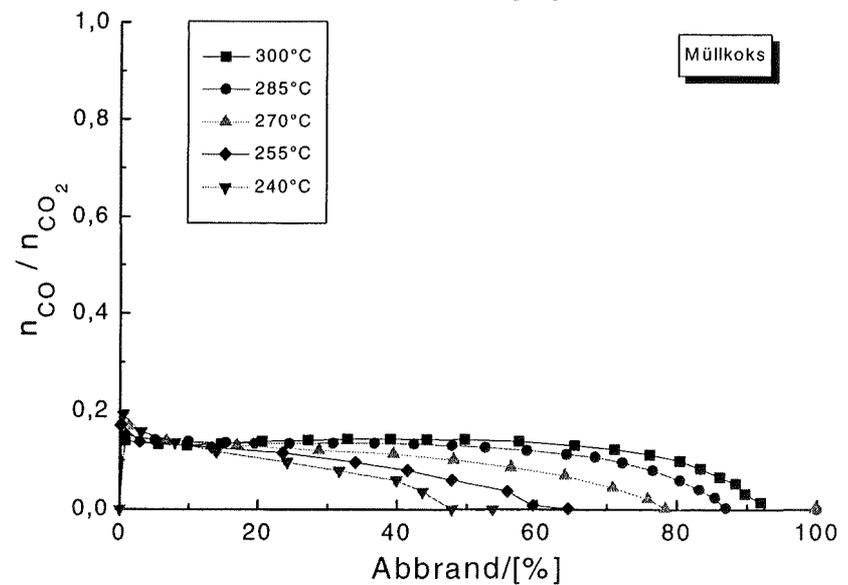
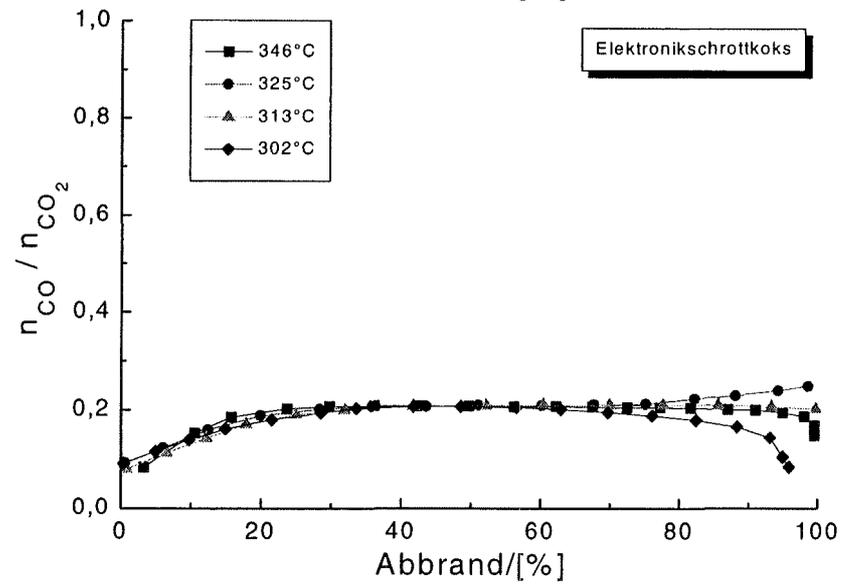
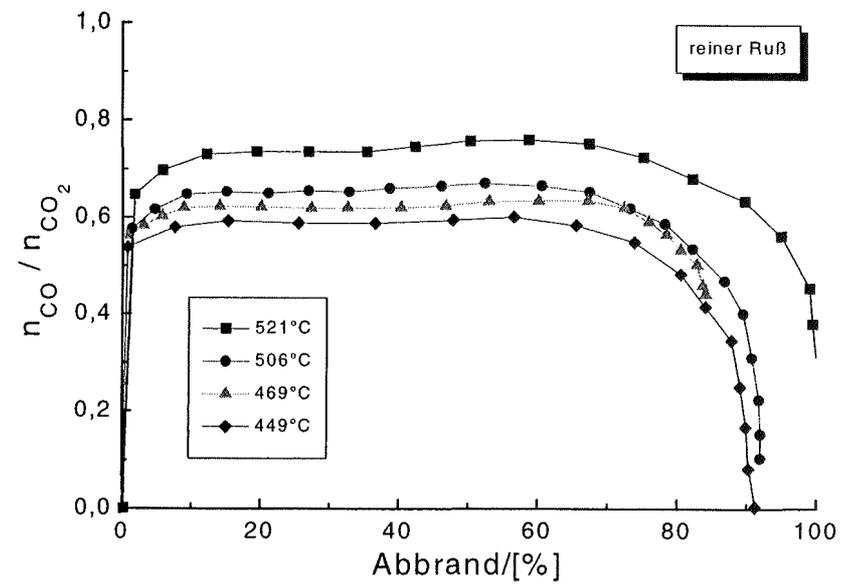
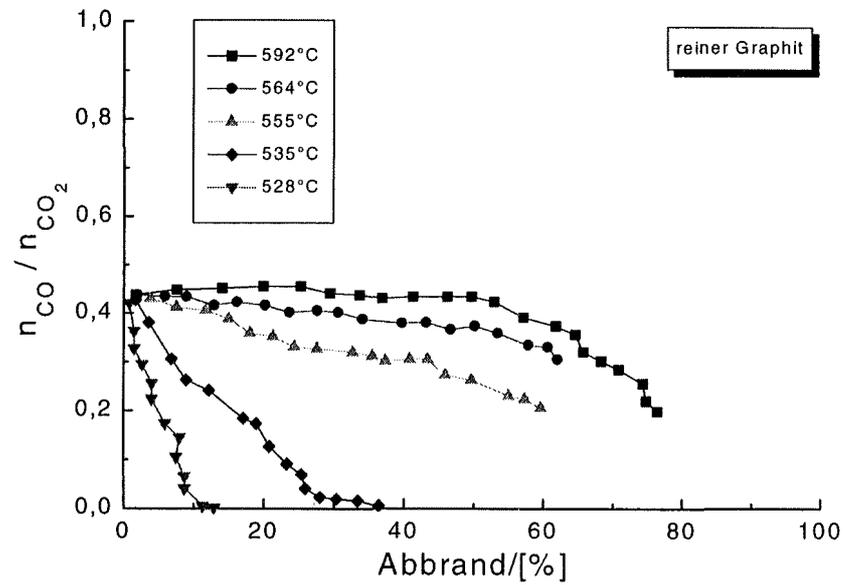


Abb. 5.32 CO/CO₂ Verlauf gegenüber Abbrand für die nicht dotierten Proben in 0,1 MPa O₂

Durch spektroskopische in situ Untersuchungen der Verbrennung an einer Graphitoberfläche wurden verschiedene funktionelle Gruppen identifiziert: Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen [Schlögl et al. 90]. Hier wurde auf einen Zwei-Stufen-Mechanismus für die Verbrennung hingewiesen, wobei erst die Hydroxylgruppen gebildet wurden, die anschließend weiter zu Carbonyl oder Carboxyl-Gruppe oxidieren. Die Hydroxyl-Gruppen sollen bei Reaktionstemperatur stabil sein, während die anderen Gruppen sofort als CO_2 desorbieren. Zudem wurde beobachtet, daß Alkalimetalle die Umwandlung von Carbonyl- in Carboxyl-Gruppen fördern und daher in Anwesenheit von Katalysatoren eine größere Menge an CO_2 entsteht.

Oft wird das CO/CO_2 -Verhältnis auch als Hinweis auf vorhandene Verunreinigungen gewertet, weil die Anwesenheit von Katalysatoren die weitere Oxidation des Primärprodukts CO zu CO_2 begünstigt. Ein geringes CO/CO_2 Verhältnis deutet normalerweise auf einen weniger reinen Kohlenstoff hin. Das wird auch in Abb. 5.32 beobachtet: reiner Ruß zeigt die höchsten CO/CO_2 Werte von ca. 0,6 - 0,7. Graphit zeigt zumindest bei kleinerem Umsatz einen Wert um 0,4, der jedoch mit steigendem Abbrand, vor allem bei niedrigeren Temperaturen abrupt abfällt. Die Werte für Elektronikschrottkoks liegen um 0,2 und für Müllkoks etwas unter 0,2. Eine Korrelation mit dem Verunreinigungsgehalt ist offenbar vorhanden: Je höher der Aschegehalt, desto kleiner das CO/CO_2 -Verhältnis. Die Verbrennung von Aktivkohle im Temperaturbereich zwischen 400 bis 500°C ergab ähnliche CO/CO_2 -Werte wie im Fall von Ruß: 0,6 - 0,75. Die Aktivkohle ist der reinste Stoff, der gemessen wurde. In allen Fällen steigt der CO_2 -Anteil bei geringeren Temperaturen und höheren Umsätzen.

Diese Beobachtung wurde auch bei den dotierten Proben bestätigt. Im Vergleich mit den reinen Proben wurde ein niedrigerer CO -Anteil gemessen. Wie in Abb. 5.33 gezeigt, sinkt das CO/CO_2 -Verhältnis mit zunehmendem Katalysatorgehalt. Die Anwesenheit von Katalysatoren fördert vermutlich die Oxidation des CO zu CO_2 an der inneren Oberfläche des Kohlenstoffkorns. Das CO/CO_2 Verhältnis des mit 900 ppm Fe dotierten Graphits zeigt einen Wert von 0,4; mit einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 1500 ppm sinkt das CO/CO_2 Verhältnis auf ca. 0,3. Ruß zeigt denselben Effekt: Mit einer Zunahme der Katalysatormenge von 500 ppm auf 1000 ppm sinkt das CO/CO_2 Verhältnis (bei kleinerem Umsätze) von ca. 0,5 auf 0,4.

5.3 Beeinflussung der Katalysator-Aktivität

Drei Faktoren haben einen merklichen Einfluß auf die Katalysatorwirkung: sein chemischer Zustand, seine Konzentration und seine Dispersion und über letzteres die Imprägnierungsmethode (s. Kap. 2.10). Problematisch ist aber, daß sich jeder dieser drei Faktoren während des Reaktionsverlaufs ständig ändert.

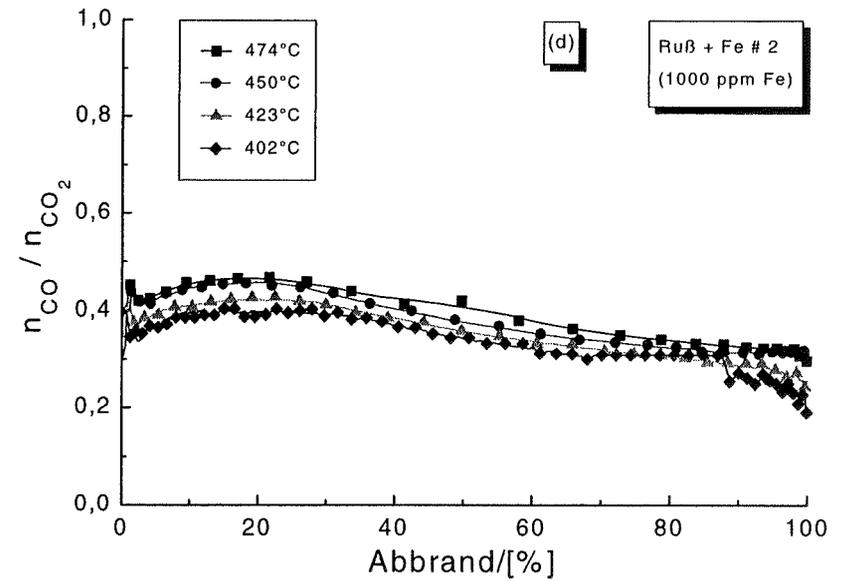
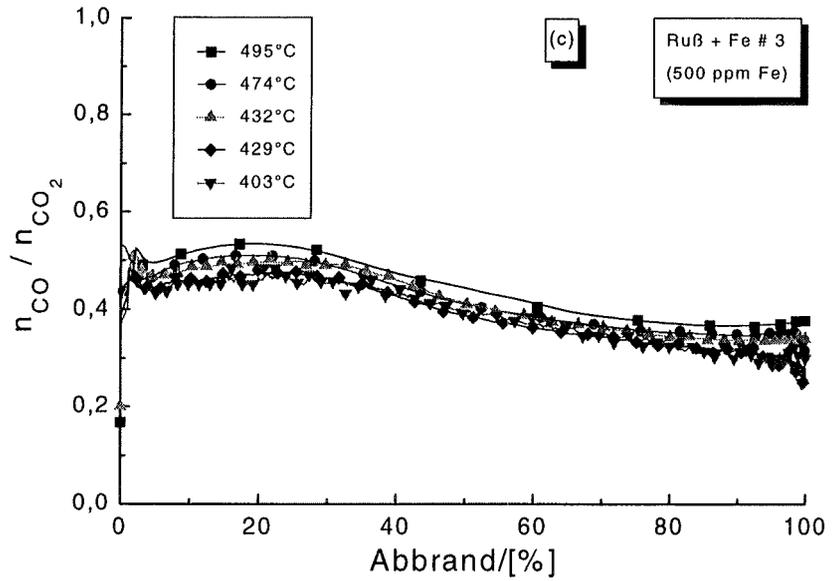
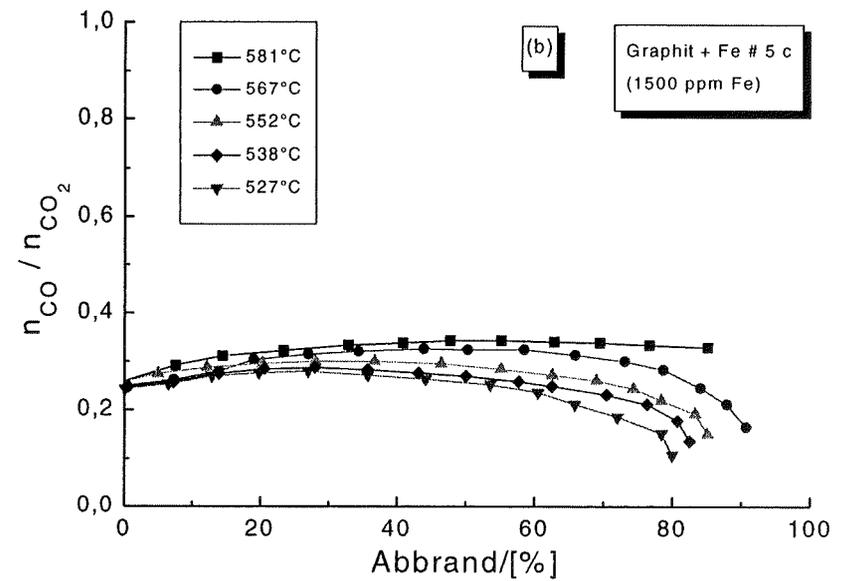
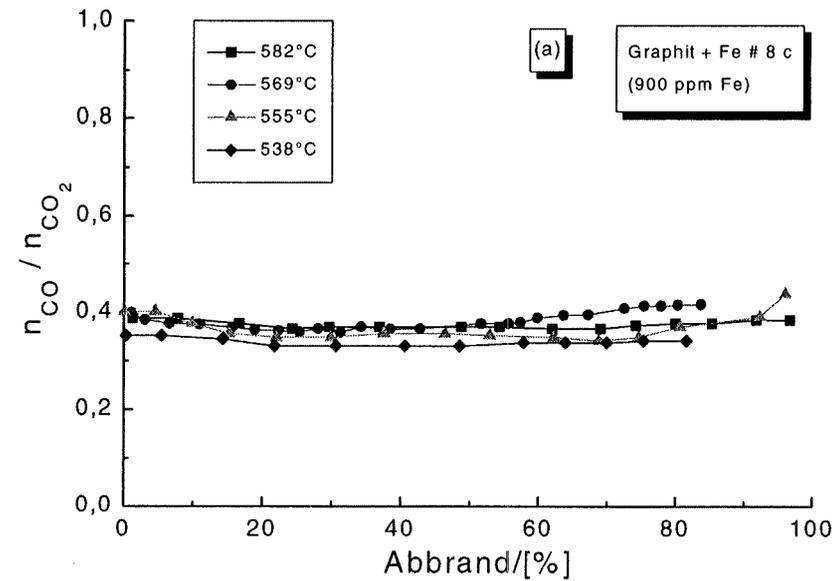


Abb. 5.33 CO/CO₂ Verhältnis in 0,1 MPa O₂ für: (a), (b) aus Fe(CO)₅ dotierten Graphit; (c), (d) aus Fe(NO₃)₃ dotierten Ruß

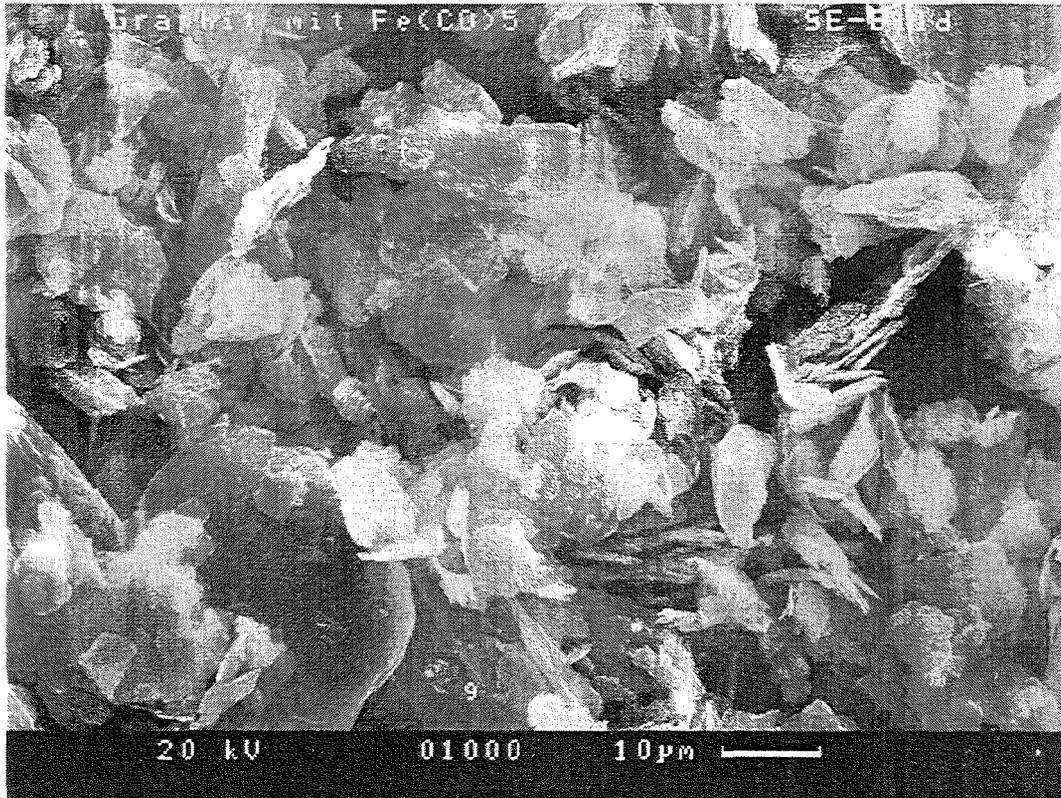
Die **Konzentration** eines nicht flüchtigen Katalysators an der Oberfläche nimmt während der Reaktion ständig zu, was zu einer immer stärkeren Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit führen kann. Trotz dieser Konzentrationserhöhung kann jedoch die Anzahl der Kontaktstellen, und damit die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren, konstant bleiben oder sogar abnehmen (s. 5.2.2.5), so daß die Reaktionsrate gegen Ende nicht unendlich groß wird. Zudem kann ein großes Verhältnis Asche/Kohlenstoff im Laufe der Reaktion die Gasdiffusion an die äußere Oberfläche des Kohlenstoffs-Kornes wegen der Anreicherung der mineralischen Bestandteile behindern und damit die Reaktion verlangsamen (Abb. 5.11 oder 5.31).

Bezüglich des **chemischen Zustandes** wurde schon erwähnt, daß es sich bei der Katalyse durch Cu und Fe um zyklische Vorgänge mit Teilnahme von Oxiden mit niedrigen und höheren Oxidationsstufen oder vom Metall selbst handelt. Inwieweit die Wahl der Ausgangsoxidationsstufe des Katalysators die Reaktivität beeinflusst, läßt sich hier nicht klären, da zur Veränderung der Oxidationsstufe stets auch eine andere Imprägnierungsmethode verwendet werden müßte. Zu beobachten war jedoch, daß die Dotierung mit Fe^0 im Vergleich zu der Dotierung mit Fe^{3+} zu höheren Reaktivitäten führte (Abb. 5.10).

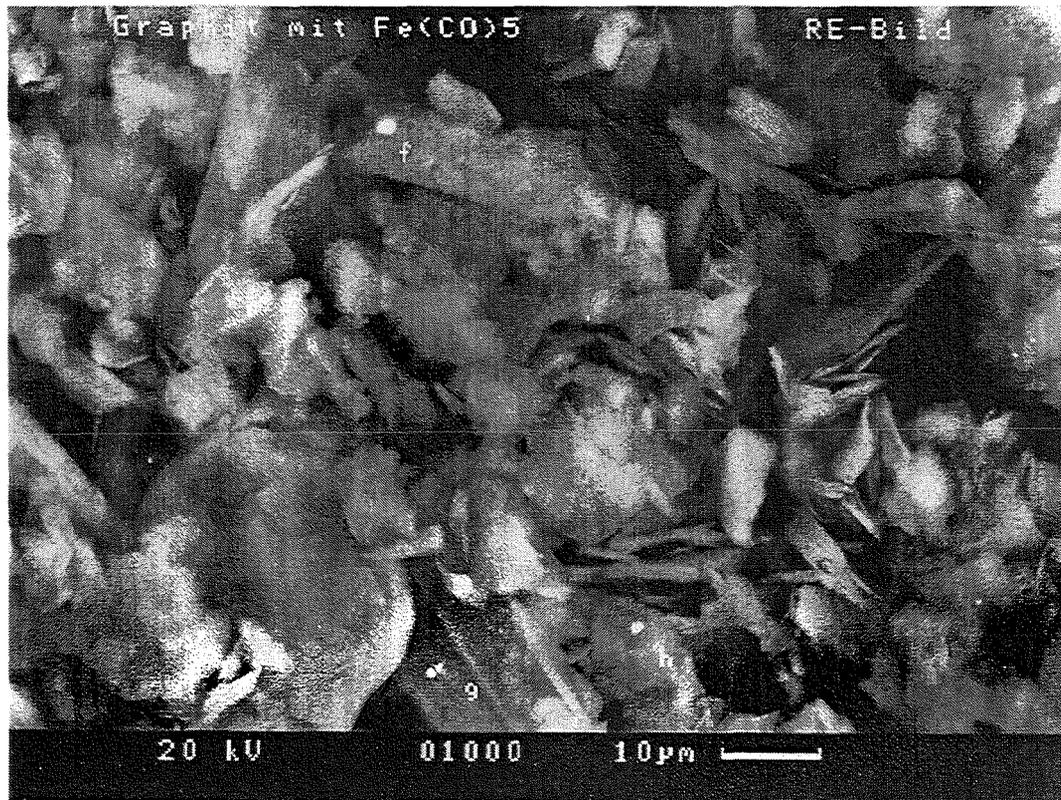
Die erhöhte Reaktivität könnte jedoch auch auf einen höheren **Dispersionsgrads** des Katalysators durch die Imprägnierungsmethode mit Pentacarbonyl im Vergleich zur Imprägnierungsmethode mit Nitrat zurückzuführen sein. Bei der Katalysatordotierung ist das Erreichen eines höheren **Dispersionsgrads** ein wesentliches Problem. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit verschiedene Imprägnierungsmethoden mit unterschiedlichen Ausgangsverbindungen als Katalysatorquelle ausprobiert.

In den Abbildungen 5.34 bis 5.38 sind exemplarisch einige typische REM-Aufnahmen von Graphit und Ruß gezeigt, wobei die Katalysatorverteilung durch RSE-Messung beobachtet wurde (RSE = Rückstreuungselektronenmodus). In den Sekundärelektronenaufnahmen können die typischen Strukturen sowohl des Graphits als auch des Flammrusses, nicht aber die Katalysatorpartikel, erkannt werden (s. Kap. 3.2.1). Die Metallpartikel sind in den RSE-Aufnahmen direkt zu identifizieren, weil sie als leuchtende Partikel auf der Kohlenstoffmatrix vorliegen. Beispielhaft wurden die Fe-Partikel der Graphitprobe in Abb. 5.34 mit den Buchstaben f, g und h bezeichnet.

In allen Fällen handelt es sich um Partikel, die kleiner als $1\ \mu\text{m}$ groß sind, wobei bei der Rußprobe von Abb. 5.35 die Fe-Partikel aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sogar eine Größe im Nanometer-Bereich zeigen. Mit der EDX-Einheit (**E**nergy **D**ispersive **X**-Ray Spectroscopy) zur chemischen Analyse des Rasterelektronenmikroskops kann man das Element, aus dem diese Partikel bestehen, genau bestimmen.

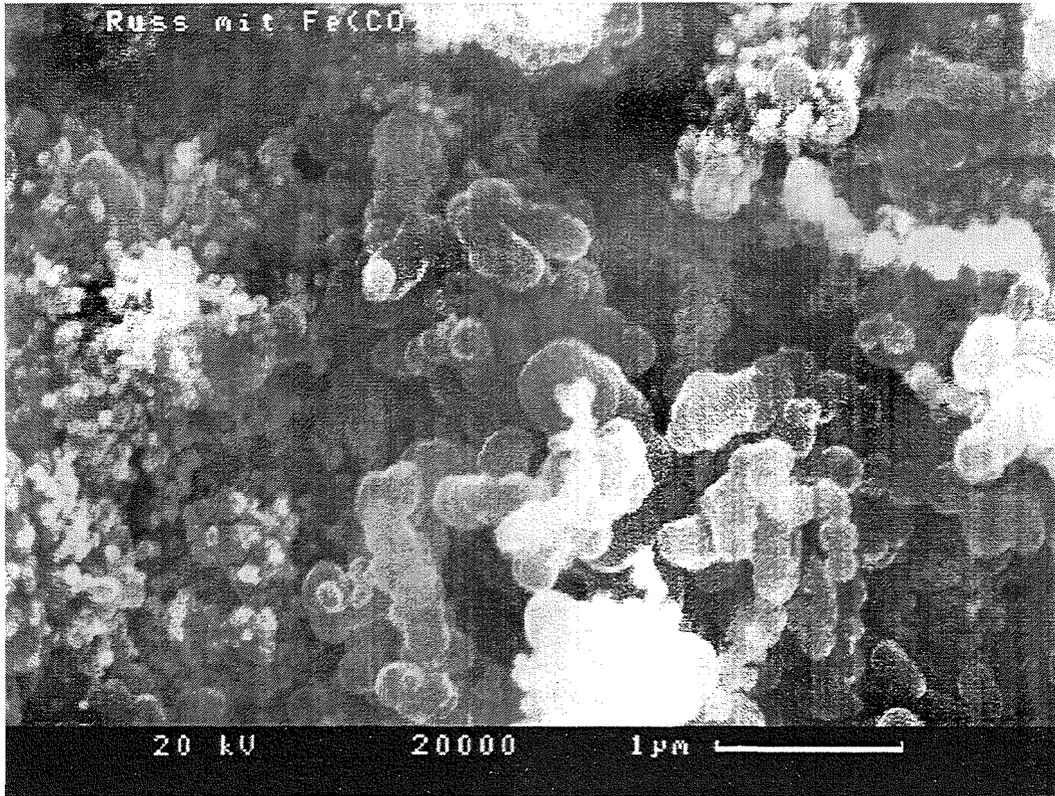


Sekundärelektronenaufnahme

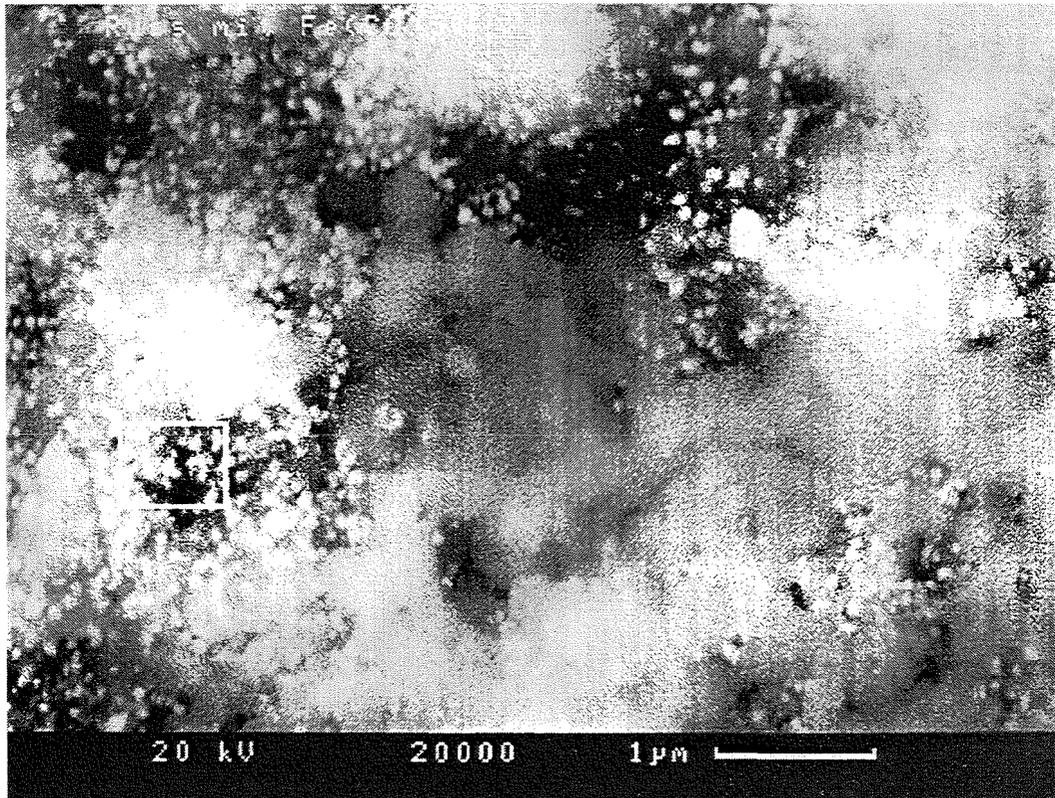


Rückstreuungelektronenaufnahme

Abb 5.34 REM-Aufnahmen von Graphit dotiert mit Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (x 1000)

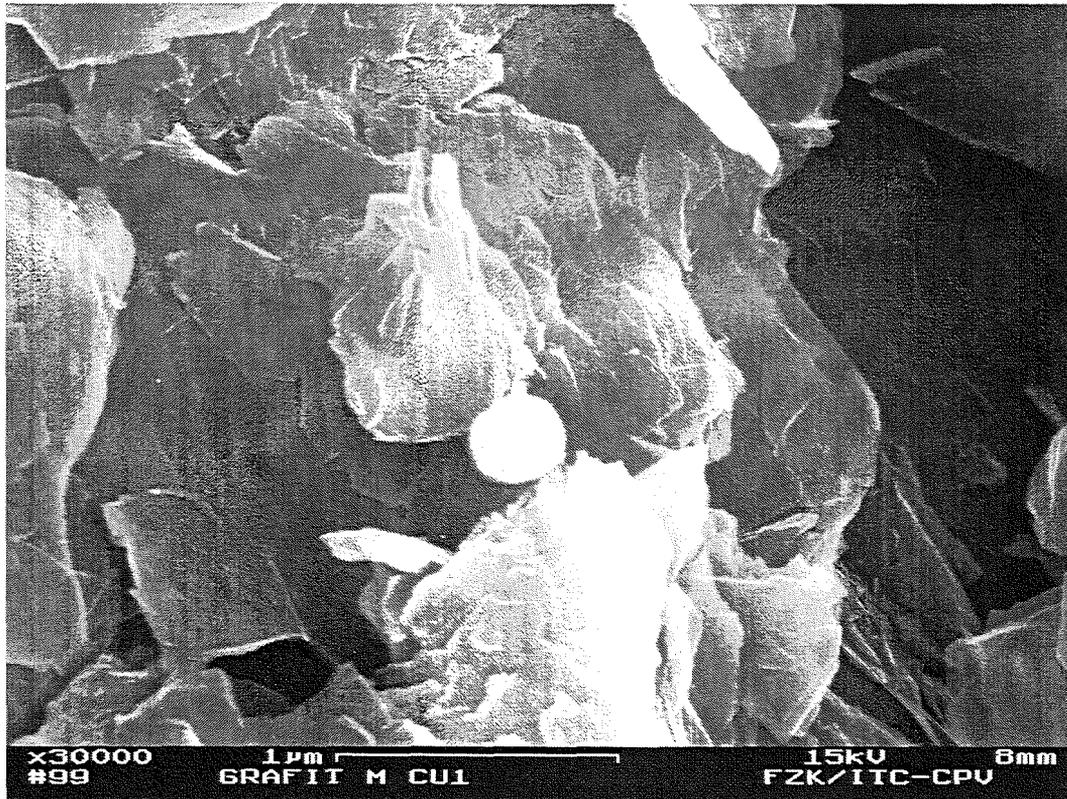


Sekundärelektronenaufnahme

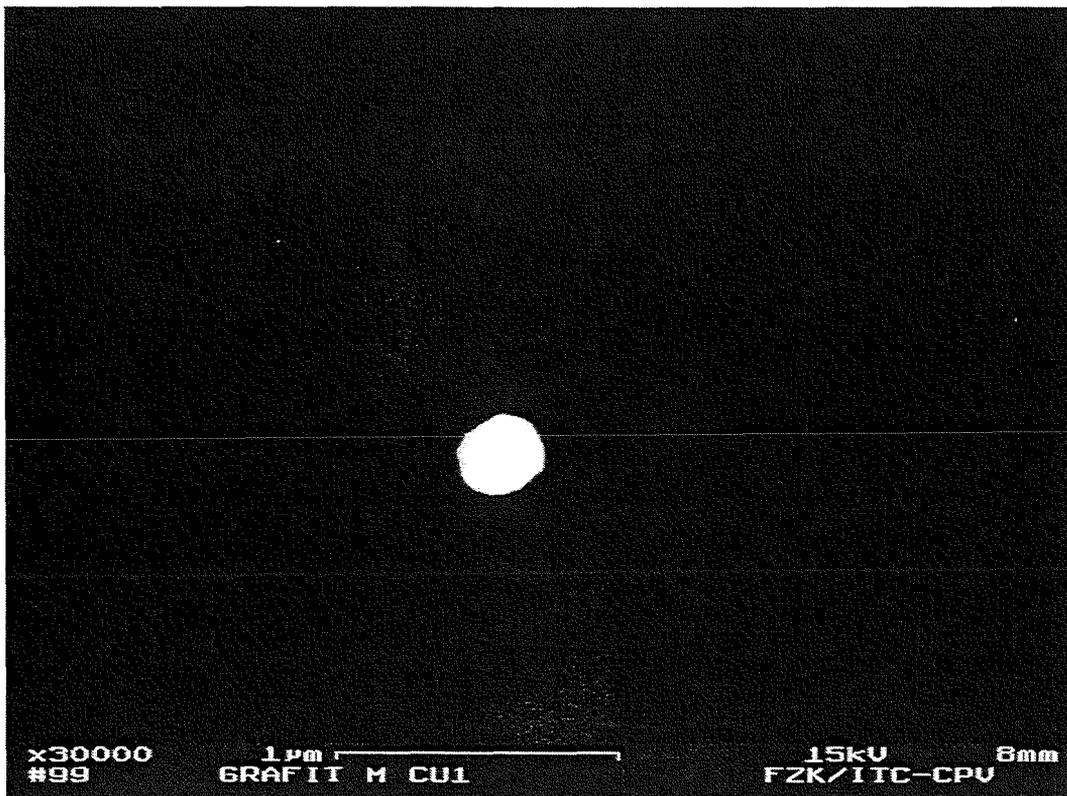


Rückstreuungelektronenaufnahme

Abb 5.35 REM-Aufnahmen von Ruß dotiert mit Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (x 20000)

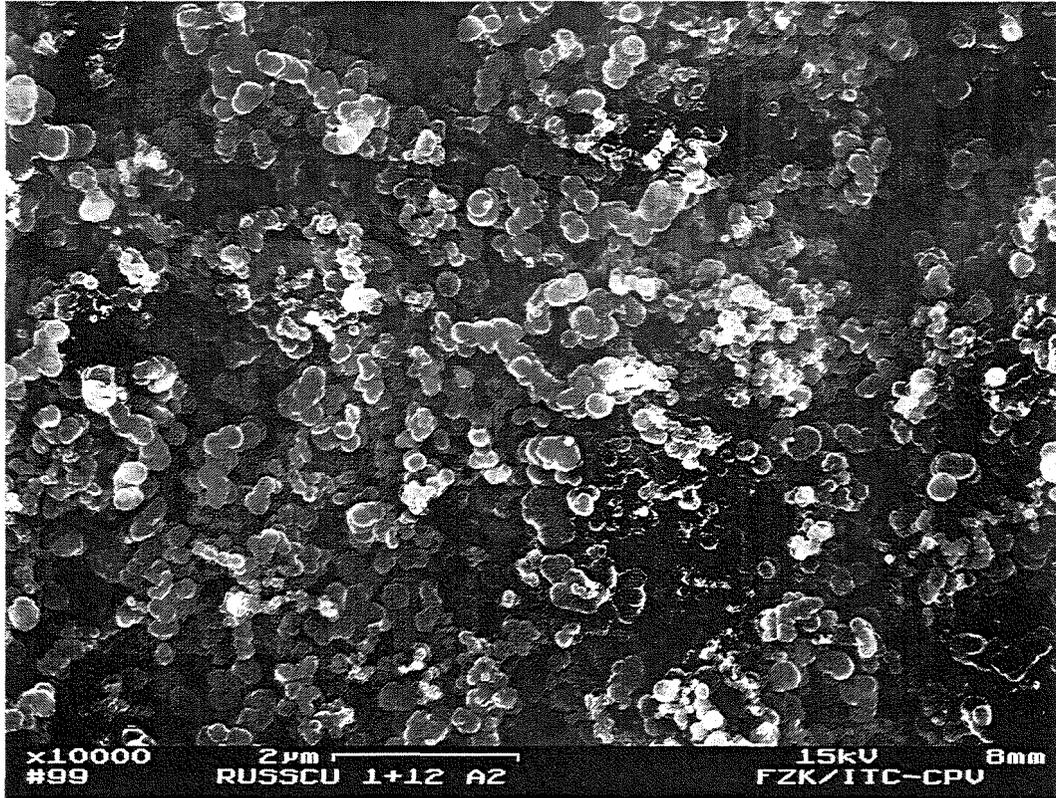


Sekundärelektronenaufnahme

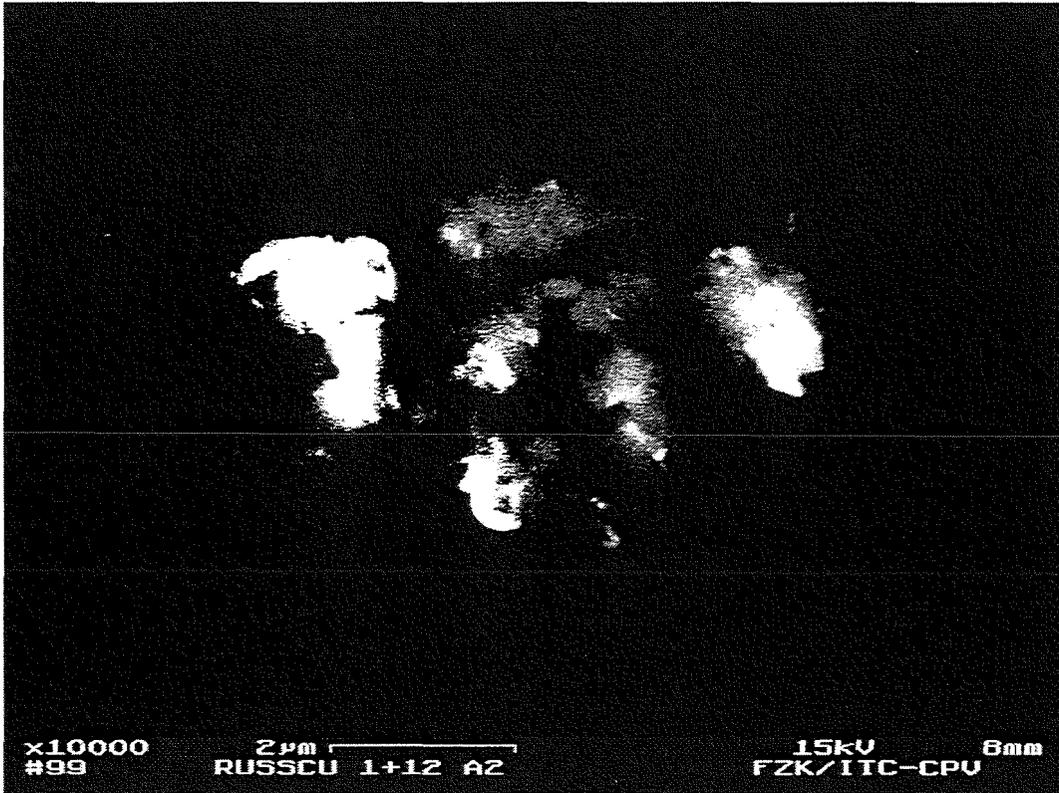


Rückstreuungelektronenaufnahme

Abb 5.36 REM-Aufnahmen von Graphit dotiert mit Cu aus $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (x 30000)

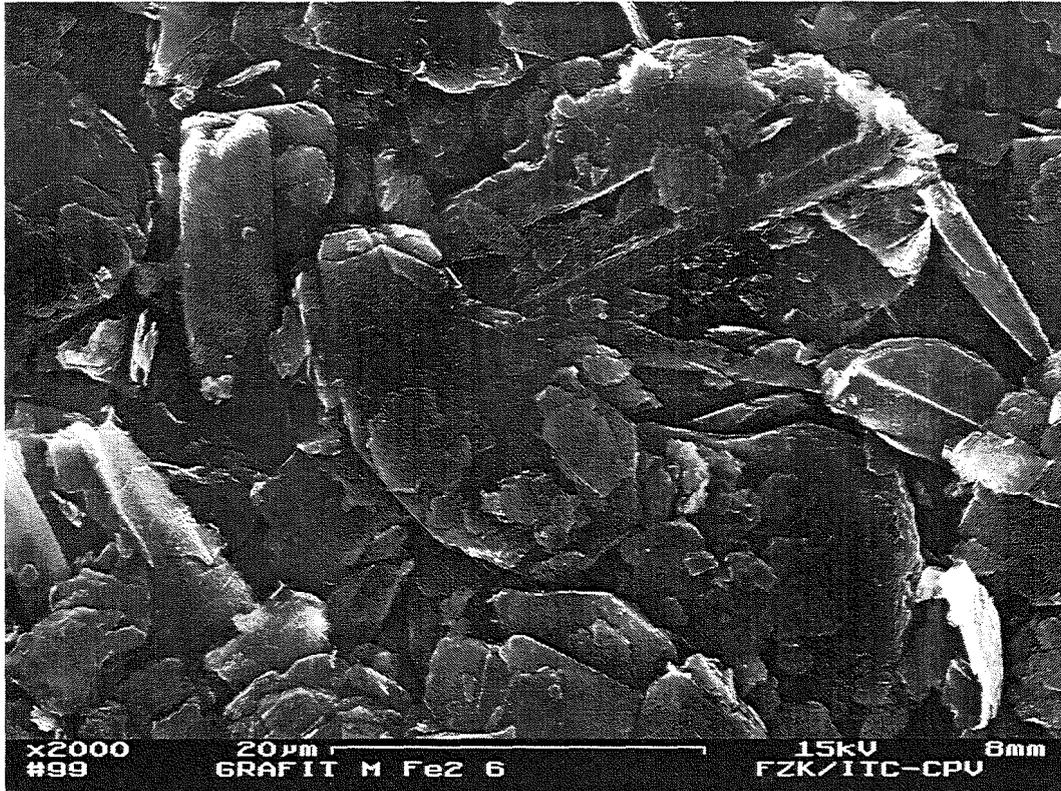


Sekundärelektronenaufnahme



Rückstreuungelektronenaufnahme

Abb 5.37 REM-Aufnahmen von Ruß dotiert mit Cu aus $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (x 10000)



Sekundärelektronenaufnahme



Rückstreuungelektronenaufnahme

Abb 5.38 REM-Aufnahmen von Graphit dotiert mit Fe aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (x 2000)

In den RSE-Aufnahmen der Abb. 5.34 bis 5.38 ist ein bescheidener Dispersionsgrad der Metallteilchen auf der Kohlenstoffmatrix zu beobachten, mit Ausnahme der Probe von Abb. 5.35, dessen Fe-Gehalt mit 0,83% etwas höher lag. Allerdings ist hier nur die äußere Oberfläche des Kornes zu sehen. Angesichts der geringen Konzentration des zugegebenen Katalysators ist diese Verteilung dennoch zufriedenstellend. Bei kleineren Vergrößerungen (< 500-fach) war die Lokalisierung von Metallteilchen nicht möglich, so daß keine „Makroaufnahme“ (ungefähr 100 µm Bereich) der Katalysatorverteilung gemacht werden konnte. Bessere Ergebnisse wurden bei der Dotierung mit Eisenpentacarbonyl erreicht, weil die erhaltenen Metallteilchen Größen im Nanometerbereich aufwiesen.

Es sollte hier dennoch erwähnt werden, daß die Lokalisierung von Fe^0 -Teilchen gegenüber Fe^{3+} -Teilchen (oder Cu^{2+} -Teilchen) durch RSE einfacher ist. Dies geschieht wegen der höheren Elektronenausbeute des Antwortsignals, die nach der Anregung der Oberfläche mit dem Elektronenstrahl von Teilchen in metallischem Zustand gegenüber ionischen Teilchen, wie z.B. Fe^{3+} , erzeugt wird.

Mit der Pentacarbonyl-Imprägnierungsmethode wird folglich ein höherer Dispersionsgrad im Vergleich zur Imprägnierung mit Nitrat erreicht. Es wird vermutet, daß dieser höhere Dispersionsgrad, und nicht der chemische Zustand der Ausgangsspezies, maßgeblich für die Reaktivitätserhöhung ist, zumal für den Oxidationszustand das Durchlaufen eines Zyklus angenommen wird.

5.4 Oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeiten

5.4.1 Wahl der Bezugsfläche

Ein wichtiges Ziel aller kinetischen Untersuchungen ist eine vereinheitlichte Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenartigen C-Proben unabhängig von ihren Struktureigenschaften. Die Reaktionsrate hängt dann im chemischen Regime nur vom Mechanismus des Oxidationsprozesses auf einer Oberfläche ab und ist dieser proportional [Salatino et al. 93].

In der Literatur werden zwei Vorgehensweisen beschrieben. Die **erste Methode** bezieht die Reaktionsgeschwindigkeit auf die **gesamte Oberfläche** des Kohlenstoffs (TSA) (s. z.B. [Bhatia et al. 1980], [Gavalas, G. 1980]). Die Gesamtoberfläche kann mittels Physisorption von Gasen wie N_2 , CO_2 , etc. ermittelt werden. Allerdings unterscheiden sich die mit verschiedenen Gasen gemessenen Oberflächen etwas voneinander, sodaß eine gewisse Unsicherheit zurückbleibt.

Bei der **zweiten Methode** wird die Reaktionsgeschwindigkeit auf die **aktive Oberfläche** bezogen. Wie diese aktive Oberfläche definiert und gemessen wird, ist aber noch Thema von Forschungsarbeiten. Einerseits gibt es die sogenannte „aktive“ Oberfläche oder ASA, andererseits die sogenannte „reaktive Oberfläche“ oder RSA (s Kap. 2.8). Die ASA wird normalerweise durch O₂-Chemisorption bei niedrigen Temperaturen bestimmt [Laine et al. 63], [Lizzio et al. 88], die reaktive Oberfläche (RSA) mittels Transienten-Messungen unter Reaktionsbedingungen.

5.4.2 Reaktionsgeschwindigkeit vs. Gesamtoberfläche (TSA)

Die Abhängigkeit der Gesamtoberfläche von dem Konversionsgrad für Graphit zeigt Abb. 5.39. Hierfür wurde Graphit zunächst mit Luft bei 600°C teilweise verbrannt.

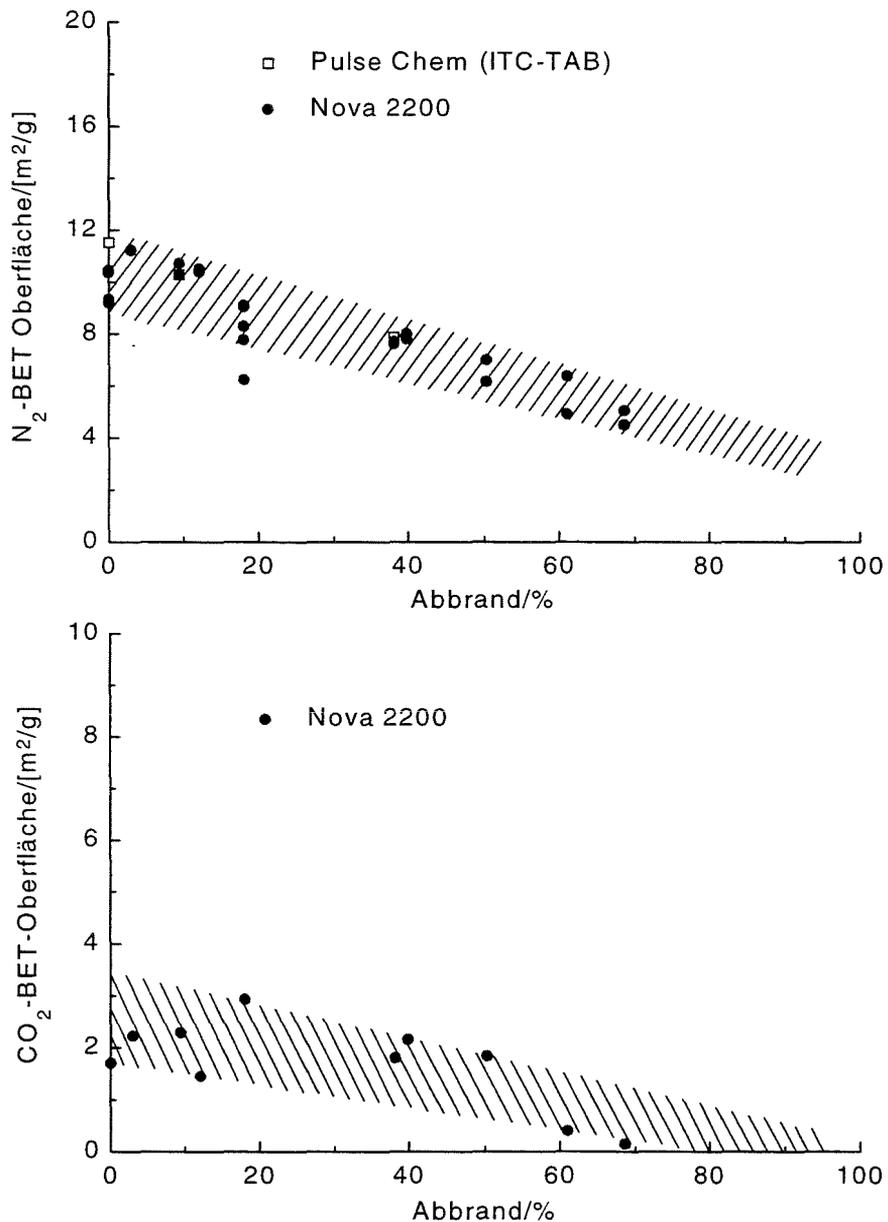


Abb. 5.39 Änderung der Gesamtoberfläche von Graphit mit dem Abbrand

Der gemessene Verlauf der Gesamtoberfläche von Ruß ist in Abb. 5.40 als Funktion des Konversionsgrads aufgetragen. Die Rußproben wurden vorher bei 500°C abgebrannt.

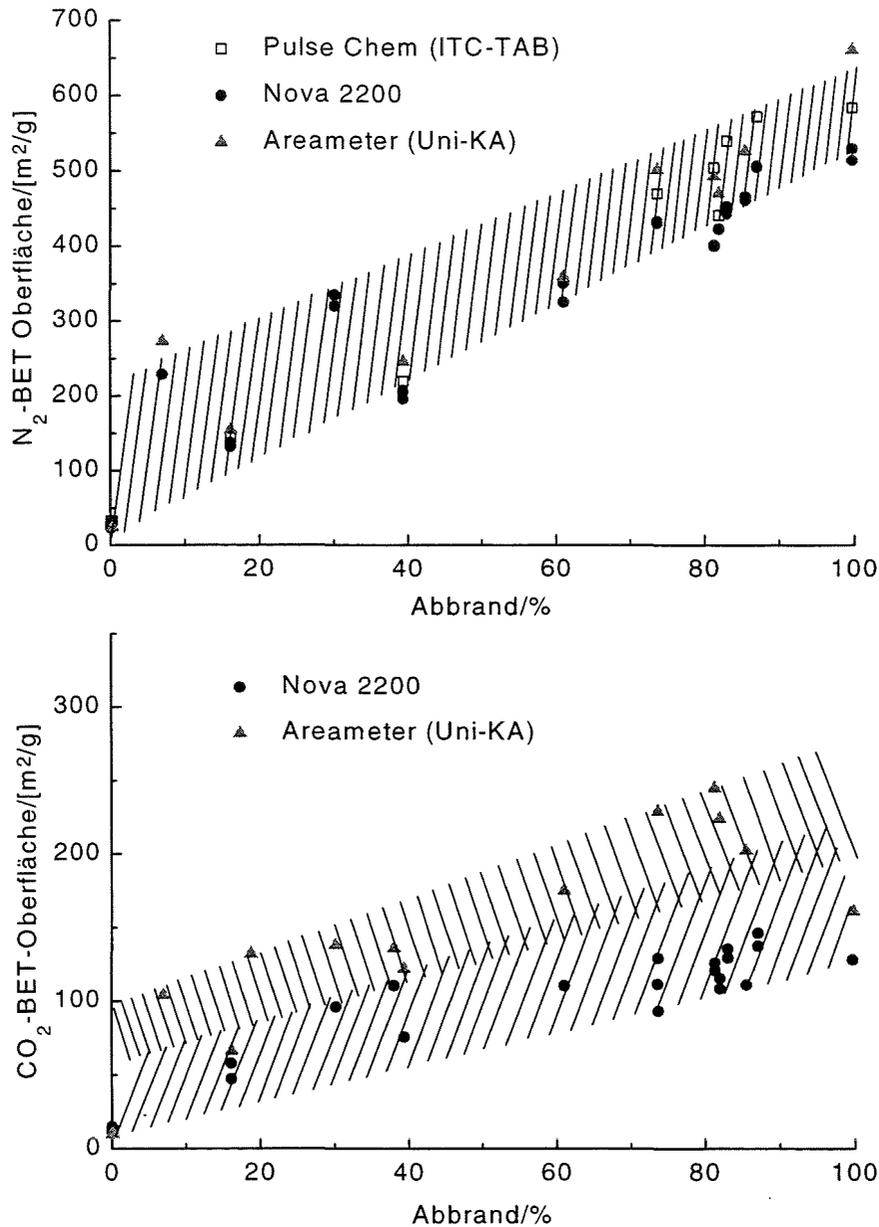


Abb. 5.40 Änderung der Gesamtoberfläche von Ruß mit dem Abbrand

Beide Verbrennungsversuche wurden im chemischen Regime durchgeführt, da im chemischen Regime die zeitliche Oberflächenänderung im Porensystem nur vom Abbrandgrad abhängt.

Der schattierte Bereich schließt alle Meßpunkte jeder Kurve ein. Dabei wird die Tendenz dieser Werte angezeigt und auch ihre Abweichungen ($\pm 10\%$) einbezogen. Meßwerte, die ursprünglich mit dem Gerät Pulse Chemisorb (Micromeritics) und Areameter (Ströhlein) nach

der Einpunkt-BET-Methode gemessen wurden, sind auch mitberücksichtigt. Alle gemessenen BET-Oberflächen sind auf die momentane C-Masse, m , bezogen.

Die mit N_2 und die mit CO_2 gemessenen BET-Oberflächen unterscheiden sich quantitativ erheblich. Dies könnte von den Stoffeigenschaften (an der Oberfläche) und insbesondere den Affinitäten zwischen Adsorptiv (Gas) und Adsorbens (Feststoff) abhängen.

Im Fall von Graphit findet man eine leichte Abnahme der Gesamtoberfläche (Schrumpfen des Kornes). Für Ruß sieht der Kurvenverlauf ganz anders aus. Hier nimmt die Gesamtoberfläche ständig zu. In beiden Fällen sind die mit CO_2 ermittelten Oberflächen kleiner als mit N_2 . Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß in den kleinen Meso- oder Mikroporen bei niedrigeren Dampfdrücken eine reversible Kapillarkondensation von N_2 auftreten kann, bevor die (theoretische) Monoschichtkapazität erreicht ist [Mahajan et al. 78], [Morawski et al. 94], so daß mehr N_2 adsorbiert und bei einer Auswertung mit der BET-Gleichung eine größere spezifische Oberfläche ermittelt wird. Die für Graphit und Ruß gemessenen Oberflächen unterscheiden sich stark: Graphit zeigt einen Maximalwert von $12 \text{ m}^2/\text{g}$ in N_2 und $3 \text{ m}^2/\text{g}$ in CO_2 , während sich für Ruß beim höchsten Konversionsgrad eine spezifische Oberfläche von 500 bis $600 \text{ m}^2/\text{g}$ in N_2 aber nur 100 bis $200 \text{ m}^2/\text{g}$ in CO_2 ergibt.

Die BET-Methode ermittelt die Feststoffoberfläche aus der Adsorptionsisotherme. Sie erfaßt aber nicht zuverlässig die Oberfläche der Mikroporen, weil dort keine Mehrschichtenadsorption mehr möglich ist [Seifert et al. 87], [Wells et al. 84]. Im Fall des Graphits stellt das kein Problem dar (Mikroporosität ist nicht vorhanden). Für Ruß hingegen, vor allem bei hohen Konversionsgraden, wo die Oberfläche stark angewachsen und das Auftreten von Mikroporen nicht auszuschließen ist, kann diese Einschränkung gewisse Fehler mit sich bringen. Ruß zeigt aber nicht in jedem Fall eine Mikroporosität [Stoekli et al. 94], und das Wachstum seiner Oberfläche mit dem Abbrand könnte auch auf eine starke Vergrößerung der Prismenflächen (gegenüber der Basisflächen) der Graphitmikrokristalle, aus denen der Ruß besteht, zurückzuführen sein.

Aus der **massenbezogenen** Reaktionsgeschwindigkeit r_m und der spezifischen Oberfläche A_s läßt sich für jeden Konversionsgrad „X“ die **oberflächenbezogene** Reaktionsgeschwindigkeit r_s errechnen (s. Gl.4.27). In der angelsächsischen Literatur wird r_s auch als „intrinsic rate“ bezeichnet:

$$r_s(X) = r_m(X) \cdot (A_s(X))^{-1} \quad (\text{Gl.5.4})$$

Aus dem thermogravimetrisch oder mit dem Schichtreaktor gemessenen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit r_m von Graphit und Ruß in $0,1 \text{ MPa O}_2$ in Abb. 5.41 und Abb. 5.42 und aus den Werten für die Gesamtoberfläche in Abb. 5.39 und Abb. 5.40 kann man mit Gl.5.4 die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_s in $\text{g-C}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ bestimmen. Für

die folgende Auswertungen in Abb. 5.43 und 5.44 wurden die N₂-BET-Oberflächen verwendet.

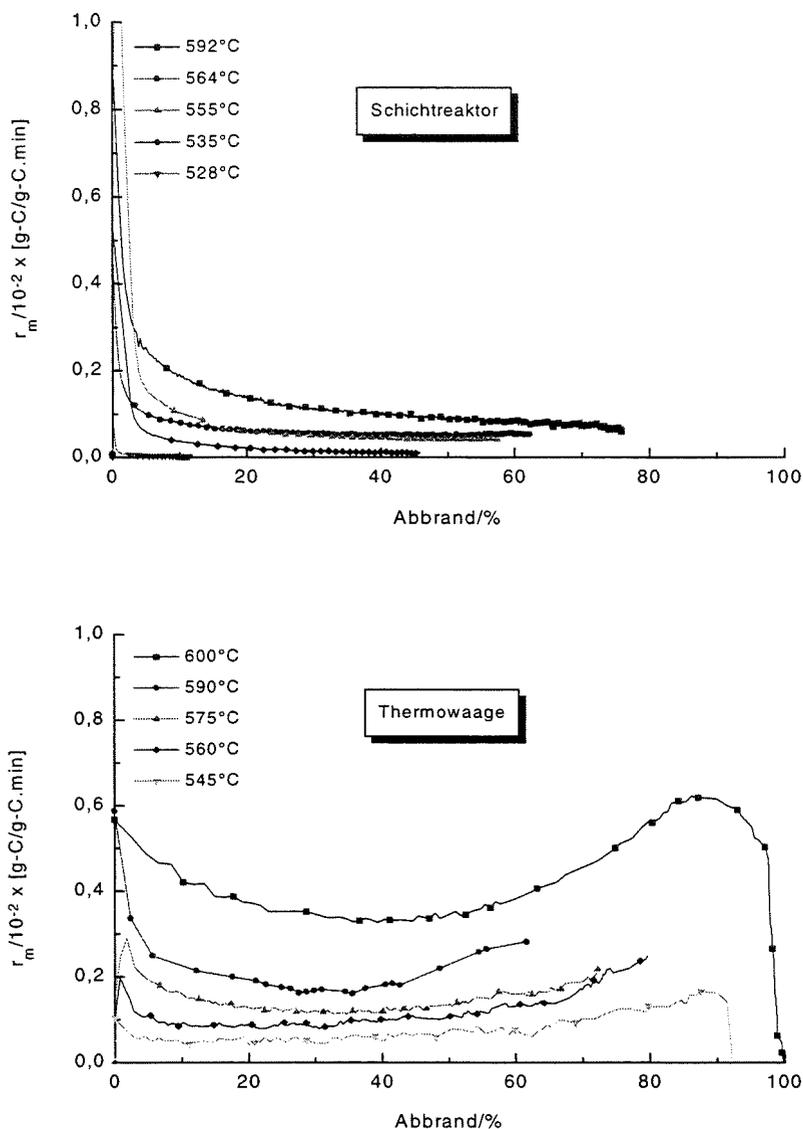


Abb. 5.41 r_m gegen Abbrand von Graphit in 0,1 MPa O₂

Beobachtet man den Verlauf der in der Thermowaage und im Schichtreaktor erhaltenen Kurven des Graphits, findet man einen deutlichen Unterschied für die massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Werte mit dem Schichtreaktor sind etwa 2-3 mal kleiner, vor allem bei höheren Temperaturen. Der mögliche Grund dafür wurde schon in Kap. 5.2.2.1 erörtert. Bei sehr hohem und sehr niedrigem Abbrand sind ausserdem die Meßwerte aus experimentellen Gründen nicht besonders genau.

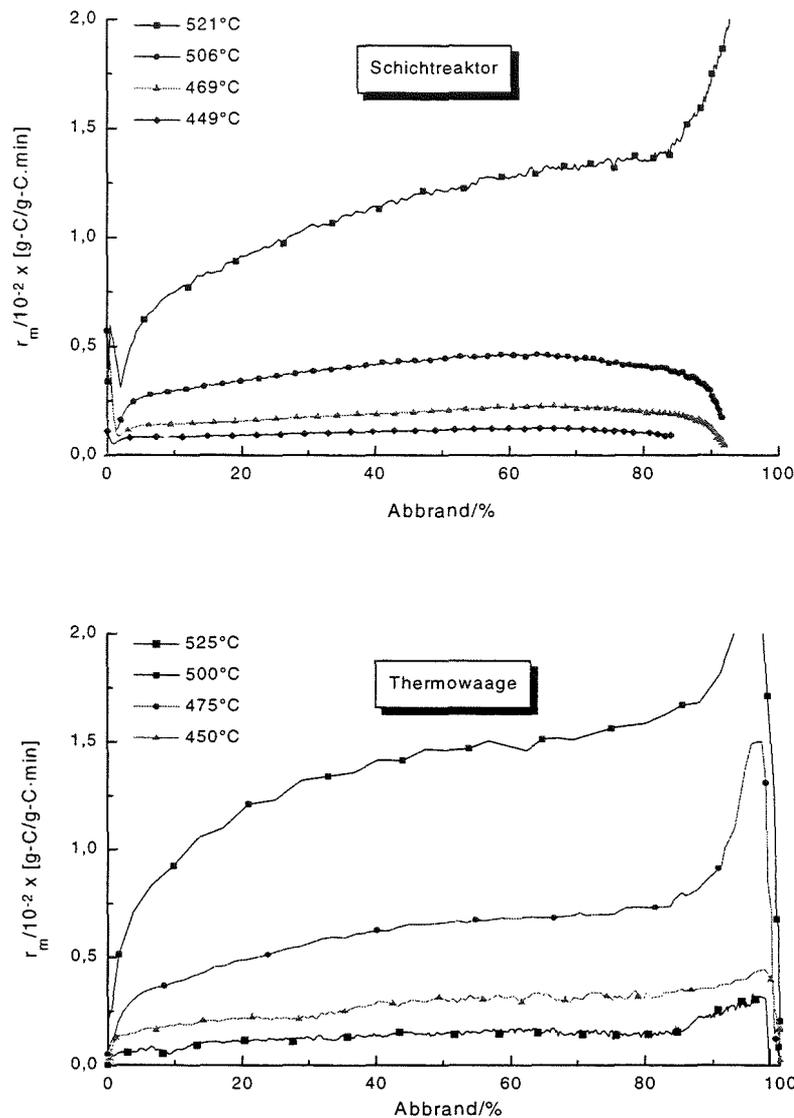


Abb. 5.42 r_m gegen Abbrand von Ruß in 0,1 MPa O_2

Die mit der Thermowaage und mit dem Schichtreaktor gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten für Ruß stimmen sehr gut überein und zeigen für r_m fast identische Werte. Diese massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten steigen mit dem Abbrand stetig an (bis 60% bei Schichtreaktor).

Die mit dem Schichtreaktor gemessenen oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_s für Graphit zeigen mit zunehmenden Umsatz einen beinahe konstanten Verlauf. Die mit der Thermowaage gemessenen sind bis zum halben Umsatz etwa konstant; mit steigendem Abbrand nehmen sie jedoch bis zum Dreifachen zu. Hier ist also immer noch eine gewisse Abhängigkeit der oberflächenbezogenen Reaktionsraten von dem Abbrand vorhanden, $r_s = r_s(X)$. Die thermogravimetrischen Werte sind ca. 2,5 mal größer als die aus dem Schichtreaktor.

Die oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_s für Ruß sind für beide Meßtechniken gleich und zeigen eine leichte Tendenz mit steigendem Abbrand abzunehmen. Graphit verbrennt pro Flächeneinheit in diesem Temperaturbereich 10-fach schneller als Ruß. Die scheinbar höhere massenbezogene Reaktivität des Russes gegenüber Graphit wird von seiner größeren Oberfläche hervorgerufen.

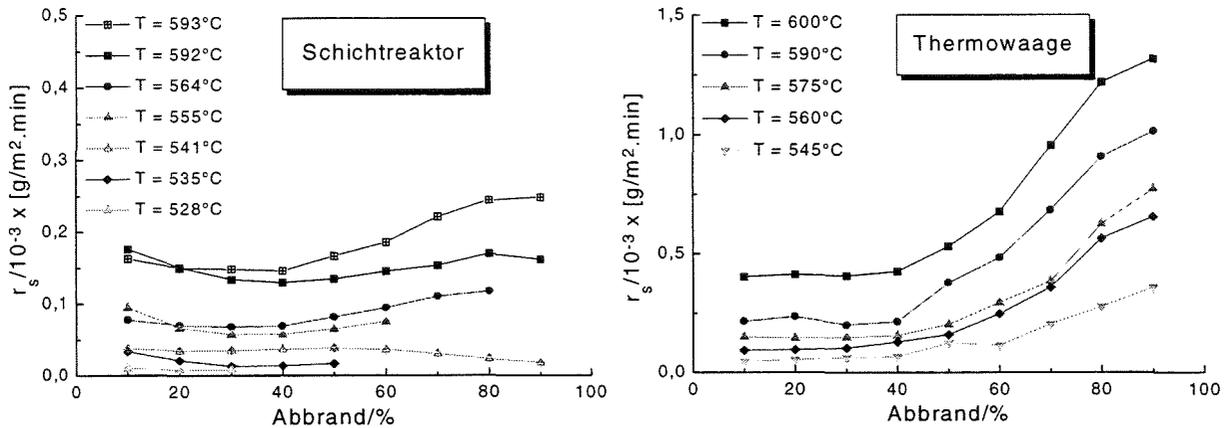


Abb. 5.43 Oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_s vs. Abbrand für die Verbrennung von Graphit in 0,1 MPa O_2

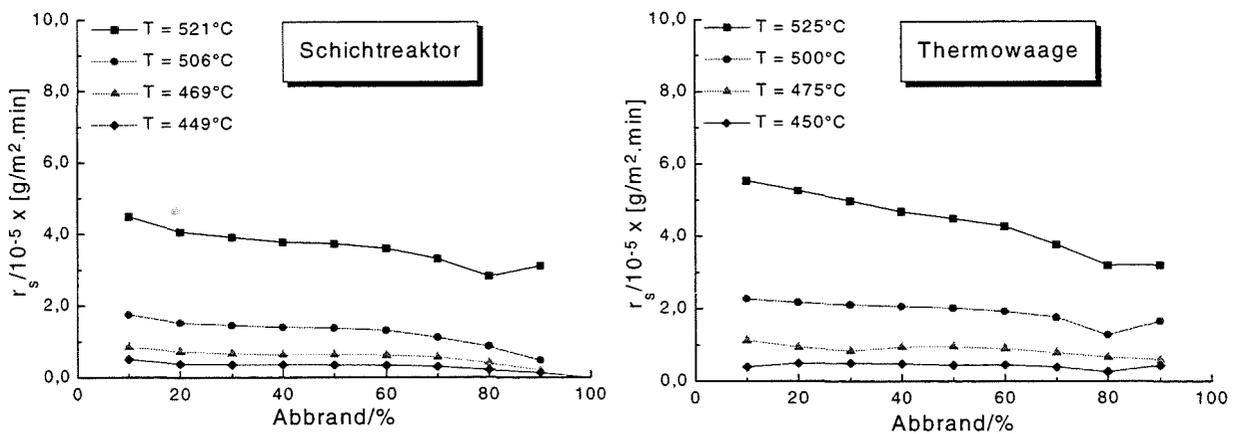


Abb. 5.44 Oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_s vs. Abbrand für die Verbrennung von Ruß in 0,1 MPa

Auf dieselbe Weise wurden die oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten für die Abfallpyrolysekokse bestimmt. Die Abhängigkeit ihrer mit N_2 und CO_2 gemessenen BET-Oberflächen von dem Abbrand ist in Abb. 5.45 und 5.46 dargestellt.

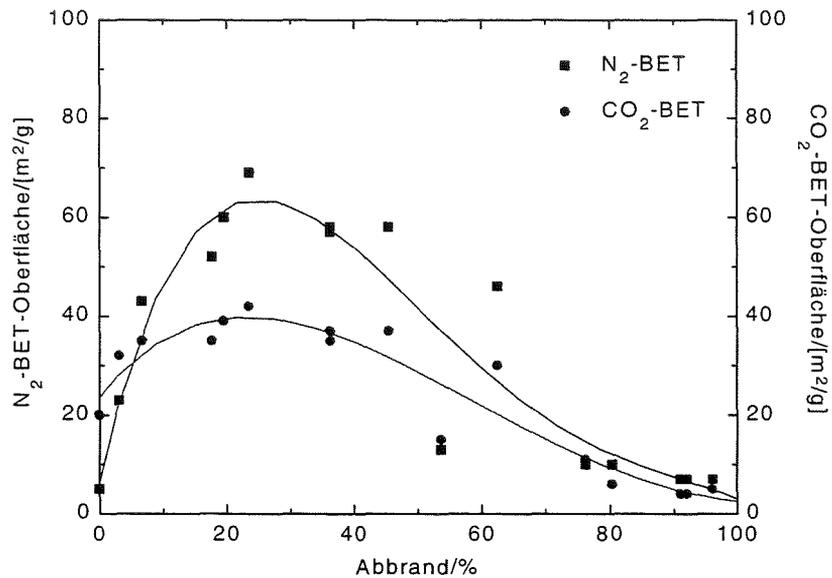


Abb. 5.45 Verlauf der Gesamtoberfläche von Elektronikschrottkoks mit dem Abbrand (bezogen auf die gesamte Masse)

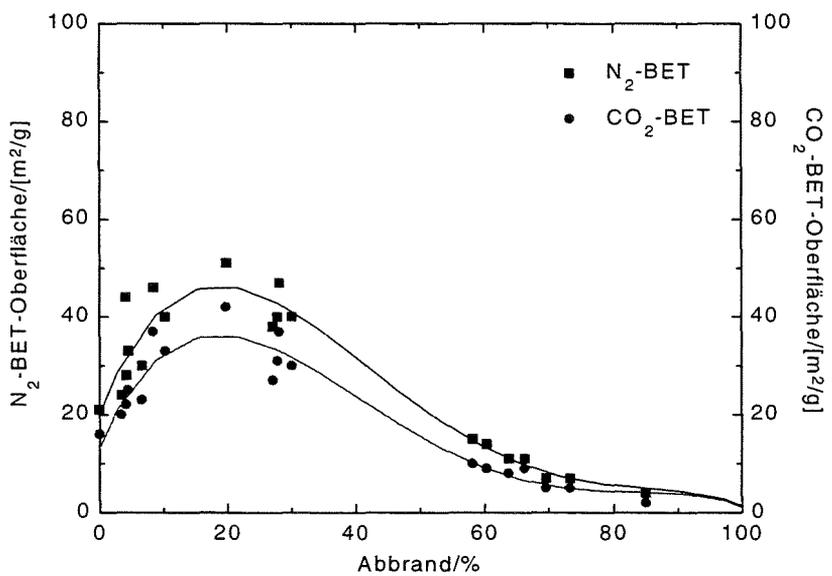


Abb. 5.46 Verlauf der Gesamtoberfläche von Müllkoks mit dem Abbrand (bezogen auf die gesamte Masse)

In diesem Fällen muß man jedoch darauf achten, daß die Abfallpyrolysekoke einen beträchtlichen Anteil an Asche enthalten (s. Tab. 3.1). Es wird angenommen, wie bereits in Kap. 3.5 erwähnt wurde, daß die gemessene Oberfläche hauptsächlich durch den Koksanteil verursacht wird. Aus diesem Grund ist in Abb. 5.47 und 5.48 die Abhängigkeit der gemessenen BET-Oberflächen von dem Abbrand, lediglich auf den C-Anteil der Probenmasse bezogen, dargestellt. Dafür wird der C-Anteil in Abhängigkeit des Abbrandgrades für Elektronikschrottkoks gleich $(1-X)/(3-X)$ bzw. für Müllkoks $(1-X)/(2-X)$ hochgerechnet ($X = \text{Abbrand}$), d.h. die korrigierten BET-Oberflächen sind gleich den BET-Oberflächen aus Abb. 5.45 und 5.46 dividiert durch den entsprechenden Koksanteil bei jedem Umsatz.

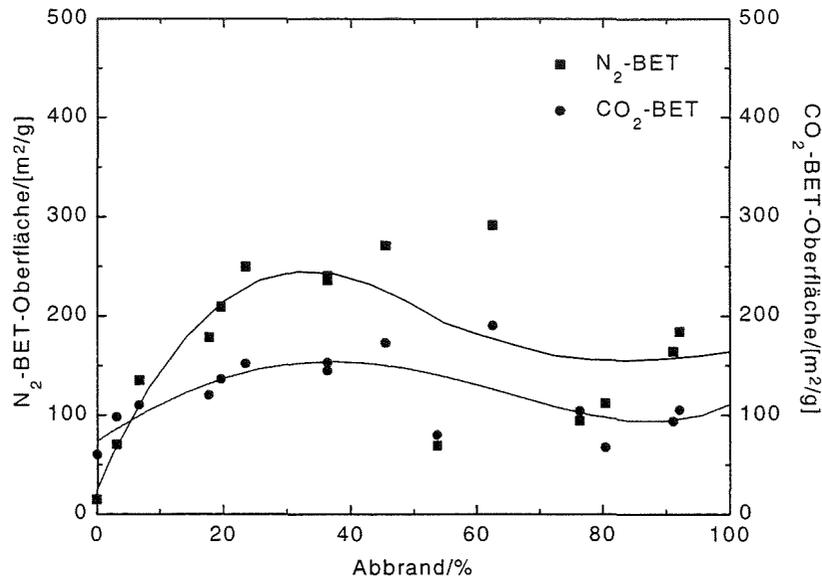


Abb. 5.47 Verlauf der Gesamtoberfläche von Elektronikschrottkoks mit dem Abbrand (bezogen auf den C-Anteil)

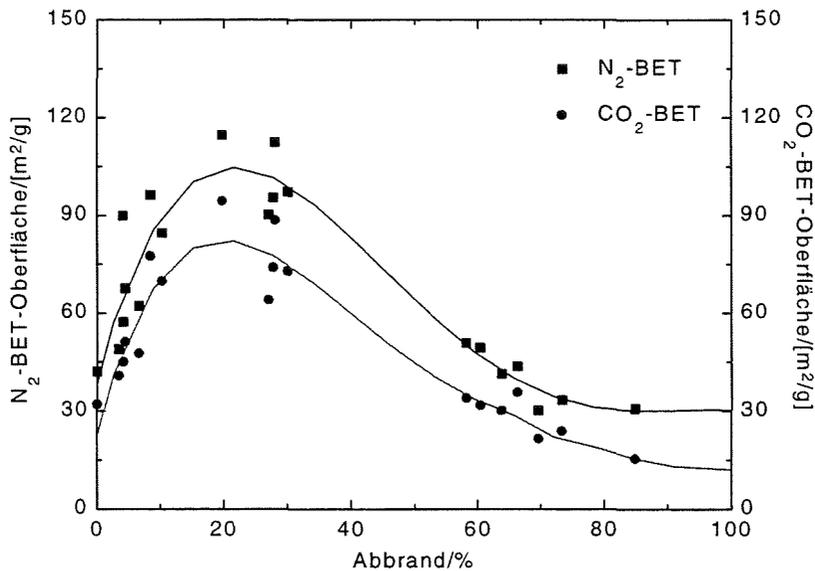


Abb. 5.48 Verlauf der Gesamtoberfläche von Müllkoks mit dem Abbrand (bezogen auf den C-Anteil)

Der Verlauf der BET-Oberflächen bezogen auf den vorhandenen C-Anteil ist ähnlich den Kurven in Abb. 5.45 und 5.46, die neugerechneten Werte sind aber höher. Bei hohen Umsätze streuen die Werte für Elektronikschrottkoks stark, was auf seinen höheren Aschegehalt zurückzuführen sein kann.

Die Änderung der Gesamtoberfläche mit dem Abbrand zeigt sowohl für den Elektronikschrottkoks als auch für den Müllkoks ein Maximum. Dieser Verlauf ist typisch für poröse Feststoffe wie Kohlen und Kokse [Su et al. 85i], [Adams et al. 89]. Die Entwicklung ihrer porösen Struktur wird durch das Porenwachstum und durch die Koaleszenz benachbarter Poren beschrieben [Laurendau, N. 78]. Dabei findet das Porenwachstum von Meso- und Mikro-

poren vor allem im Anfangsstadium der Verbrennung unter gleichzeitiger Öffnung von anfänglich geschlossenen Poren (Blindporen) statt. Als Konsequenz nimmt die Gesamtoberfläche zu. Mit zunehmendem Abbrand degeneriert das Porensystem und die angrenzenden Poren wachsen (Makroporen) bis zur Koaleszenz zusammen. Folge davon ist die Abnahme der Gesamtoberfläche.

Die massenbezogenen Reaktionsraten r_m aus den Messungen im Schichtreaktor und der Thermowaage sind in Abb. 5.49 und 5.50 gezeigt. Wie im Fall des Graphits und Russes sind die gemessenen massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten im Schichtreaktor niedriger als die thermogravimetrischen Messungen. Die Reaktionsraten r_m für Elektronikschrottkoks steigen mit dem Umsatz und zeigen kein Maximum in ihrem Verlauf. Die Kurven für Müllkoks scheinen über ein flaches Maximum zu verlaufen, allerdings bei einem höheren Abbrand als vom Verlauf seiner BET-Oberfläche in Abhängigkeit vom Umsatz erwartet.

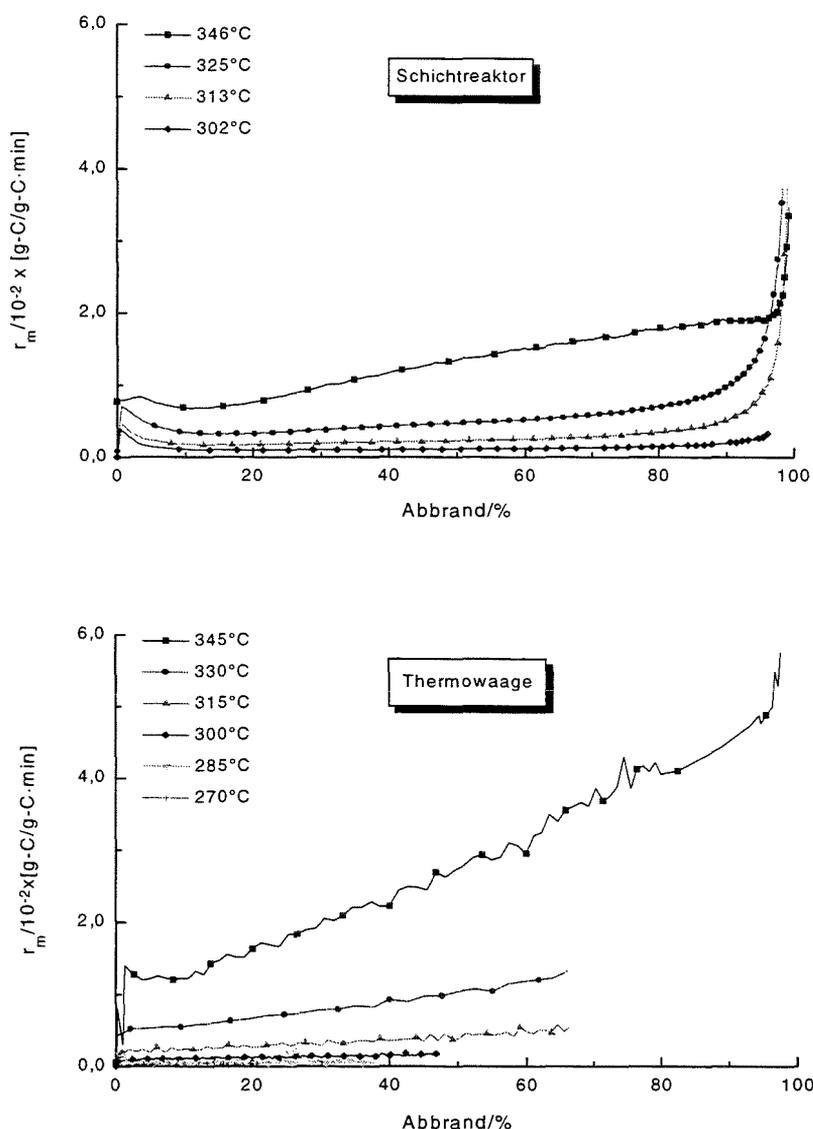


Abb. 5.49 r_m gegen Abbrand von Elektronikschrottkoks in 0,1 MPa O_2

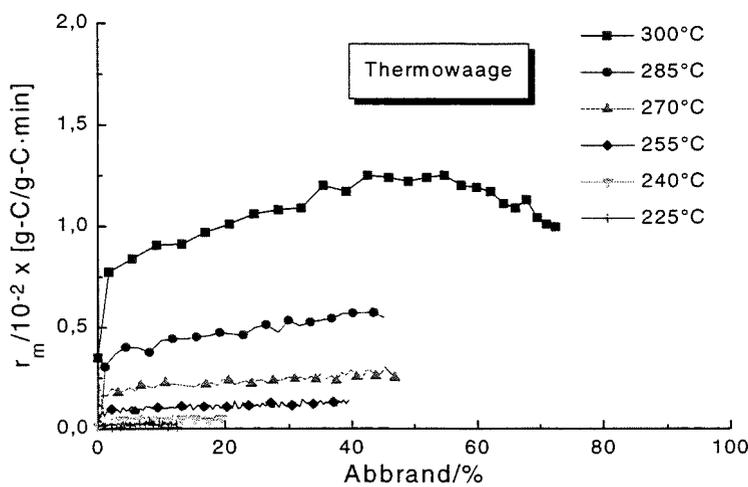
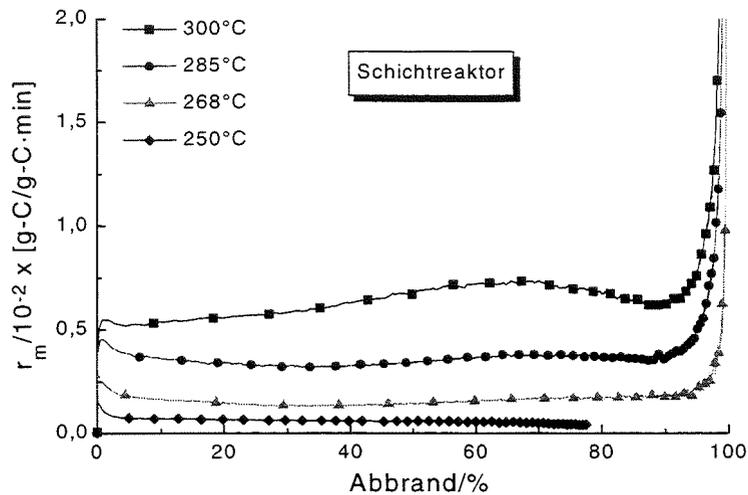


Abb. 5.50 r_m gegen Abbrand von Müllkoks in 0,1 MPa O_2

Die Ermittlung der oberflächenbezogenen Reaktionsraten r_s für Elektronikschrottkoks und Müllkoks, in Abb. 5.51 und 5.52, erfolgte wie schon beschrieben über die Beziehung $r_s = r_m(X) \cdot A(X)^{-1}$.

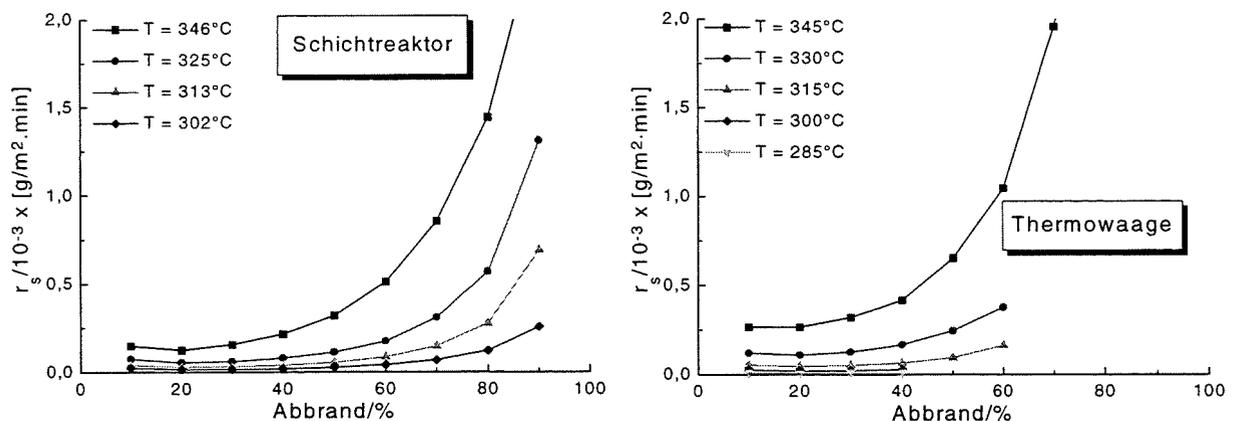


Abb. 5.51 r_s vs. Konversionsgrad für die Verbrennung von Elektronikschrottkoks in 0,1 MPa O_2

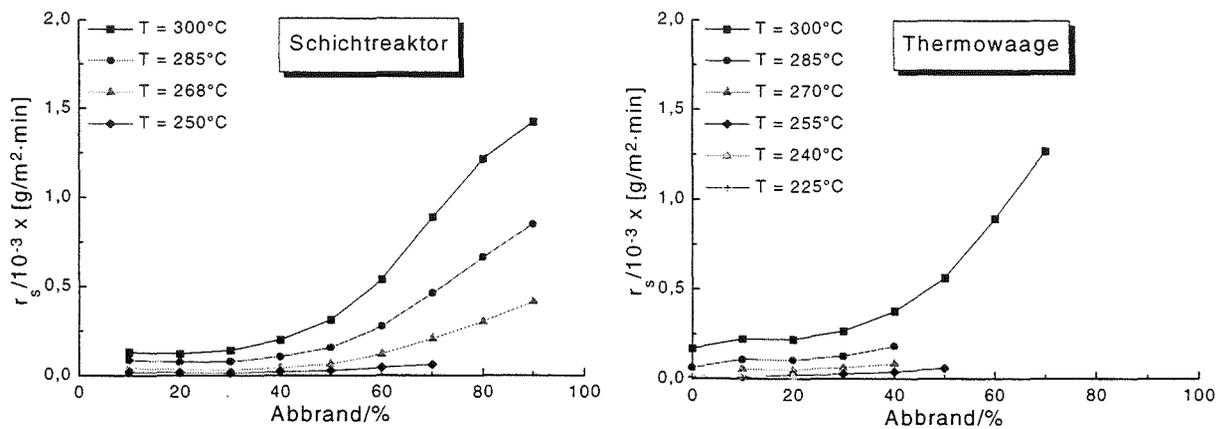


Abb. 5.52 r_s vs. Konversionsgrad für die Verbrennung von Müllkoks in 0,1 MPa O_2

Hier zeigen die oberflächenbezogenen Geschwindigkeiten keineswegs ein konstantes Verhalten als Funktion des Abbrands. In beiden Fällen nehmen die r_s ständig stark zu. Bei höheren Konversionsgraden (> 40%) zeigten sowohl Elektronikschrottkoks als auch Müllkoks eine steigende Reaktivität, aber eine geringere spezifische Oberfläche, so daß die r_s bei solchen Konversionsgraden bis 10-fach größer werden. In diesen Fällen spielen nicht nur ihre hohen Aschegehalte eine Rolle (57% bzw. 71% bei 0% Abbrand), die eine starke katalytische Wirkung auf die Reaktion ausüben könnten, sondern auch strukturelle Effekte verursacht durch die Anwesenheit von sehr hohen Inertmaterialgehalten.

Beobachtet man nun den Verlauf der massenbezogenen Geschwindigkeiten von Graphit und Ruß bei der Boudouard-Reaktion gegen Abbrand, sehen die Kurven in gewissen Grenzen ähnlich wie die der Verbrennung (Abb. 5.41 und Abb. 5.42) aus. Eine Normierung dieser Reaktionsgeschwindigkeiten (ohne Abhängigkeit des Umsatzes) könnte mit den gemessenen Oberflächen bei den obigen Versuchen durchgeführt werden, da die Entwicklung der spezifischen Oberfläche während der Reaktion, solange sie im chemischen Regime abläuft, unabhängig vom reagierenden Gas und der Temperatur sein sollte. Weil die oberflächenbezogenen Verbrennungsgeschwindigkeiten für Graphit und Ruß aber kein deutlich konstantes Verhalten als Funktion des Abbrands zeigten, ist zu erwarten, daß für die Boudouard-Reaktion auch eine gewisse Abhängigkeit vom Umsatz besteht.

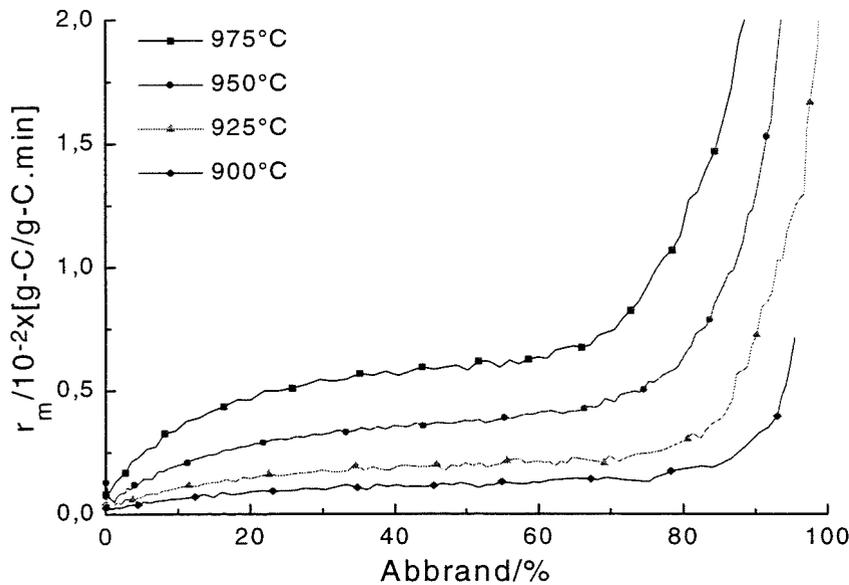
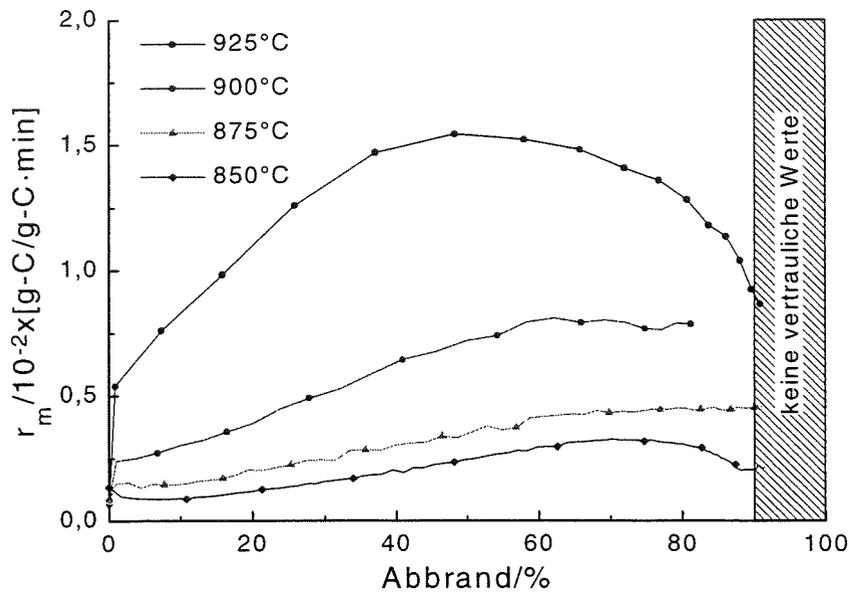


Abb. 5.53 Vergasung in 0,1 MPa CO₂ gemessen mit der Thermowaage

Das bedeutet, daß die Verwendung der Gesamtoberfläche TSA als normierender Faktor **für die Bestimmung der oberflächenbezogenen Geschwindigkeiten r_s** nicht immer richtig ist. Hier sind zwei potentielle Fehler zu berücksichtigen. Für eine absolute Bestimmung der Oberflächenreaktivität wurde einerseits TSA mit anderen Gasen als den reagierenden Gasen gemessen und -noch wichtiger- bei anderen Temperaturen als der tatsächlichen Reaktionstemperatur. Zudem berücksichtigt die TSA nicht die chemische Heterogenität der Oberfläche und damit die wichtigen aktiven Zentren.

5.4.3 Reaktionsgeschwindigkeit vs. Aktive Oberfläche (ASA)

Diese Messungen werden nur kurz behandelt, da die ASA-Messung nur schlecht reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Die TPD-Methode (Temperatur programmierte Desorption) ist pro-

blematisch, weil Oberflächenkomplexe mit unterschiedlicher Stabilität vorhanden sind, wobei die einen bei Reaktionstemperatur desorbieren, die anderen nur bei erhöhter Temperatur.

Sowohl für Graphit als auch Ruß wurden Desorptionskurven nach der TPD-Methode bei 0%, 20%, 40%, 60% und 80% Abbrand aufgenommen. Für Elektronikschrottkoks und Müllkoks nur bis 40% Abbrand. Zweifelhaft in diesen Messungen waren vor allem die zu großen Mengen an desorbierten CO und CO₂, die eine unrealistische große „aktive Oberfläche“ lieferte (bis 470 m²/g für Graphit bei einem Abbrand von 65% und bis 1300 m²/g für Ruß bei 80% Abbrand). Bei den Koksen aus der Abfallpyrolyse wurde eine sehr große Menge an CO und CO₂ freigesetzt, die bis zu 20% des ursprünglichen C-Gehalts der Proben entsprach. Dies kann in der inerten Atmosphäre auf eine Oxidation des Kohlenstoffs durch die übermäßig vorhandenen Metalloxide zurückgeführt werden.

Exemplarisch werden in Abb. 5.54 bis 5.57 die gemessenen TPD-Kurven für Graphit und Elektronikschrottkoks bei 0% und 20% Umsatz gezeigt.

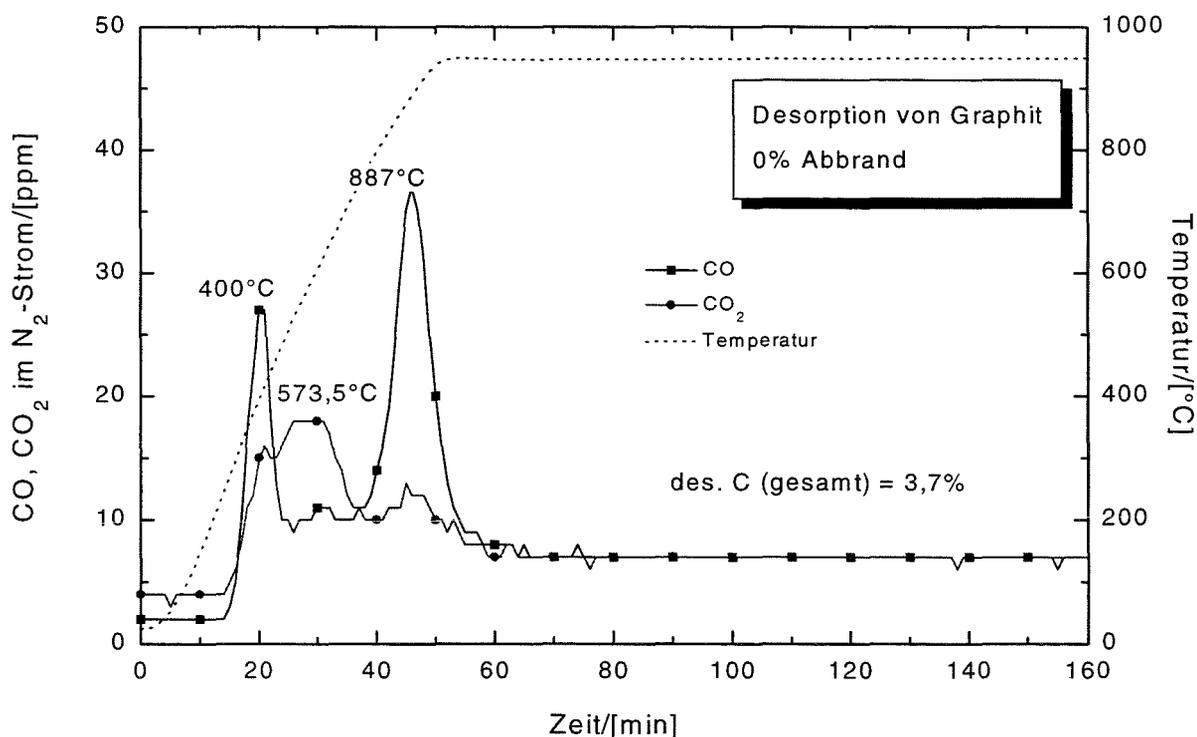


Abb. 5.54 TPD-Kurve für Graphit (0% Abbrand)

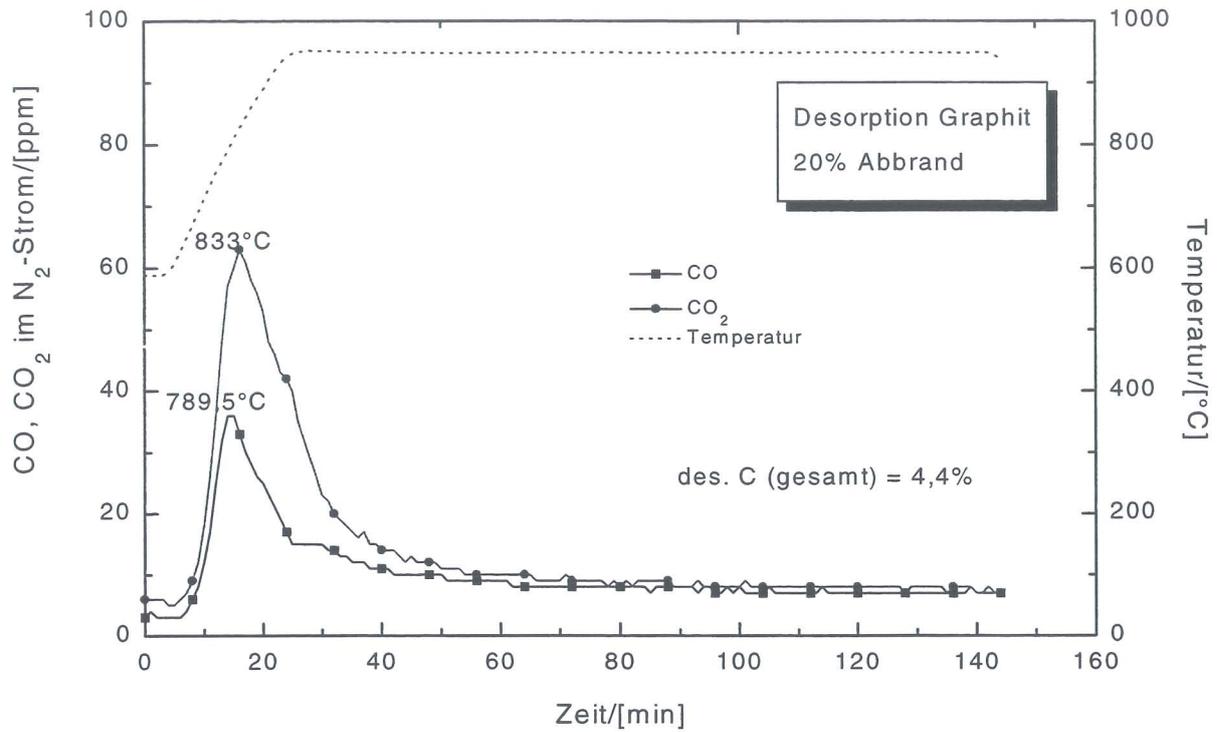


Abb. 5.55 TPD-Kurve für Graphit vorverbrannt bis 20% Umsatz

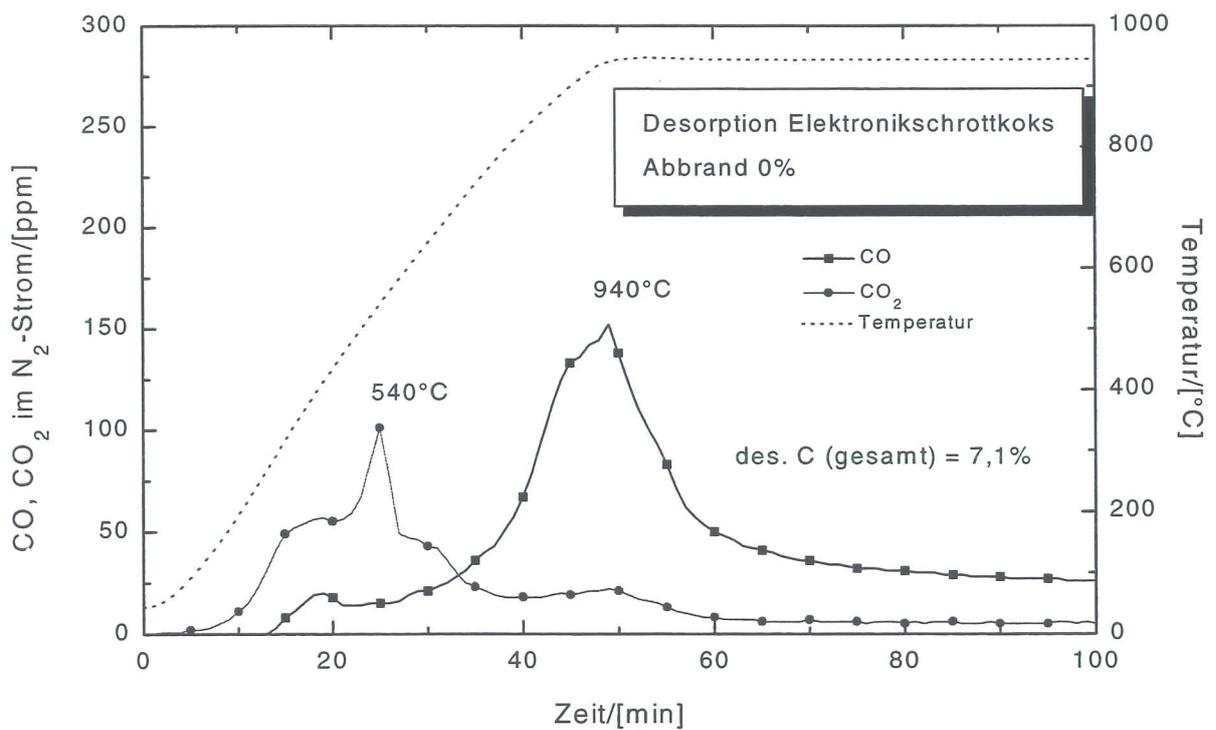


Abb. 5.56 TPD-Kurve für Elektronischrottkoks (0% Abbrand)

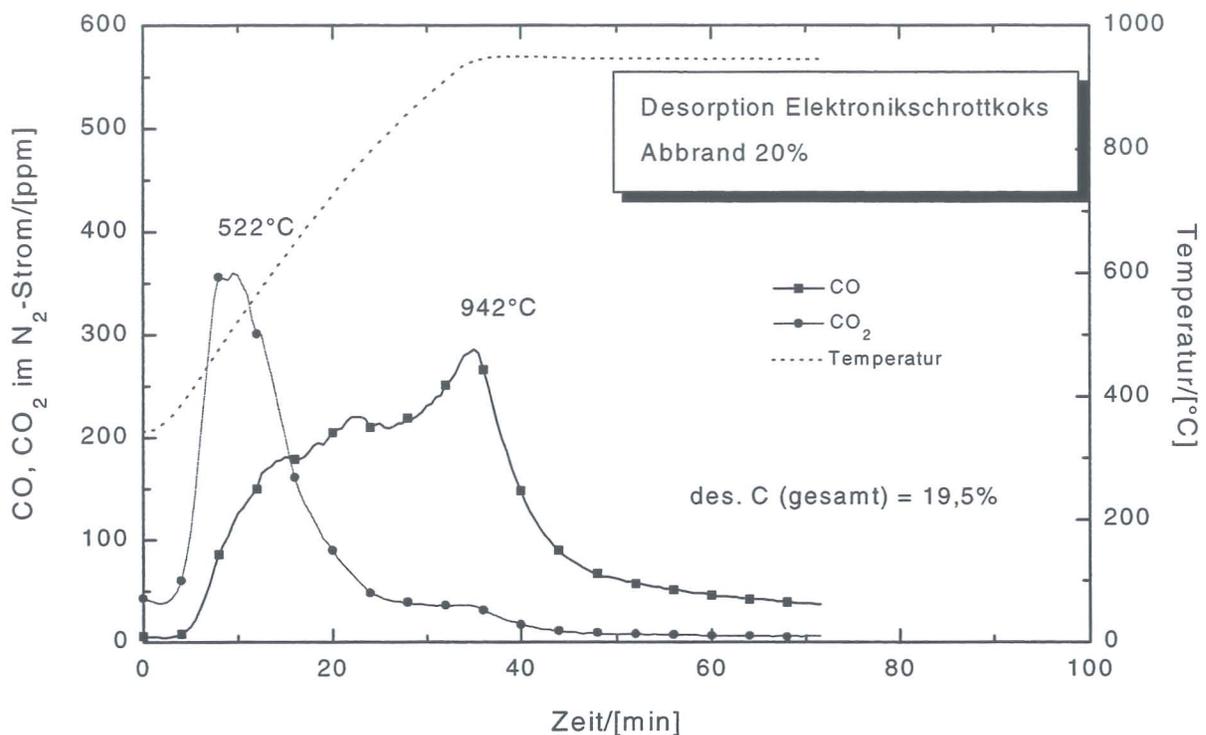


Abb. 5.57 TPD-Kurve für Elektronikschrottkoks vorverbrannt bis 20% Abbrand

5.4.4 Reaktionsgeschwindigkeit vs. Reaktive Oberfläche (RSA)

Da keine gute Korrelation zwischen Gesamtoberfläche (TSA) und Reaktivität für die berechneten r_s der untersuchten Kohlenstoffe gefunden wurde, wurde die Reaktivität auch auf die reaktive Oberfläche (RSA) bezogen bestimmt. Zur RSA-Bestimmung wurden Transienten-Messungen verwendet.

Diese Methode ist eine weitere Alternative zur Bestimmung von oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten. Es handelt sich dabei um eine direkte Bestimmung der gesamten Oberflächenkonzentration an aktiven Zentren (C_T) bei gleichzeitiger Messung der massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit. Dafür werden lediglich die Oberflächenkomplexe (reaktive Oberfläche), die bei Reaktionstemperatur gebildet sind und als Produkt in CO oder CO₂ reagieren, anschließend durch Umschaltung des reagierenden Gases in einer inerten Atmosphäre (Einfrieren der Reaktion) bei der gleichen Temperatur weiter desorbiert.

In dieser Arbeit wurde zunächst Graphit bei 600°C und Ruß bei 523°C in einer Atmosphäre 0,1 MPa O₂ umgesetzt und dann direkt danach desorbiert. Die so erhaltenen Kurven für die reaktive Oberfläche (RSA), massenbezogene Geschwindigkeit (r_m) und oberflächenbezogene Geschwindigkeit (r_s) sind in Abb. 5.58 und 5.59 zusammengestellt.

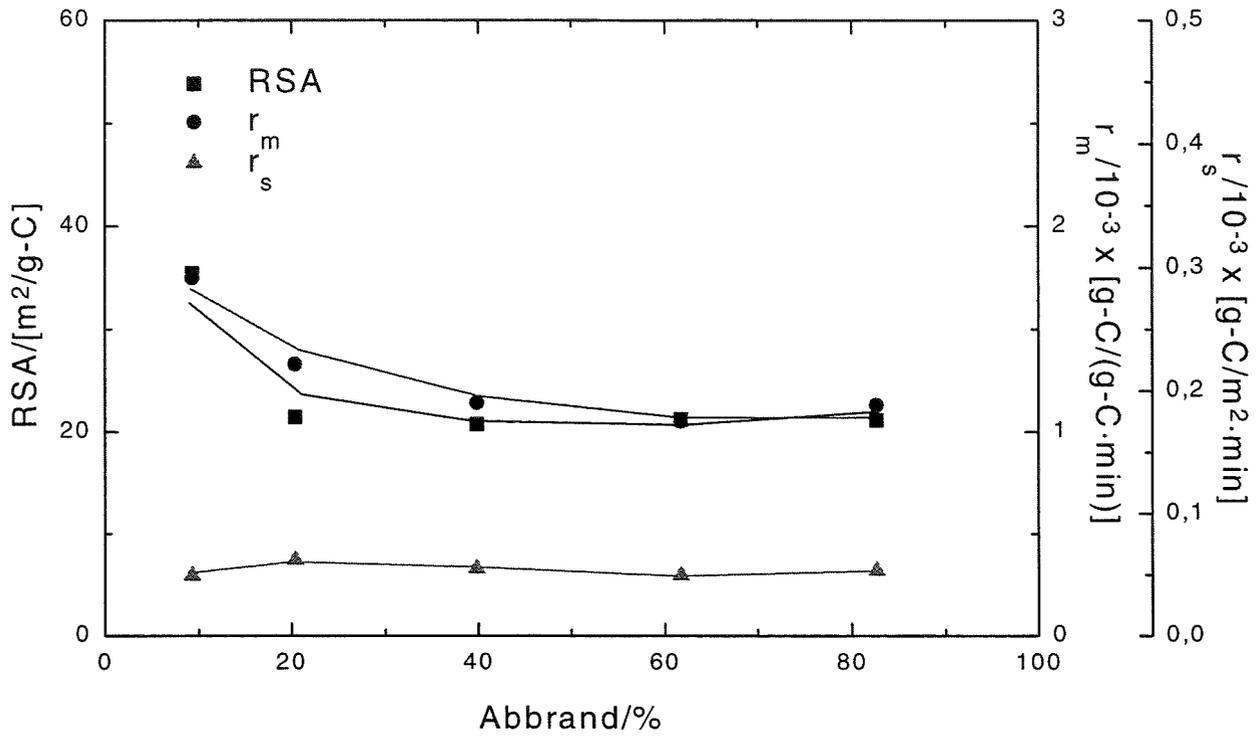


Abb. 5.58 Verbrennung von Graphit in 0,1 MPa O₂ bei 600°C

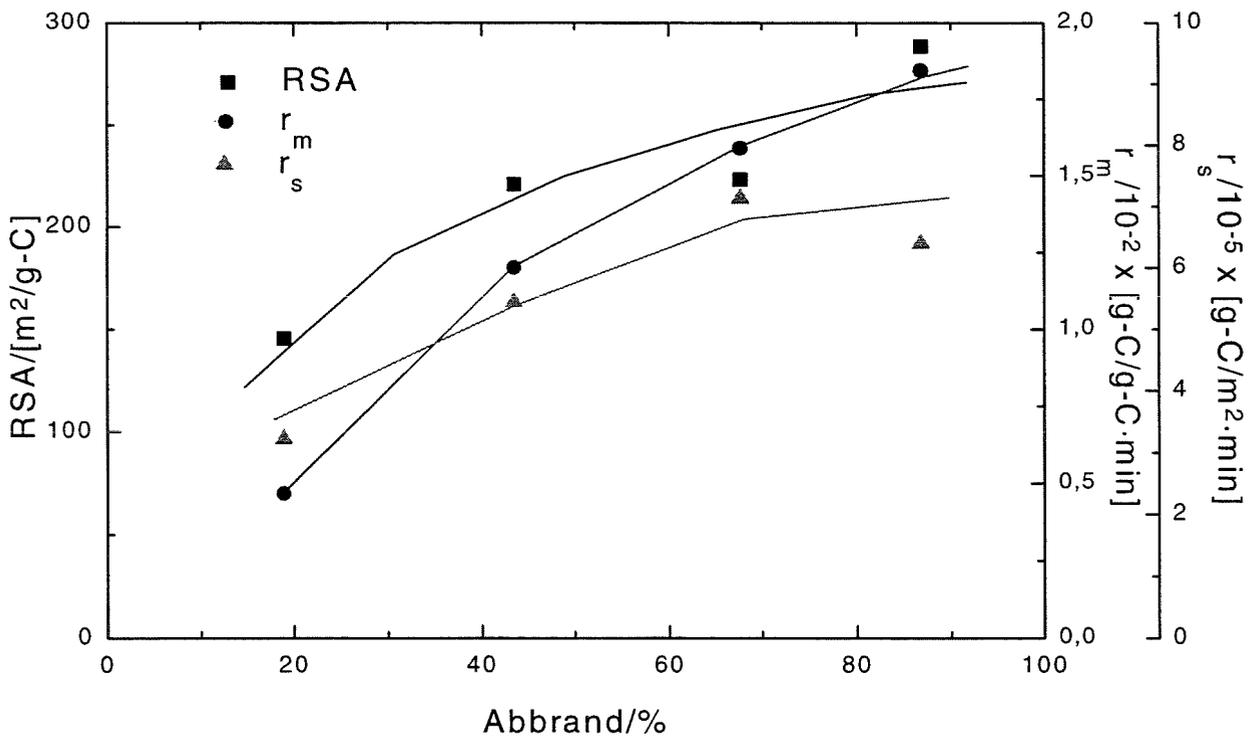


Abb. 5.59 Verbrennung von Ruß in 0,1 MPa bei 523°C

Im Fall der aufgenommenen Kurve bei 600°C für Graphit sind die ermittelten RSA-Werte größer als die ermittelten TSA-Werte, ca. 20 m²/g bis zu 35 m²/g im Bereich 10-80% Abbrand. Dieses Problem -RSA größer als TSA- wurde bei höheren Temperaturen und vor allem bei Graphit, der eine relativ kleine Gesamtoberfläche hat, beobachtet. Das Auftreten der Desorption von CO und CO₂ wegen Verunreinigungen in der Reaktionsanordnung unabhängig von der Probe wurde vermutet. Deswegen wurde eine zweite Versuchsreihe sowohl für Graphit als auch für Ruß bei den niedrigsten untersuchten Temperaturen der Reaktivitätsmessungen (545°C bzw. 450°C) mit einer größeren Probenmenge, ca. 100 mg, durchgeführt. Auf diese Weise sollte das unter Umständen unerwünschterweise durch die Reaktionsanordnung bedingte CO und CO₂-Bildung geringer gegenüber der desorbierten Menge an CO und CO₂ der Probe sein. Abb. 5.60 und 5.61 zeigen die Ergebnisse dieser Versuche.

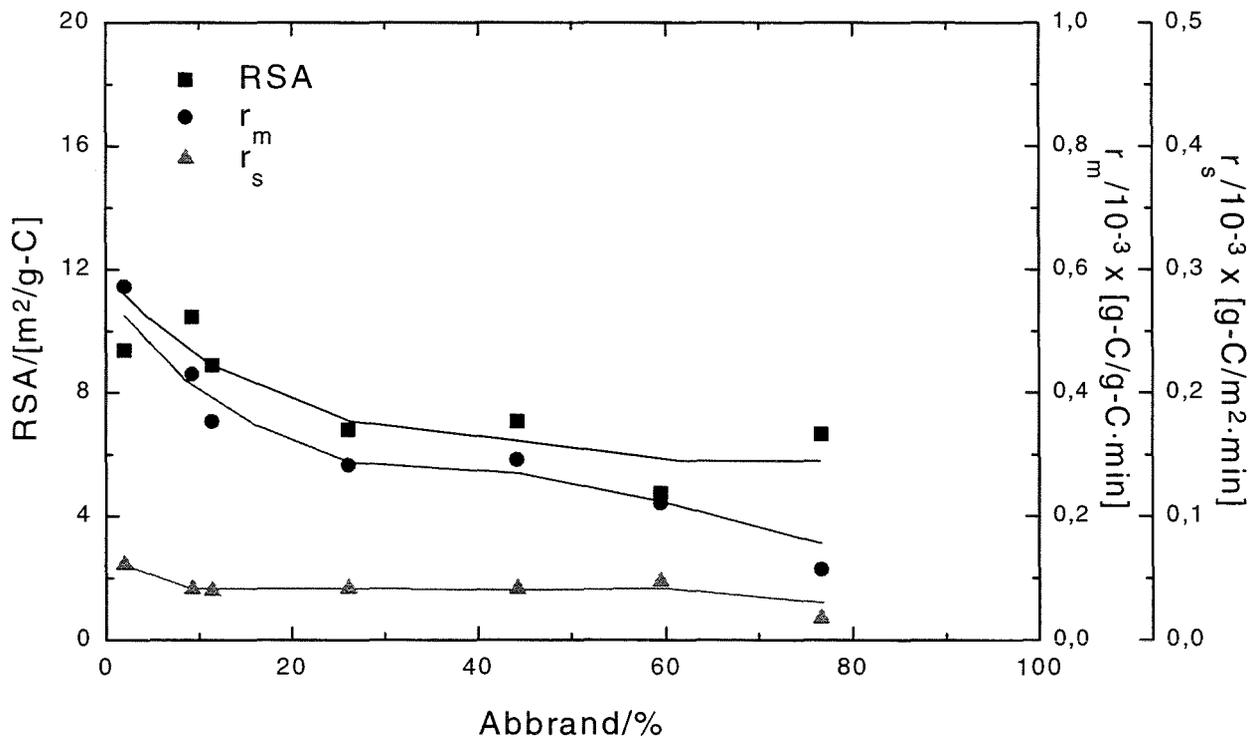


Abb. 5.60 Verbrennung von Graphit in 0,1 MPa O₂ bei 545°C

Die Ergebnisse für Graphit zeigen, daß die oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit ein konstantes Verhalten während des Verlaufs der Verbrennung aufweisen, d.h. daß die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von dem Umsatz ist. Die r_s bei 545°C hat einen fast identischen Verlauf wie die r_s berechnet aus der Gesamtoberfläche (s. Abb. 5.43), weil die ermittelte RSA, ausser ihrem ähnlichen Verlauf vs. Abbrand (Tendenz abzunehmen) auch sehr ähnliche Werte wie die TSA aufweist (von 10 m²/g bis zu 6 m²/g für die höheren Umsätzen).

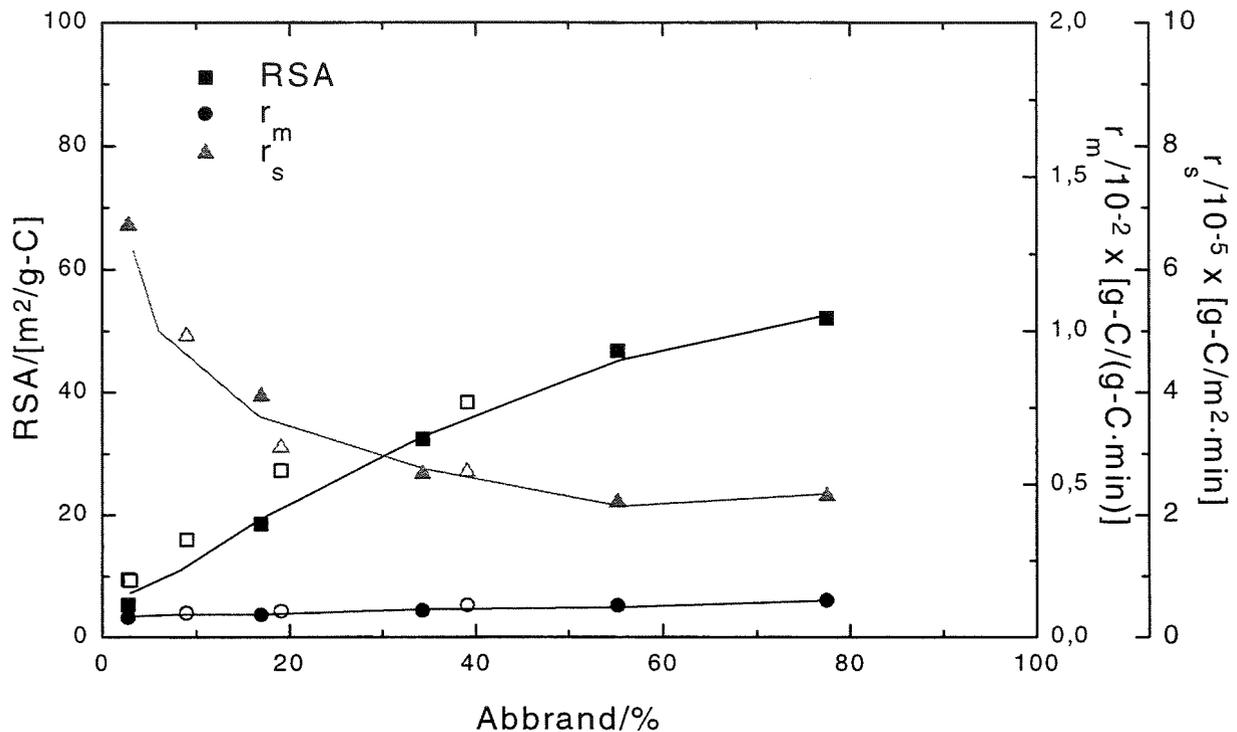


Abb. 5.61 Verbrennung von Ruß in 0,1 MPa bei 445°C

Die oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten für Ruß zeigen ein weniger konstantes Verhalten mit dem Abbrand, wobei vor allem bei 450°C die r_s in [g-C/m²·min] von $6,7 \cdot 10^{-5}$ auf $2,3 \cdot 10^{-5}$ zwischen 3 bis 78% Umsatz sinkt, d.h. r_s nimmt um einen Faktor 3 ab. Für 525°C zeigt r_s eine leichte Tendenz zuzunehmen, wobei r_s sich nur um einen Faktor 2 erhöht: von $3,2 \cdot 10^{-5}$ auf $6,4 \cdot 10^{-5}$ [g-C/m²·min] zwischen 19 bis 87% Umsatz. Lizzio et al. zeigen in ihrer Untersuchung über die Korrelation zwischen r_m und RSA für verschiedene Kokse, umgesetzt in CO₂, einen zufriedenstellenden Variationsfaktor der r_s von 1,2 im Bereich 10-85% Umsatz [Lizzio et al. 90]. Die mit Graphit erhaltenen Ergebnisse für r_s zeigen sogar einen Variationsfaktor kleiner als 1,2 für einen Konversionsbereich zwischen 10-70%. Damit sind die in dieser Arbeit ermittelten Werte für r_s für die verschiedenen Kohlenstoffproben sehr akzeptabel.

Zuletzt werden die oberflächenbezogenen Verbrennungsgeschwindigkeiten aus dieser Arbeit mit den r_s -Werten (in g-C/cm²·s) aus dem Arrhenius-Diagramm von Mulcahy und Smith, das eine Übersicht von einzelnen Meßpunkten an sehr unterschiedlichen C-haltigen Feststoffen darstellt, in Abb. 5.62 verglichen [Mulcahy et al. 70]. Es umfaßt eine Vielzahl von Einzelversuchsergebnissen von verschiedenen Autoren. In dem dort betrachteten Temperaturbereich zwischen 300 und 2000°C variieren die Verbrennungsgeschwindigkeiten

um mehr als 10 Zehnerpotenzen. Insgesamt lassen sie sich um eine Gerade, die folgende Gleichung genügt, anordnen:

$$R_i \text{ (g/cm}^2\cdot\text{s)} = 305 \cdot \exp\left(\frac{-43000}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl.5.5})$$

Nicht zu übersehen bei dieser Zusammenstellung ist jedoch die sehr große Streuung der Meßwerte, insbesondere angesichts des logarithmischen Maßstabes. Die oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten im Diagramm von Mulcahy und Smith wurden jeweils auf einen Sauerstoffpartialdruck von 0,021 MPa (Luft) normiert, wobei die Reaktionsordnung zwischen 0,3 und 1 lag.

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte für die verwendeten reinen Stoffe (Transparenz) liegen alle unterhalb der Gerade für die allgemeine Aktivierungsenergie der Kohlenstoffverbrennung nach Mulcahy et al., wobei sie sehr gut mit den bei Mulcahy et al. gezeigten Meßpunkten in dem hier verwendeten Temperaturbereich übereinstimmen. Sowohl die mit der Gesamtoberfläche oder TSA berechneten oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten (gemessen mit der Thermowaage = schwarze Symbole; gemessen mit dem Schichtreaktor = Symbole mit Kreuz) als auch die mit der reaktiven Oberfläche oder RSA berechneten (offene Symbole) liegen in dem selben Bereich, wobei die gemessene oberflächenbezogene Reaktionsrate für Ruß bei 445°C genau auf der Gerade liegt. Werden die oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten aus der TSA-Messungen mit den CO₂-BET-Werten und nicht mit den N₂-BET-Werten berechnet, sind die oberflächenbezogenen Geschwindigkeiten noch um einen Faktor 4 bis 5 (für Graphit bzw. Ruß) größer und die r_s näher an der Gerade. Die erhaltene RSA für Graphit und Ruß, sowohl für die höheren Temperaturen als auch für die tieferen, sind aber in jedem Fall größer als die CO₂-BET-Oberflächen. Dies ist jedoch physikalisch nicht möglich, da die Gesamtoberfläche (= reaktive Oberfläche + unreaktive Oberfläche) immer größer als die reaktive Oberfläche sein muß, so daß nach diesem Kriterium die Anwendung der N₂-BET-Oberflächen als geeigneter gilt.

Sämtliche gemessene Werte für die Kokse der Abfallpyrolyse liegen dagegen oberhalb der gemittelten Gerade von Mulcahy et al., was sicherlich auf eine erhöhte Reaktivität dieser Kokse durch die hohen Gehalte an metallischen „Verunreinigungen“ zurückzuführen ist. Die hohe Reaktivität dieser Abfallkokse läßt sich aber nicht nur durch die Anwesenheit von anorganischen Bestandteilen erklären, da, wie hier beobachtet wurde, die katalytische Wirkung bei einer bestimmten Konzentration (Monobelegung der Oberfläche) eine Sättigung erreicht. Weitere Untersuchungen sind in diesem Sinne denkbar, um die Faktoren, die diese hohe Reaktivität verursachen, zu identifizieren. Eine genauere Kenntniss über die katalytische Aktivität der Metalle bei der Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen ist zudem erwünscht. Die kinetischen Werte der Abfallkokse wurden allerdings an der unteren Grenze der

Temperaturskala des Diagramms von Mulcahy et al. erfaßt, wo kaum andere Vergleichswerte in diesem Bereich vorhanden sind, die eine direkte Gegenüberstellung ermöglichen. Die gezeigte breite Streuung der zusammengetragenen Meßpunkte bei anderen Temperaturen läßt aber vermuten, daß die Abfallkokse auch zu diesem allgemeinen Reaktivitätsbild für C-haltige Feststoffe passen, wenn die korrekten Faktoren, die ihre Reaktivität beeinflussen, bekannt wären. Kinetische Parameter solcher Art von Materialien, die normalerweise bei der herkömmlichen Müllverbrennung vorhanden sind, können dann aus der in der hier entwickelten Arbeitsmethode gut und zuverlässig hergeleitet werden.

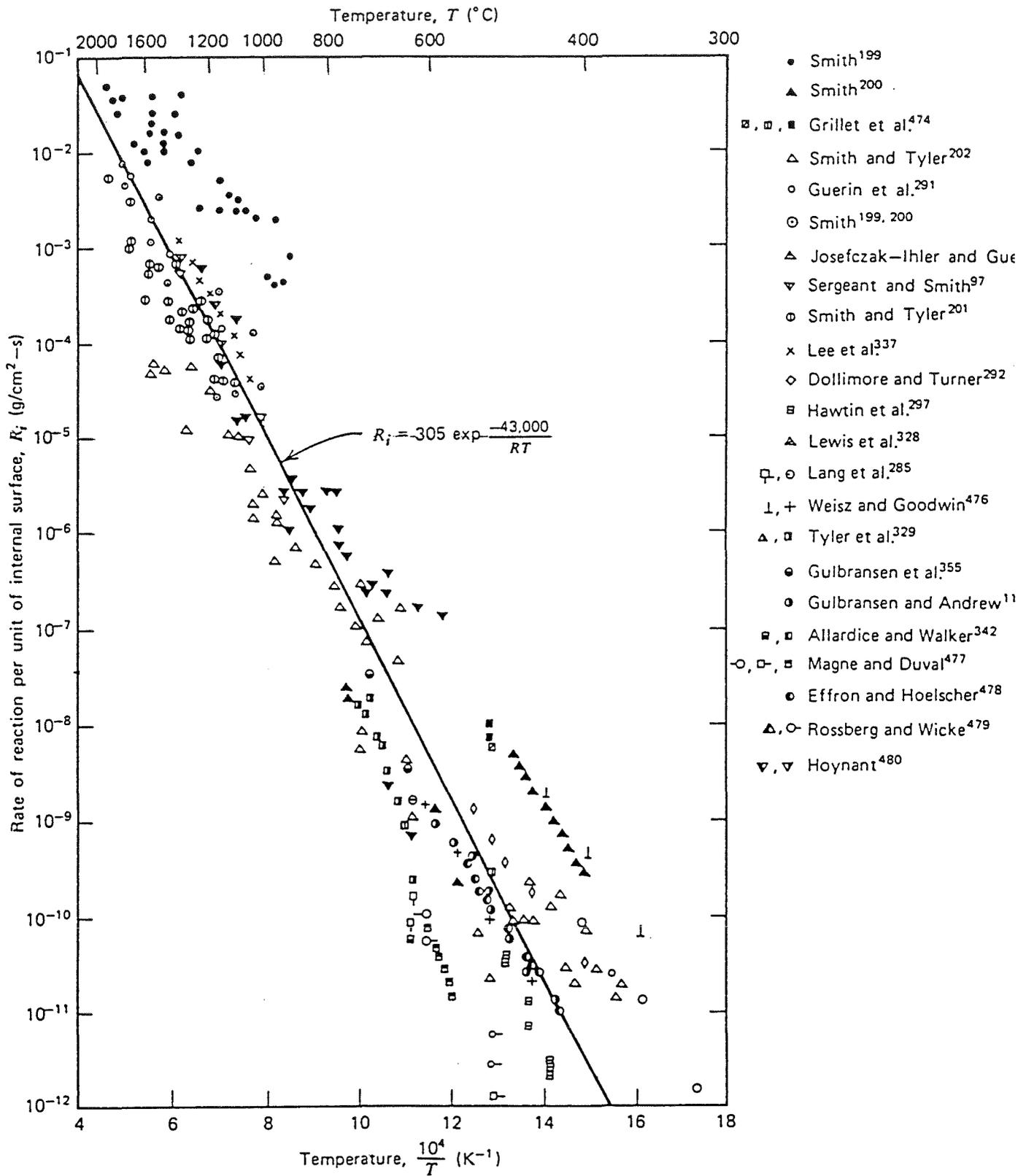
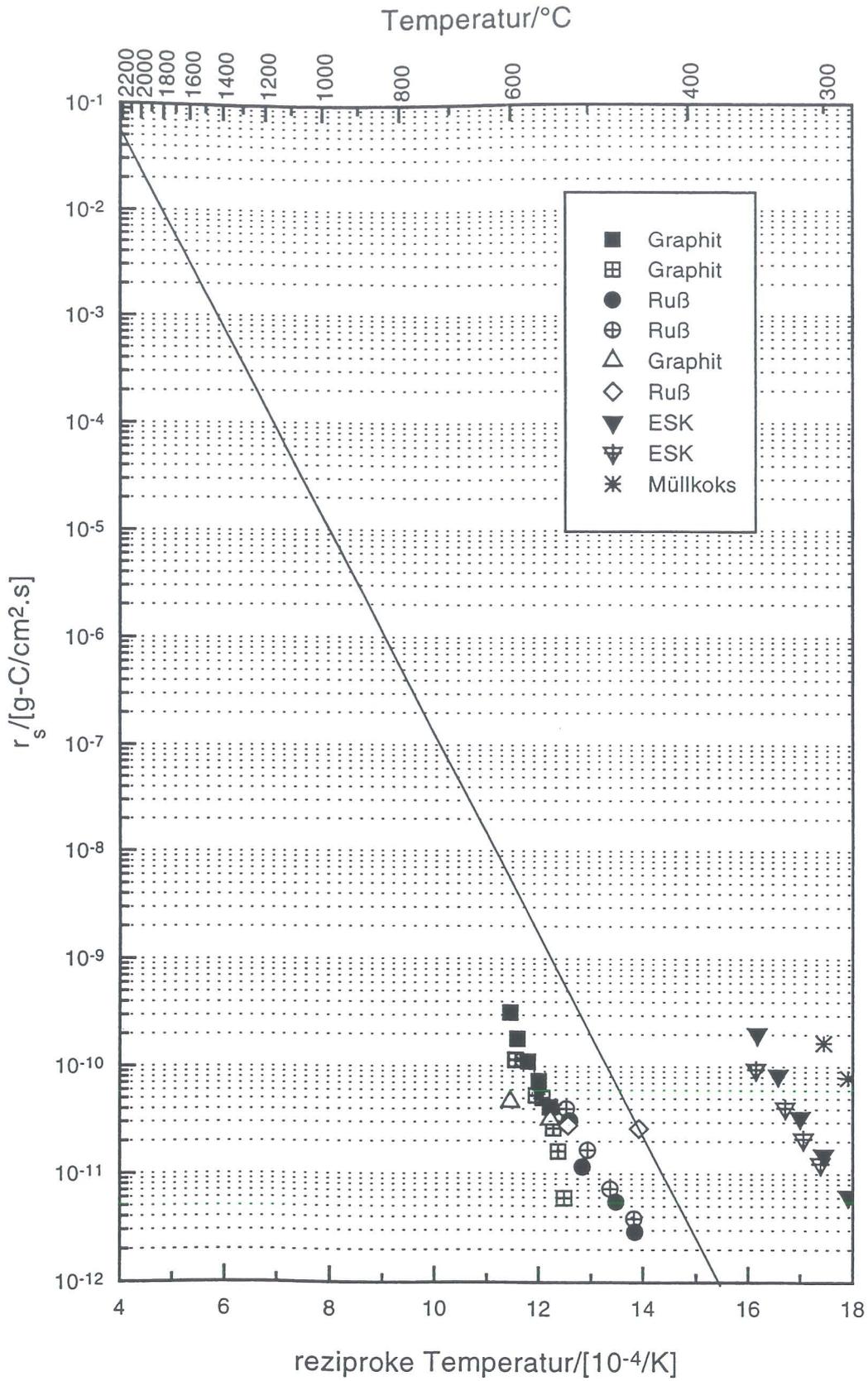


Abb. 5.62 Oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedenen C-Materialien in Luft gegen reziproke Temperatur [Mulcahy et al. 70]



6 Literatur

- [Adams et al. 89] Adams, K.E., Glasson, D.R., Jayaweera, S.A., *Development of Porosity during the Combustion of Coals and Cokes*, Carbon, 27, 1, 95, **1989**
- [Amariglio et al. 66] Amariglio, H., Duval, X., *Etude de la Combustion catalytique du Graphite*, Carbon, 4, 323, **1966**
- [Asami et al. 96] Asami, K., Sears, P., Furimsky, E., Ohtsuka, Y., *Gasification of brown coal and char with carbon dioxide in the presence of finely dispersed iron catalysts*, Fuel Processing Technology, 47, 139, **1996**
- [Baerns et al. 92] Baerns, M., Hoffmann, H., Renken, A., *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, New York, **1992**
- [Baker et al. 72] Baker, R.T., Harris, P.S., *Controlled Atmosphere Electron Microscopy*, J. Phys. E, 5, 793, **1972**
- [Baker et al. 73] Baker, R.T., Harris, P.S., *Controlled Atmosphere Electron Microscopy Studies of Graphite Gasification - I. the Catalytic Influence of Zinc*, Carbon, 11, 25, **1973**
- [Baker et al. 81] Baker, R.T., Chludzinski, J.J., *Catalytic Gasification of Graphite by Chromium and Copper in Oxygen, Steam and Hydrogen*, Carbon, 19, 75, **1981**
- [Baker et al. 84] Baker, R., Chludzinski, J., Sherwood, R.D., *A comparison of the Catalytic influence of Nickel, Iron and Nickel-Iron on the Gasification of Graphite in various gaseous environments*, Carbon, 23, 245, **1984**
- [Baker et al. 85] Baker, R.T., Chludzinski, Jr., J., *Catalytic Gasification of Graphite by Calcium and Nickel-Calcium*, Carbon, 23, 635, **1985**
- [Bansal et al. 70] Bansal, R.C., Vastola, F.J., Walker, P.L. Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, 32, 187, **1970**
- [Bhatia et al. 80] Bhatia, S.K., Perlmutter, D.D., *A Random Pore Model for fluid-solid Reactions: I. Isothermal, kinetic Control*, AIChE Journal, 26, 379, **1980**
- [Boehm et al. 70] Boehm, H.P., Voll, M., *Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff - I. Adsorption von Säuren*, Carbon, 8, 227, **1970**

- [Boehm et al. 74] Boehm, H.P., Bewer, G., *The role of Surface Oxides in the Gasification of Carbon and the Thermal Stability of Functional Groups*, London International Conference on Carbon and Graphite 4, London, 1976, 344, **1974**
- [Bonnefoy et al. 94] Bonnefoy, F., Gilot, P., Stanmore, R., Prado, G., *A comparative study of carbon black and diesel soot reactivity in the temperature range 500-600°C - Effect of additives*, Carbon, 32, 1333, **1994**
- [Brunauer et al. 38] Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, **1938**
- [D'Amore et al. 93] D'Amore, M., di Maio, F.P., Lignola, P.G., Masi, S., *Char Particle Combustion in the kinetic Regime*, Comb. Sci. Technol, 89, 71, **1993**
- [Ergun et al. 56] Ergun, S., *Kinetics of Reaction of Carbon Dioxide with Carbon*, J. Phys. Chem., 60, 480, **1956**
- [Essenhigh, R. 81] Essenhigh, R., *Fundamentals of Coal Gasification*, Chemistry of Coal Utilization, M.Elliot Ed., Wiley-Interscience Publication, Kap. 19, **1981**
- [Gadsby et al. 48] Gadsby, J., Long, F.J., Sleightholm, P., Sykes, K.W., *The Mechanism of the Carbon Dioxide-Carbon Reaction*, Proc. R. Soc. London, A103, 357, **1948**
- [Gavalas, G. 80] Gavalas, G., *A Random Capillary Model with application to Char Gasification at chemically controlled Rates*, AIChE Journal, 26, 577, **1980**
- [Hall et al. 90] Hall, P.J, Calo, J.M., *The prediction/correlation of Char Reactivity from Distributions of Desorption Activation Energies*, ACS Preprints, Div. Fuel Chem., 35 (3), 598, **1990**
- [Hemminger et al. 89] Hemminger, W.F., Cammenga, H.K., *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, **1989**
- [Henschke et al. 94] Henschke, B., Schubert, H., Blöcker, J., Atamny, F., Schlögl, R., *Mechanistic aspects of the Reaction between Carbon and Oxygen*, Thermochemica Acta, 234, 53, **1994**
- [Holstein et al. 82] Holstein, W.L., Boudart, M., *Uncatalyzed and Platinum-Catalyzed Gasification of Carbon by Water and Carbon Dioxide*, J. Catalysis, 75, 337, **1982**

- [Hüttinger et al. 90] Hüttinger, K., Nill, J., *A Method for the Determination of Active Sites and true Activation Energies in Carbon Gasification: (II) Experimental Results*, Carbon, 28, 457, **1990**
- [Hüttinger, K. 90] Hüttinger, K., *A Method for the Determination of Active Sites and true Activation Energies in Carbon Gasification: (I) Theoretical Treatment*, Carbon, 28, 453, **1990**
- [Jiang et al. 89] Jiang, H., Radovic, L.R., *Transient kinetic studies of char gasification in Carbon Dioxide*, ACS Preprints, Div. Fuel Chem., 34, 79, **1989**
- [Jüntgen et al. 81] Jüntgen, H., van Heek, K.H., *Kohlevergasung, Grundlagen und technische Anwendung*, Verlag Karl Thiemig, München, Kap. 1-4, **1981**
- [Kantorovich et al. 94] Kantorovich, I., Bar-Ziv, E., *Processes in Highly Porous Chars under Kinetically Controlled Conditions: I. Evolution of the Porous Structure*, Combustion and Flame, 97, 61, **1994**
- [Kelemen et al. 85] Kelemen, S., Freund, H., *O₂ Oxidation studies of the edge surface of Graphite*, Carbon, 23, 619, **1985**
- [Koenig et al. 85] Koenig, P.C., Squires, R.G., Laurendeau, N.M., *Evidence for Two-Site Model of Char Gasification by Carbon Dioxide*, Carbon, 23, 531, **1985**
- [Koenig et al. 86] Koenig, P.C., Squires, R.G., Laurendeau, N.M., *Char Gasification by Carbon Dioxide, Further Evidence for a two-site Model*, Fuel, 65, 412, **1986**
- [KrW-/AbfG. 94] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen, KrW-/AbfG. vom 27. Sept. **1994**, BGBl. I, 2705
- [Laine et al. 63] Laine, N.R., Vastola, F.J., Walker Jr., P.L., *The Importance of Active Surface Area in the Carbon-Oxygen Reaction*, J. Phys. Chem., 67, 2030, **1963**
- [Laurendeau, N. 78] Laurendeau, N.M., *Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion*, Prog. Energy Combust. Sci., 4, 221, **1978**
- [Li et al. 97] Li, W., Wanzl, W., Pilarczyk, E., Leonhardt, P., *Relationship between combustion properties and formation of volatile matter of coal and biomass*, 9th International Conference on Coal Science, Essen 967, **1997**

- [Lindner, S. 96] Lindner, S., *Reaktionskinetische Untersuchungen zur CO₂-Vergasung von Müllkoks, Elektronenschrottkoks und Ruß*, Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, **1996**
- [Lizzio et al. 88] Lizzio, A.A., Piotrowsky, A., Radovic, L.R., *Effect of Oxygen chemisorption on char Gasification reactivity profiles obtained by thermogravimetric analysis*, Fuel, 67, 1691, **1988**
- [Lizzio et al. 90] Lizzio, A., Jiang, H., Radovic, L., *On the kinetics of Carbon (Char) Gasification: Reconciling Models with Experiments*, Carbon, 28, 7, **1990**
- [Mahajan et al. 78] Mahajan, O., Youssef, A., Walker, P.L., *Surface-treated Activated Carbon for removal Ammonia from water*, Separation Science and Technology, 13, 487, **1978**
- [Marsh et al. 87] Marsh, H., Murdie, N., Edwards, I., Boehm, H., *Interactions of Carbon, Cokes, and Graphites with Potassium and Sodium*, Chem. Phys. Carbon, 20, 213, **1987**
- [McKee et al. 75] McKee, D.W., Chatterji, D., *The Catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in Graphite oxidation reactions*, Carbon, 13, 381, **1975**
- [McKee, D. 70i] McKee, D.W., *The Copper-catalyzed Oxidation of Graphite*, Carbon, 8, 131, **1970**
- [McKee, D. 70ii] McKee, D.W., *Metal oxides as catalysts for the oxidation of Graphite*, Carbon, 8, 623, **1970**
- [McKee, D. 81] McKee, D.W., *The catalyzed Gaification Reactions of Carbon*, Chem. Phys. Carbon, 16, 1, **1981**
- [Morawski et al. 94] Morawski, A., Kalucki, K., Nakashima, M., Inagaki, M., *Modified Carbonization of polyacrylonitrile by incorporation of FeCl₂ and Fe(NO₃)₃ - Pore structure*, Carbon, 32, 1457, **1994**
- [Moulijn et al. 95] Moulijn, J., Kaptjein, F., *Towards a Unified Theory of Reactions with Oxygen-Containing Molecules*, Carbon, 33, 1155, **1995**
- [Mulcahy et al. 70] Mulcahy, M.F., Smith, I.W., *The Kinetics of combustion of pulverised Coke, Anthracite and Coal Chars; CHEMECA 70*, Aust. Acad. Sci. Inst. Chem., 101, **1970**

- [Ohtsuka et al. 86] Ohtsuka, Y., Kuroda, Y., Tamai, Y., Tomita, A., *Chemical form of Iron catalysts during the CO₂-gasification of carbon*, Fuel, 65, 1476, **1986**
- [Patat et al. 86] Patat, F., Kirchner, K., *Praktikum der technischen Chemie*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, **1986**
- [Phillips et al. 70] Phillips, R., Vastola, F.J., Walker Jr., P.L., *Factors Affecting the Product Ratio of the Carbon-Oxygen Reaction - II. Reaction Temperature*, Carbon, 8, 205, **1970**
- [Radovic et al. 83] Radovic, L., Walker, Jr., P.L., Jenkins, R., *Importance of Catalyst Dispersion in the Gasification of lignite chars*, J. Catalysis, 82, 382, **1983**
- [Radovic, L. 91] Radovic, L., *Importance of Carbon Active Sites in Coal Char Gasification - 8 years later*, Carbon, 29, 809, **1991**
- [Ranish et al. 90] Ranish, J.M., Walker Jr., P.L., *Models for Roughening of graphite during its catalyzed gasification*, Carbon, 28, 887, **1990**
- [Ranish et al. 93] Ranish, J.M., Walker Jr., P.L., *High Pressure Studies of the Carbon-Oxygen Reaction*, Carbon, 31, 135, **1993**
- [Ranish, J.M. 84] Ranish, J.M., Dissertation, *Kinetiks of the Carbon-Oxygen Reaction*, Department of Materials Science and Engineering Pennsylvania State University, **1984**
- [Ranke, U. 90] Ranke, Uwe, Dissertation, *Kinetik der Pyrolyse und der Verbrennung von Steinkohlen unter besonderer Berücksichtigung des Sauerstoffpartialdruckes*, Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, **1990**
- [Richers, U. 95] Richers, U., *Thermische Behandlung von Abfällen in Drehrohröfen – eine Darstellung anhand der Literatur*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5548, **1995**
- [Rybak et al. 95] Rybak, W., Chambrion, P., Lahaye, J., *Oxidation of Carbon black particles in a premixed flame under pressure*, Carbon, 33, 259, **1995**
- [Salatino et al. 93] Salatino, P., Zimbardi, F., Masi, S., *A fractal Approach to the analysis of low temperature Combustion Rate of a coal char: I. Experimental Results*, Carbon, 31, 3, 501, **1993**
- [Sandmann et al. 86] Sandmann, C.W., Zygourakis, K., *Evolution of Pore Structure during gas-solid Reactions: Discrete Models*; Chem. Eng. Sci, 41, 733, **1986**

- [Schlögl et al. 90] Schlögl, R., Loose, G., Wesemann, M., *On the mechanism of the oxidation of graphite by molecular oxygen*, Solid state ionics, 43, 183, **1990**
- [Schlögl, R. 94] Schlögl, R., *Zum Mechanismus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff mit Sauerstoff*, Chemie in unserer Zeit, 28, 166, **1994**
- [Seifert et al. 87] Seifert, J., Emig, G., *Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen*, Chem. Ing.-Tech, 59, 6, 475, **1987**
- [Simons et al. 79] Simons, G., Finson, M., *The Structure of Coal Char: Part I. Pore Branching*, Comb. Sci. Technol, 19, 217, **1979**
- [Smith et al. 66] Smith, N., Young, D., Smith, R., *Infrared Study of Carbon-Oxygen Surface Complexes*, Trans. Faraday Soc., 62, 2280, **1966**
- [Stieglitz et al. 91] Stieglitz, L., Vogg, H., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., *On the Formation of Organohalogen Compounds from particulate Carbon on Fly Ash*, Chemosphere, 23, 1255, **1991**
- [Stoeckli et al. 94] Stoeckli, H.F., Huguenin D., Laederach, A., *On the characterization of carbon blacks by various techniques*, Carbon, 32, 7, 1359, **1994**
- [Su et al. 85i] Su, J.-L., Perlmutter, D.D., *Effect of Pore Structure on Char Oxidation Kinetics*, AIChE Journal, 31, 973, **1985**
- [Su et al. 85ii] Su, J.-L., Perlmutter, D.D., *Effect of Chemisorbed Oxygen on Char Reactivity*, AIChE Journal, 31, 1725, **1985**
- [Suuberg et al. 88] Suuberg, E., Wójtowicz, M., Calo, J., *Reaction order for low Temperature Oxidation of Carbons*, 22th Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 79, **1988**
- [Thomas, J. 65] Thomas, J.M., *Microscopic Studies of Graphite Oxidation*, Chem. Phys. Carbon, 1, 121, **1965**
- [Thomas, J.M. 65] Thomas, J.M., *Microscopic studies of Graphite Oxidation*, Chem. Phys. Carbon, 1, 121, **1965**
- [Thomé-K., K. 94] Thomé-Kozmiensky, K.J., *Thermische Abfallbehandlung*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, Berlin, **1994**
- [van Heek et al. 85] van Heek, K.H., Mühlen, H.J., *Heterogene Reaktionen bei der Verbrennung von Kohle*, BWK, 37, 20, **1985**

- [van Heek et al. 91] van Heek, K.H., Mühlen, H.J., *Chemical kinetics of Carbon and Char Gasification*, Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, 1, **1991**
- [Vogg et al. 86] Vogg, H., Stieglitz, L., *Thermal behavior of PCDD/F in Fly Ash from Municipal Incinerators*, Chemosphere, 15, 1373, **1986**
- [Walker et al. 59] Walker, P.L. Jr., Rusinko, F. Jr., Austin, L.G., *Gas Reactions of Carbon*, Adv. Catal., 11, 133, **1959**
- [Walker et al. 68] Walker, P.L. Jr., Shelef, M., Anderson, R.A., *Catalysis of Carbon Gasification*, Chem. Phys. Carbon, 4, 287, **1968**
- [Walker et al. 91] Walker, P.L. Jr., Taylor, R.L., Ranish, J.M., *An Update on the Carbon-Oxygen Reaction*, Carbon, 29, 411, **1991**
- [Wells et al. 84] Wells, W., Kramer, S., Smoot, D., Blackham, A., *Reactivity and combustion of coal chars*, 20th Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1539, **1984**
- [Yang et al. 81] Yang, R., Wong, Ch., *Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite*, J. Chem. Phys., 75, 4471, **1981**
- [Zimmer, D. 96] Zimmer, D., *Reaktionskinetische Untersuchungen zum Abbrandverhalten von Müll- und Elektronikschrottkoks sowie zur Pyrolyse von Müllhalbkoks*, Seminararbeit, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, **1996**

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

A	[m ²]	absolute Oberfläche des Feststoffs
A _s	[m ² /g]	spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs
c _i	[ppm]	Konzentration der Spezies i
C	[dimensionslos]	BET-Konstante
C	[mol/m ³]	lokale Gaskonzentration
C _{gas}	[mol/m ³]	Gas-Konzentration im freien Gasraum
C _T	[mol/m ²]	Oberflächenkonzentration an aktiven Zentren
D _{eff}	[cm ² /s]	effektiver Diffusionskoeffizient
d _p	[m]	Partikeldurchmesser
E	[J/mol]	formale Aktivierungsenergie
F _A	[Nw]	Auftriebskraft
g	[m/s ²]	Schwerebeschleunigung
k	1,38·10 ⁻²³ J/K	Boltzmann-Konstante
\hat{k}_a	[g-C/(m ² ·min·(mol/m ³))]	flächenbezogener Adsorptionsgeschwindigkeitskoeffizient
\hat{k}_d	[g-C/(m ² ·min·(mol/m ³))]	flächenbezogener Desorptionsgeschwindigkeitskoeffizient
k _D	[m ^{3v} /(g·min·mol ^{v-1})]	Geschwindigkeitskoeffizient im Bereich der Porendiffusion
\bar{K}_i	[min ⁻¹]	RSA-Korrekturfaktor für die Spezies i
k _m (T)	[m ^{3v} /(g·min·mol ^{v-1})]	massenbezogener Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient
k _{m,o} (T)	[m ^{3v} /(g·min·mol ^{v-1})]	Stoßfaktor
m	[g-C]	Masse des Kohlenstoffs zur Zeit t
M	12 g/mol	Molmasse des Kohlenstoffs
m _{abr}	[g-C]	abreagierte Masse des Kohlenstoffs
$\dot{m}(t)$	[g/min]	Massenstrom des Kohlenstoffs zur Zeit t
m _o	[g-C]	Anfangsmasse des Kohlenstoffs
n	[mol]	adsorbierte Gasmenge
N	6,023·10 ²³ Moleküle/mol	Avogadrozahl
$\dot{N}_i(t)$	[mol/min]	Stoffstrom der Komponente i zur Zeit t

n_m	[mol]	Monoschichtkapazität
p	[Pa]	Gasdruck
p_{Ges}	[Pa]	Gesamtdruck
p_o	[Pa]	Sättigungsdampfdruck
p_r	[dimensionslos]	Partialdruck
R	8,314 J/(mol·K)	Gaskonstante
\hat{R}_a	[g-C/(m ² ·min)]	flächenbezogene Adsorptionsgeschwindigkeit
\hat{R}_d	[g-C/(m ² ·min)]	flächenbezogene Desorptionsgeschwindigkeit
r_m	[g-C/(g-C·min)]	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
r_s	[g-C/(m ² ·min)]	oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
S	[m ²]	bedeckte Oberfläche des Kohlenstoffs
t	[min]	Zeit
T	[K]	Temperatur
T_n	273,15 K	Standardtemperatur
\dot{V}_n	[m ³ /min]	Durchfluß
V_P	[m ³]	Volumen des Feststoffs
X	[dimensionslos]	Konversionsgrad
\hat{x}_{Gas}	[dimensionslos]	Molenbruch des reagierenden Gases
x_i	[mol]	desorbierte Menge an Spezies i
θ	[dimensionslos]	Bruchteil der bedeckten Oberfläche
ν	[dimensionslos]	formale Reaktionsordnung bezüglich Gas
σ	[m ² /Molekül]	Platzbedarf eines Moleküls
ρ_f	[kg/m ³]	Dichte des Reaktionsgas
ρ_P	[g/m ³]	Partikeldichte

7.2 Chemikalien, Geräte und Materialien,

Kohlenstoffsubstanzen

Graphit, Merck, Darmstadt

Flammruß, Degussa, Hanau

Aktivkohle, Carbo-Act International, Alkmaar (Niederland)

Müllkoks, Müllpyrolyseanlage Burgau, Burgau

Elektronikschrottkoks, Berlin Consult GmbH, Lübben

Gasen

Stickstoff, Messer-Griesheim, Karlsruhe
Helium, Messer-Griesheim, Karlsruhe
Sauerstoff, Messer-Griesheim, Karlsruhe
Kohlendioxid, AGA, Hamburg
Prüfgasen, Messer-Griesheim, Karlsruhe

Katalysatoren

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck, Darmstadt
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck, Darmstadt
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Fluka, Neu-Ulm

Weitere Chemikalien

Methanol, Merck, Darmstadt

Geräte

Analytische Waage AT261, Mettler Toledo, Giessen
Analytische Waage 120A, Precisa, Zürich (Schweiz)
Digital Flowmeter ADM100, J&W Fisons, California (U.S.A.)
Ultraschallbad 2100, Branson, Soest (Niederland)
Vakuumpumpe, Alcatel (France)
Thermowaage STA 409, Netzsch, Selb
Vertikal Rohrofen, Ströhlein, Kaarst
Temperaturregler, Eurotherm
NDIR-Photometern URAS 10E, Hartmann & Braun, Frankfurt
Durchflußmesser, Wagner M+R, Offenbach
Quarzglasrohrreaktor, Aachener QGH, Aachen
Ni/Cr-Ni Thermoelemente
2 PC 486
BET-Oberflächenanalysator Nova 2200, Quantachrome, Odelzhausen
Muffelofen, Heraeus, Frankfurt
RFA
AES
REM

Materialen

150 ml Dreihalskolben

Tropftrichter
Schlenkkolben
Septum
Spritze (1 μ l)
Porzellan-Abdampfschalen
Al₂O₃-Schälchen, Netzsch, Selb
Al₂O₃-Keramikpapier, Rath, Düsseldorf
Gaspatronen Oxisorb, Messer-Griesheim, Karlsruhe

7.3 Weitere Ergebnisse der isothermen Messungen in 0,1 MPa O₂ mit dem Schichtreaktor

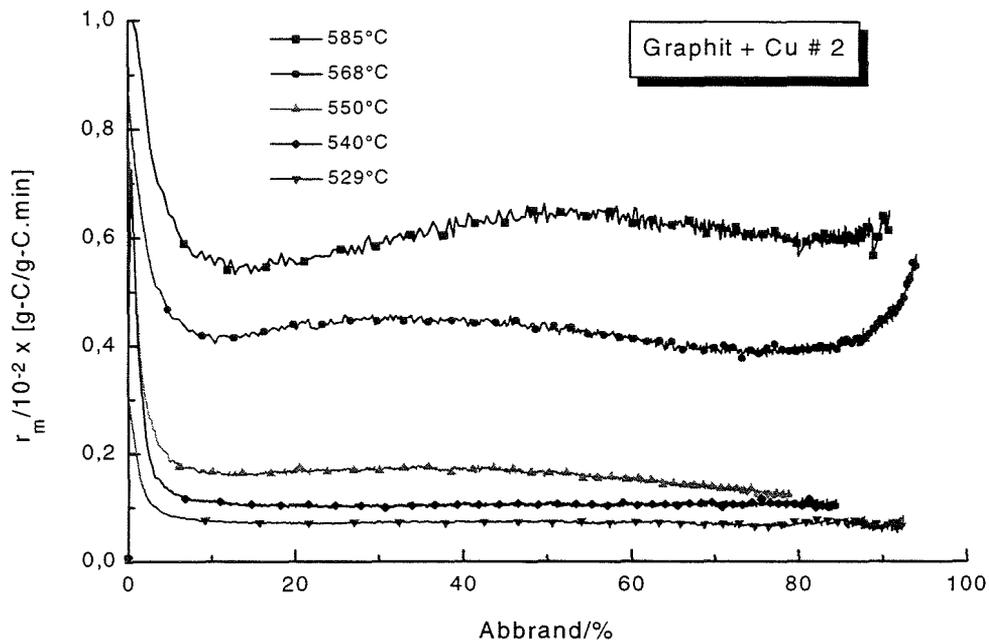


Abb. 7.1 r_m gegen Abbrand von Graphit dotiert mit 1000 ppm Cu

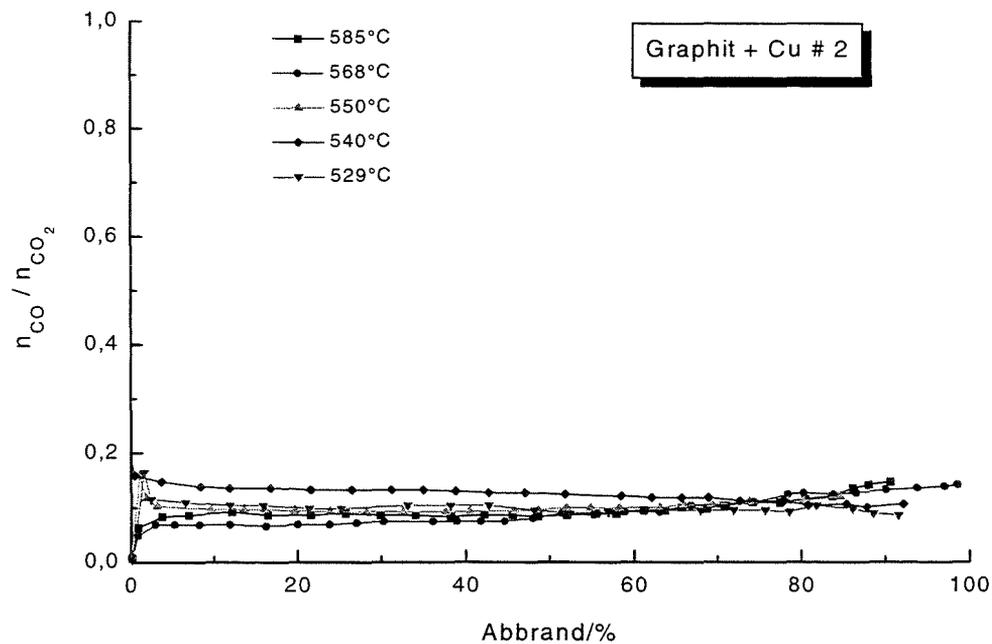


Abb. 7.2 CO/CO₂ Verhältnis von Graphit dotiert mit 1000 ppm Cu

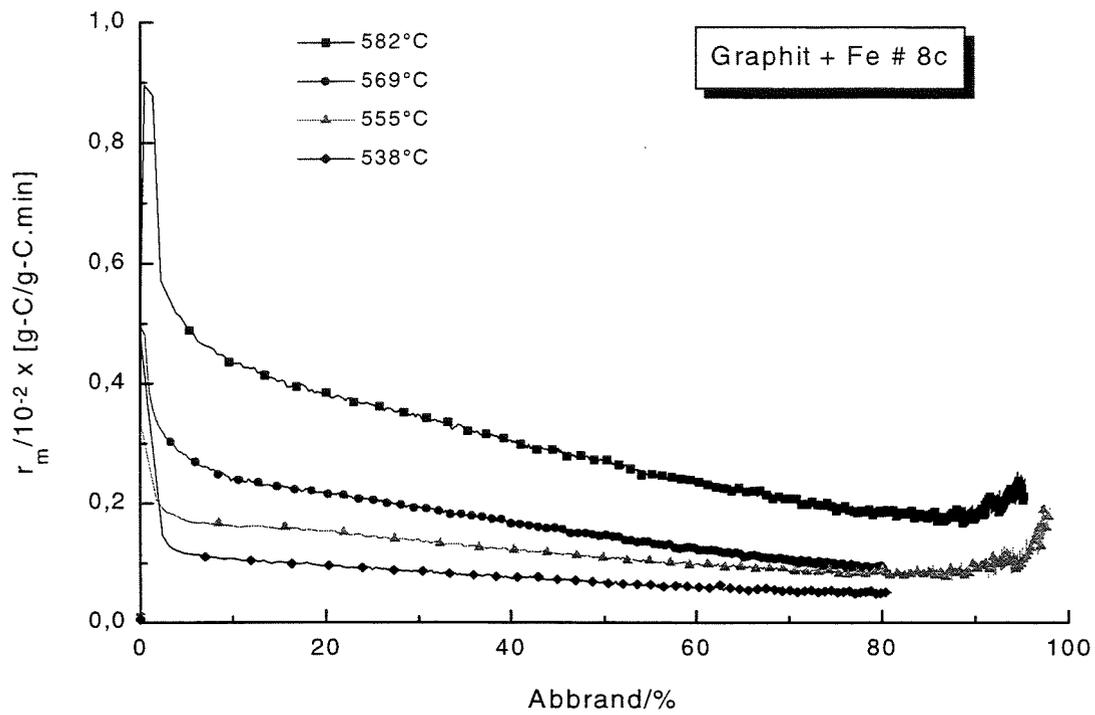


Abb. 7.3 r_m gegen Abbrand von Graphit dotiert mit 900 ppm Fe

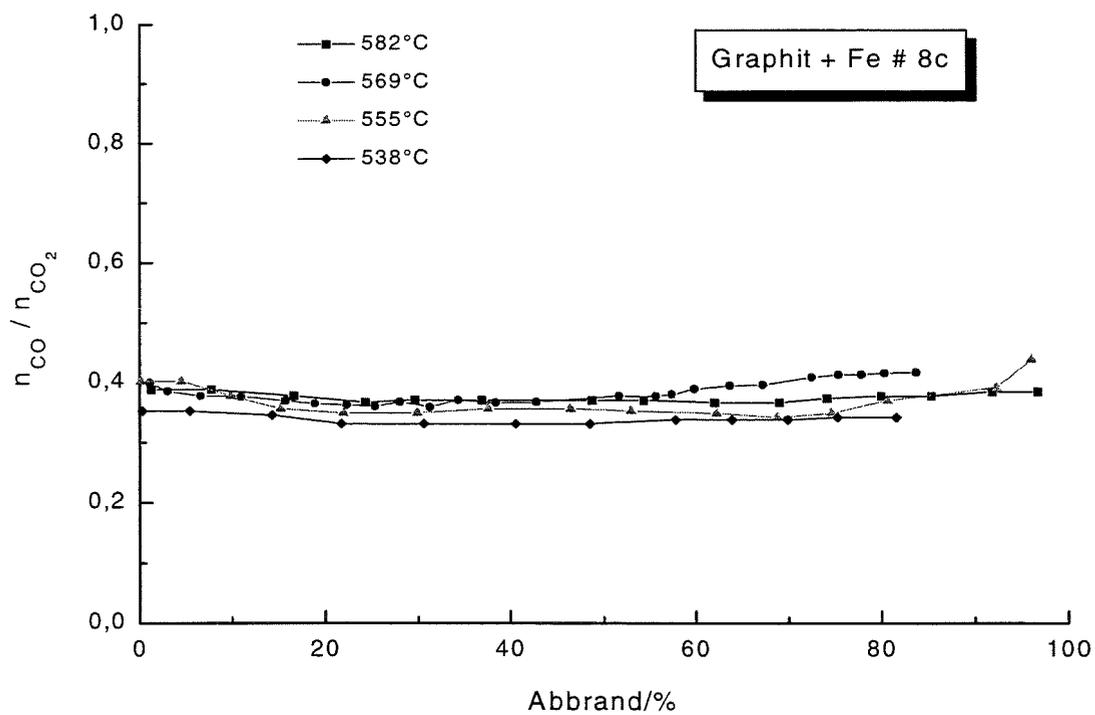


Abb. 7.4 CO/CO_2 Verhältnis von Graphit dotiert mit 900 ppm

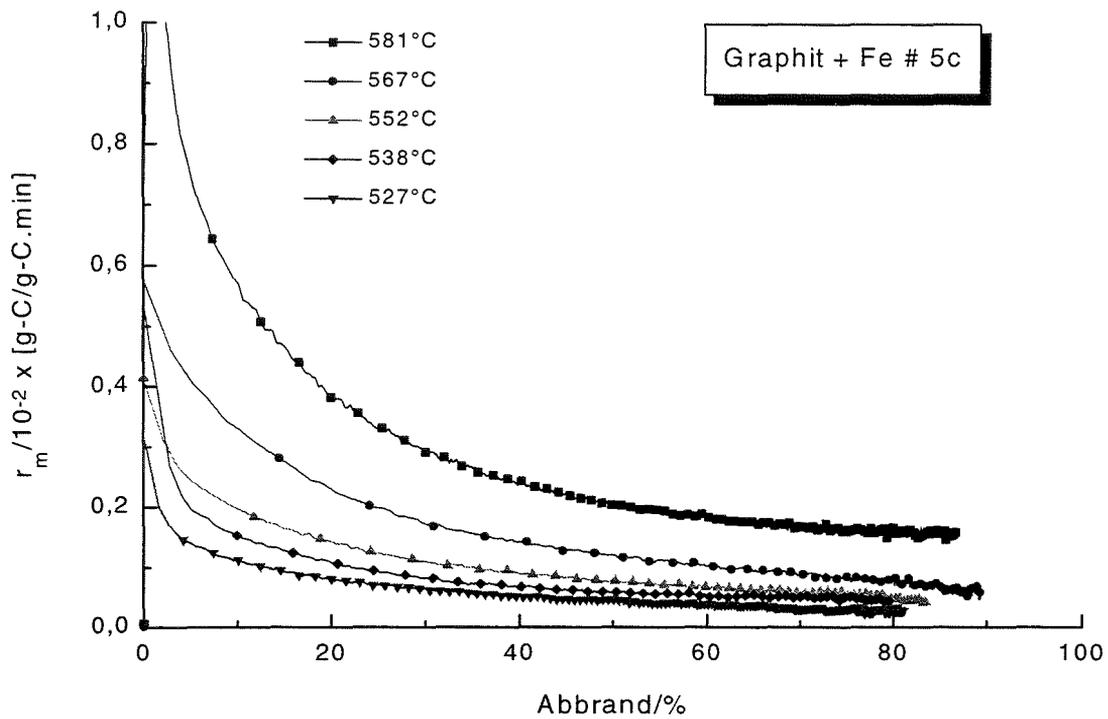


Abb. 7.5 r_m gegen Abbrand von Graphit dotiert mit 1500 ppm Fe

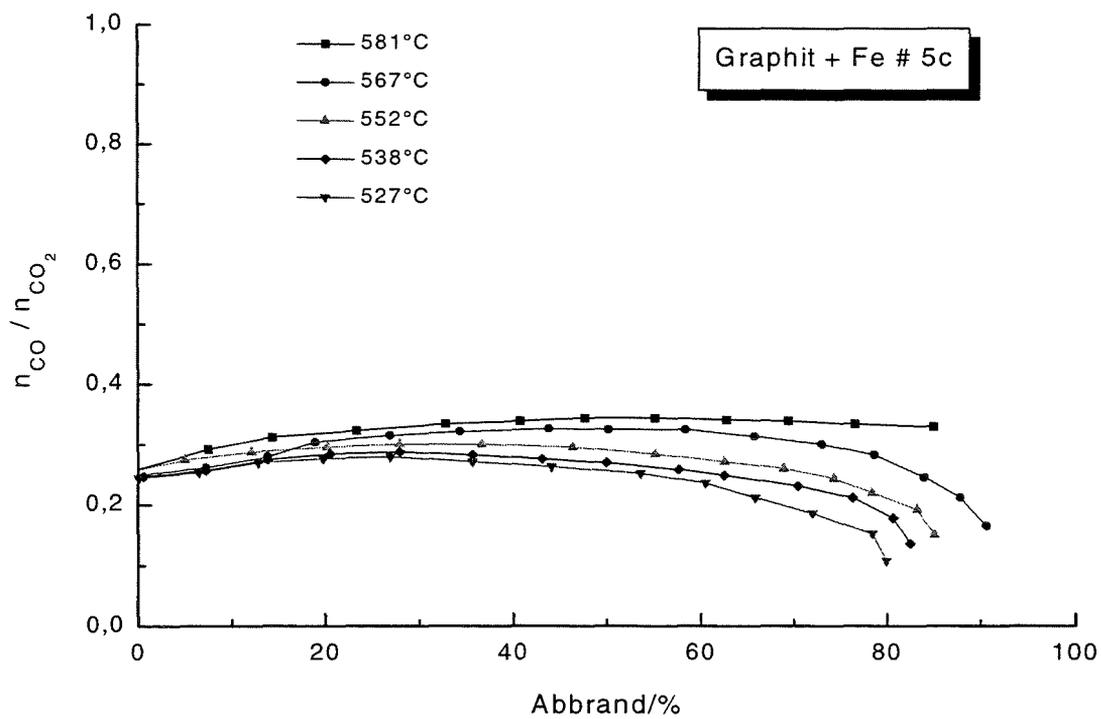


Abb. 7.6 CO/CO₂ Verhältnis von Graphit dotiert mit 1500 ppm Fe

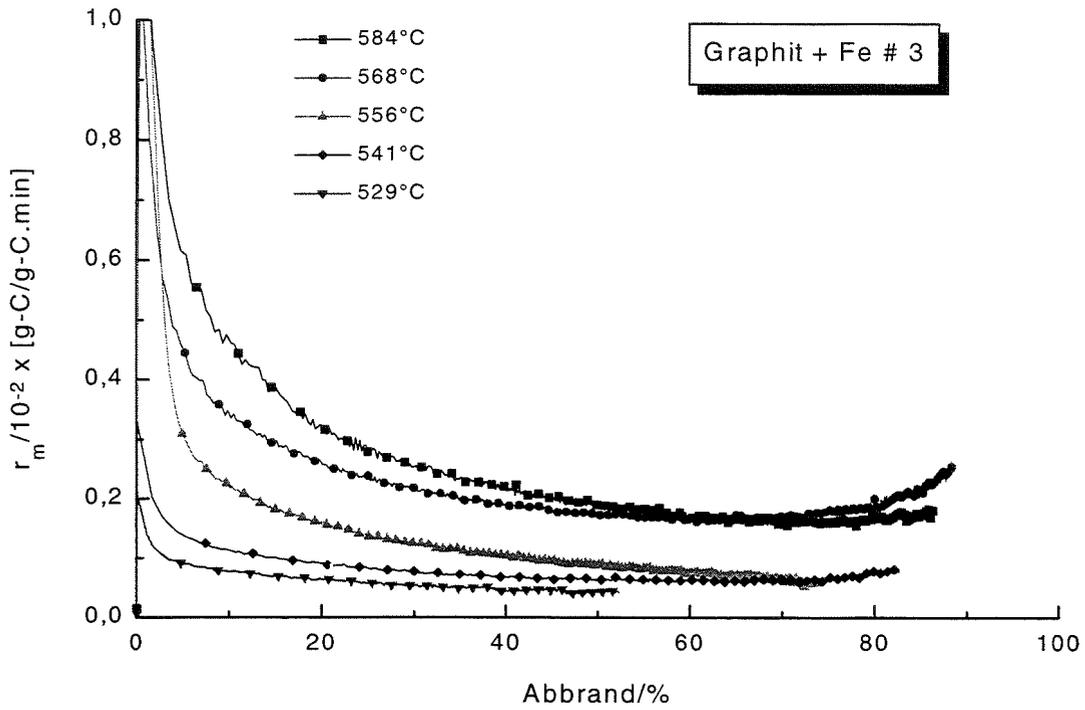


Abb. 7.7 r_m gegen Abbrand von Graphit dotiert mit 1100 ppm Fe

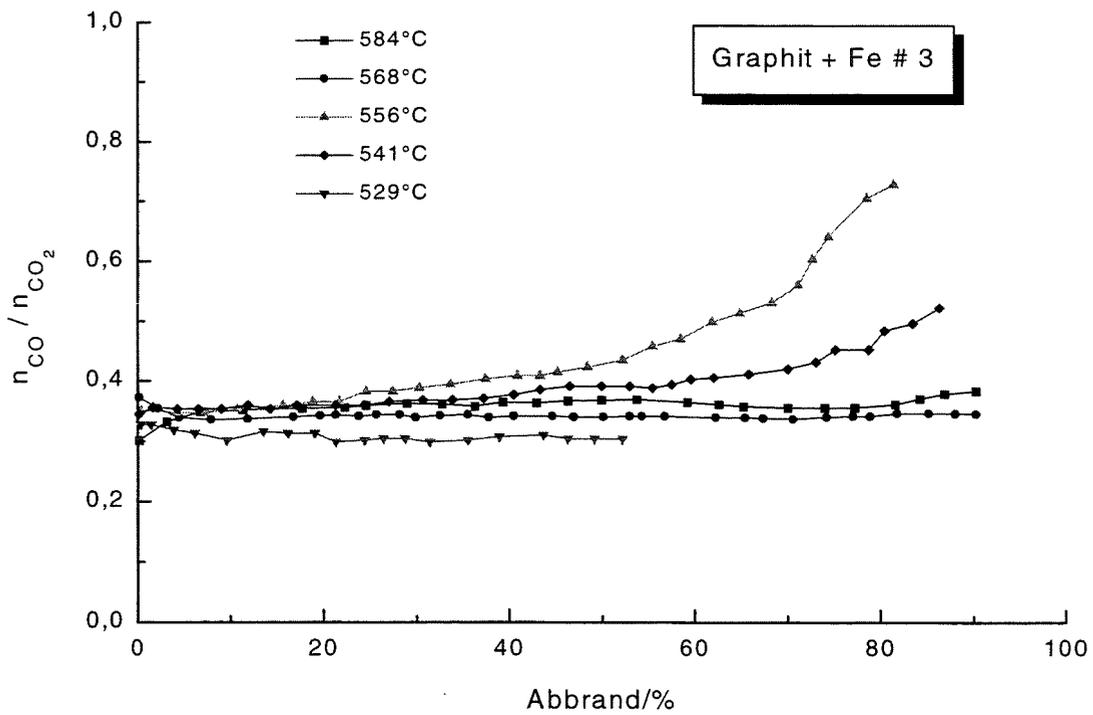


Abb. 7.8 CO/CO_2 Verhältnis von Graphit dotiert mit 1100 ppm Fe

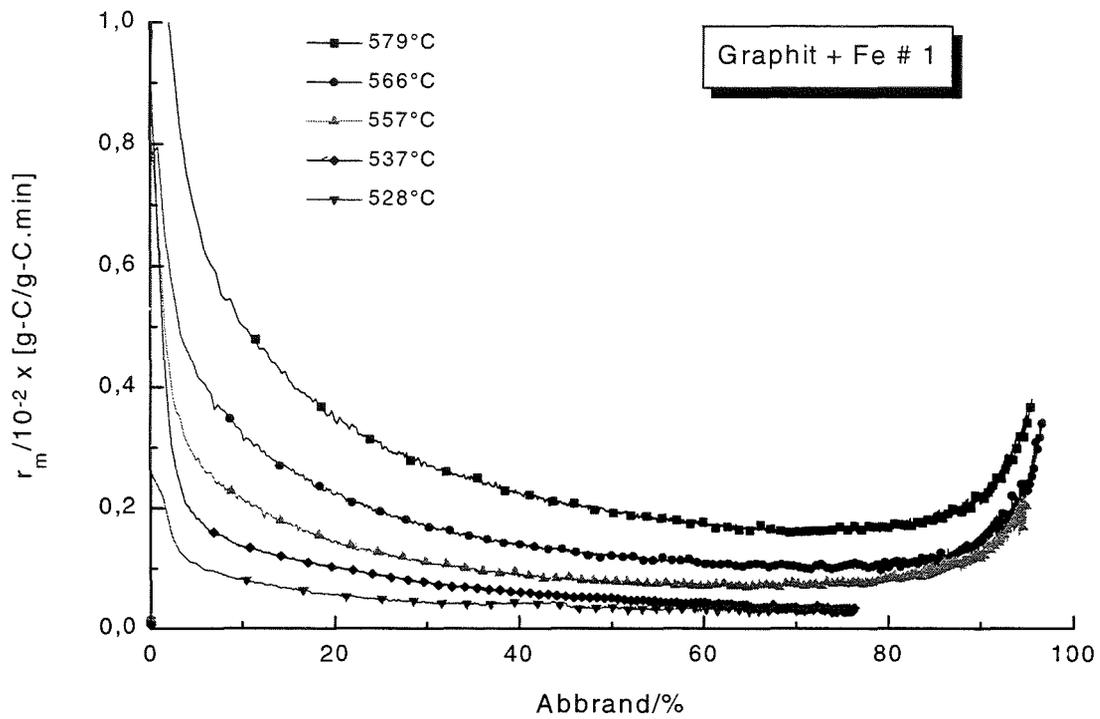


Abb. 7.9 r_m gegen Abbrand von Graphit dotiert mit 800 ppm Fe

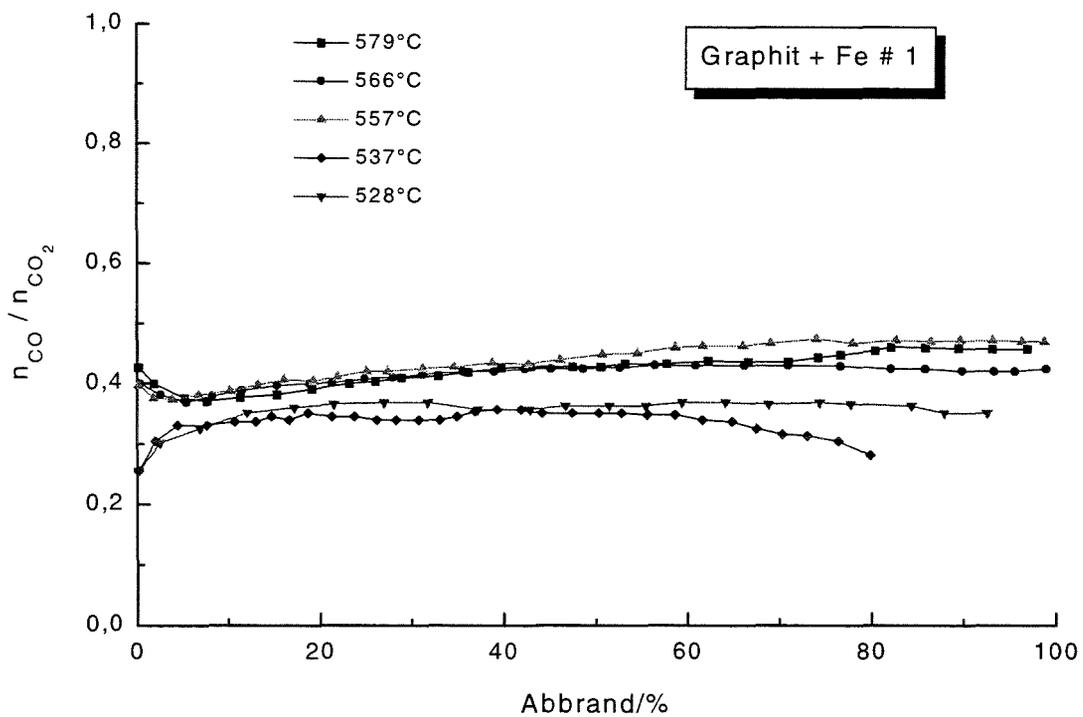


Abb. 7.10 CO/CO_2 Verhältnis von Graphit dotiert mit 800 ppm Fe

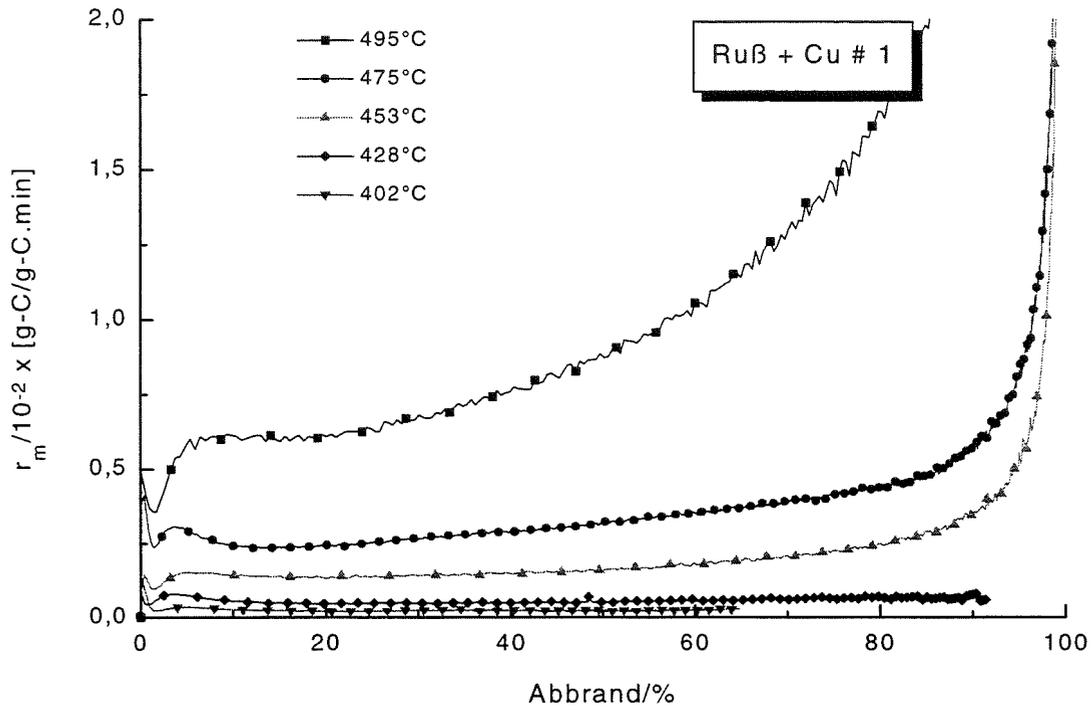


Abb. 7.11 r_m gegen Abbrand von Ruß dotiert mit 1300 ppm Cu

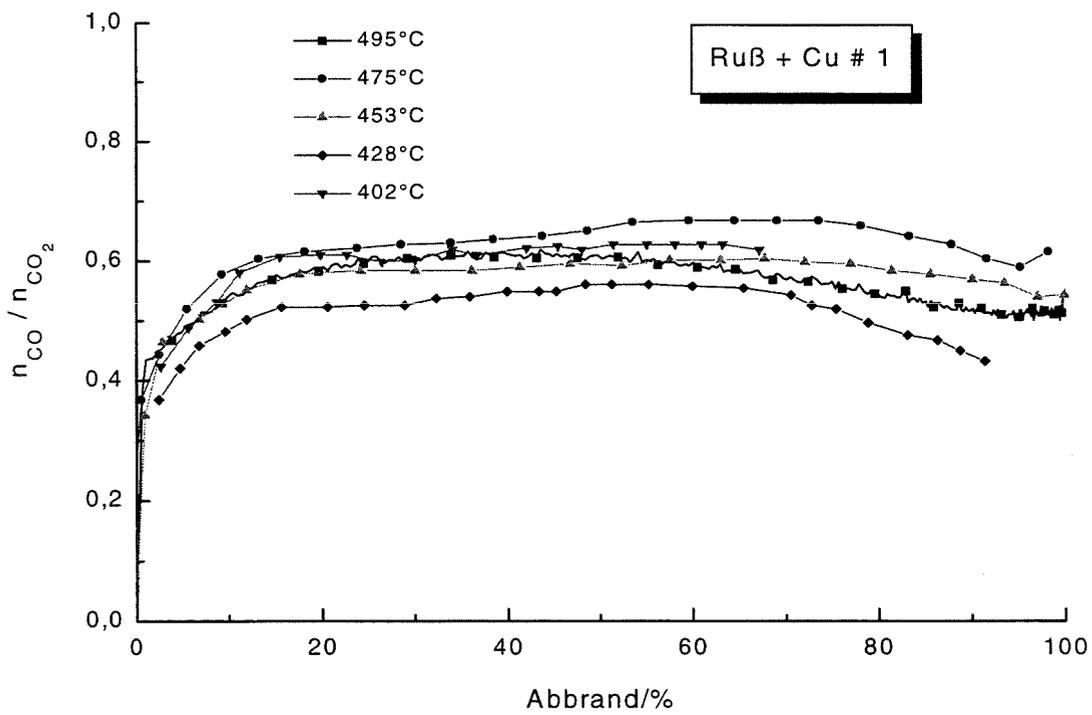


Abb. 7.12 CO/CO₂ Verhältnis von Ruß dotiert mit 1300 ppm Cu

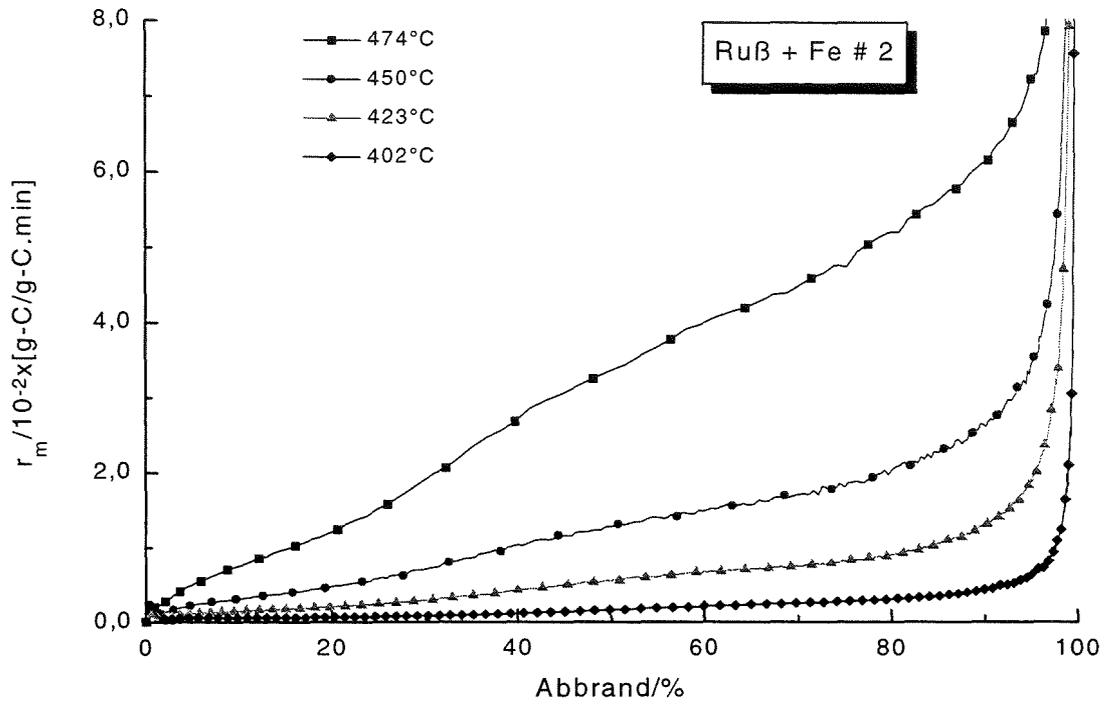


Abb. 7.13 r_m gegen Abbrand von Ruß dotiert mit 1000 ppm Fe

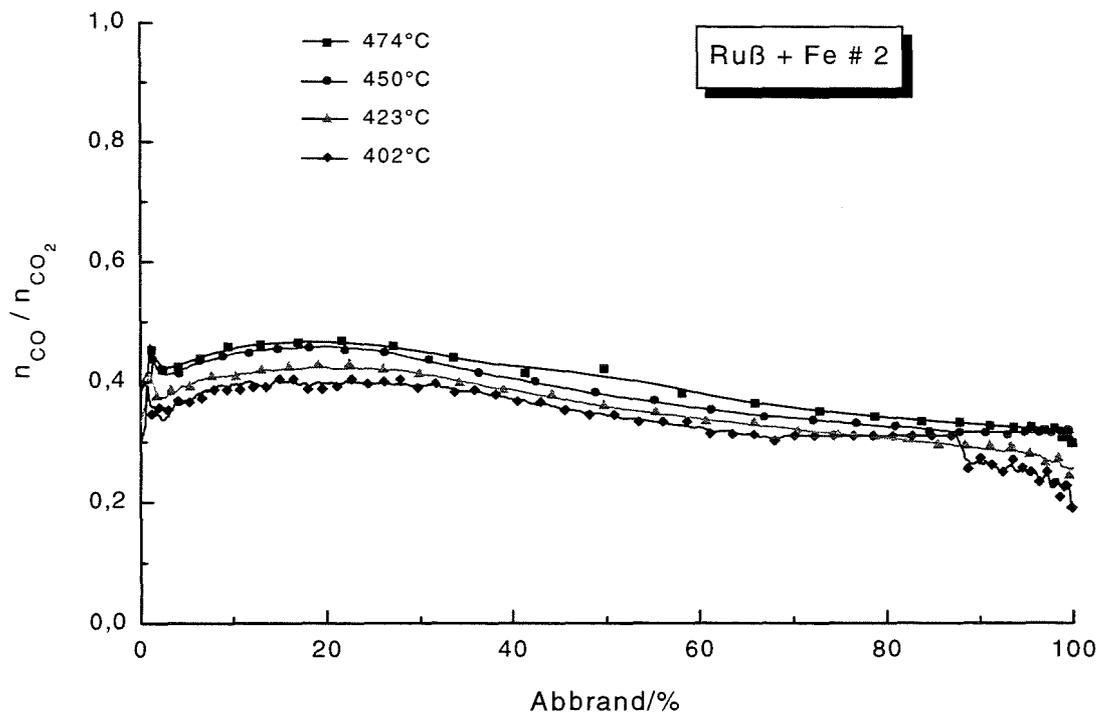


Abb. 7.14 CO/CO₂ Verhältnis von Ruß dotiert mit 1000 ppm Fe

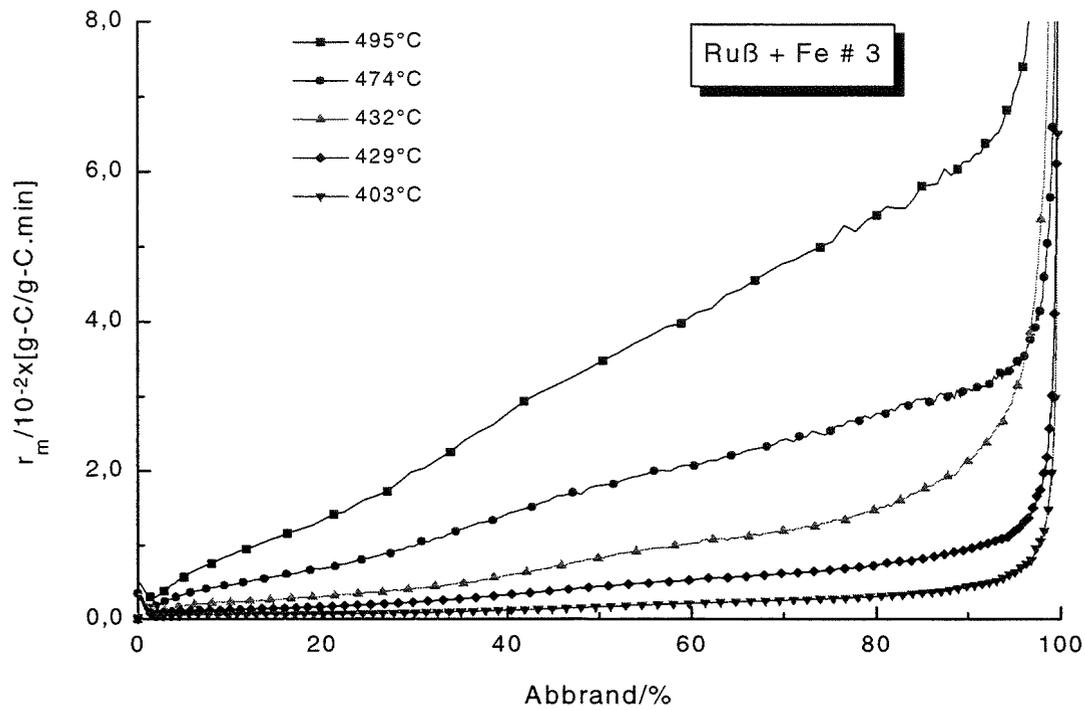


Abb. 7.15 r_m gegen Abbrand von Ruß dotiert mit 500 ppm Fe

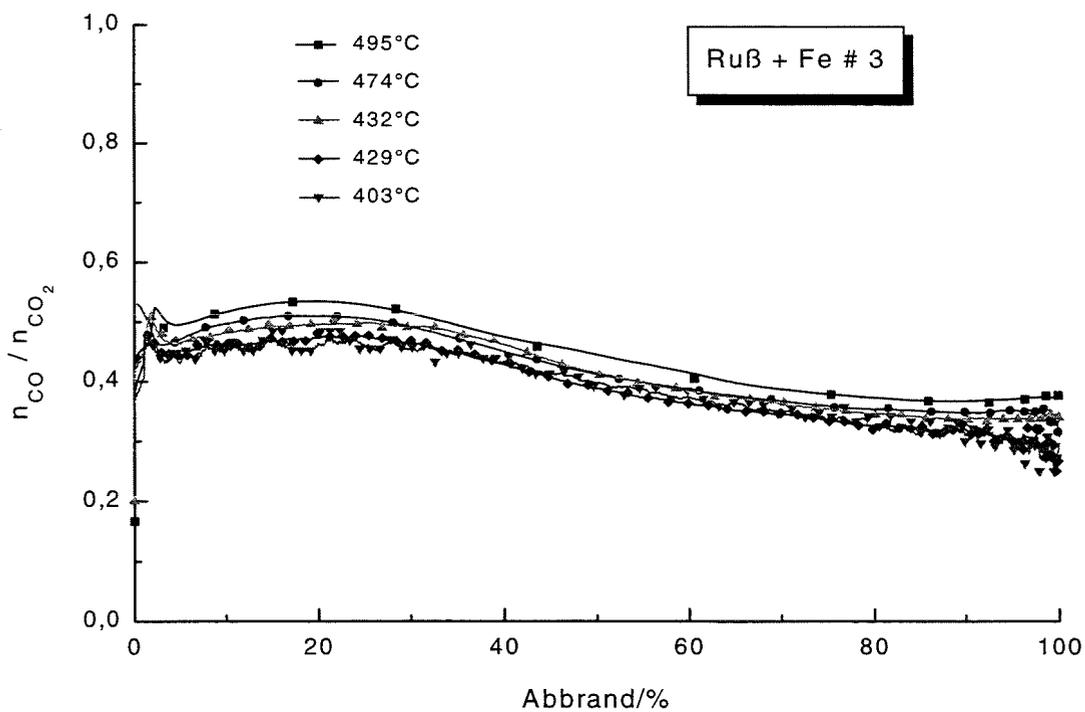


Abb. 7.16 CO/CO_2 Verhältnis von Ruß dotiert mit 500 ppm Fe

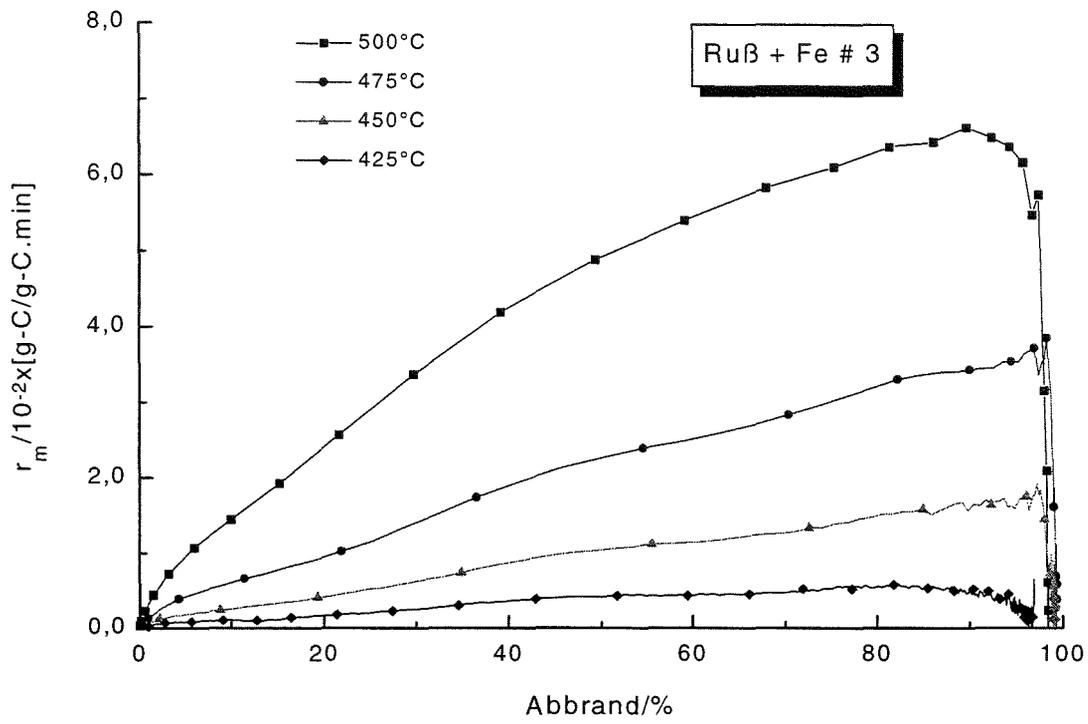


Abb. 7.17 r_m gegen Abbrand von Ruß dotiert mit 500 ppm Fe, gemessen mit der Thermowaage

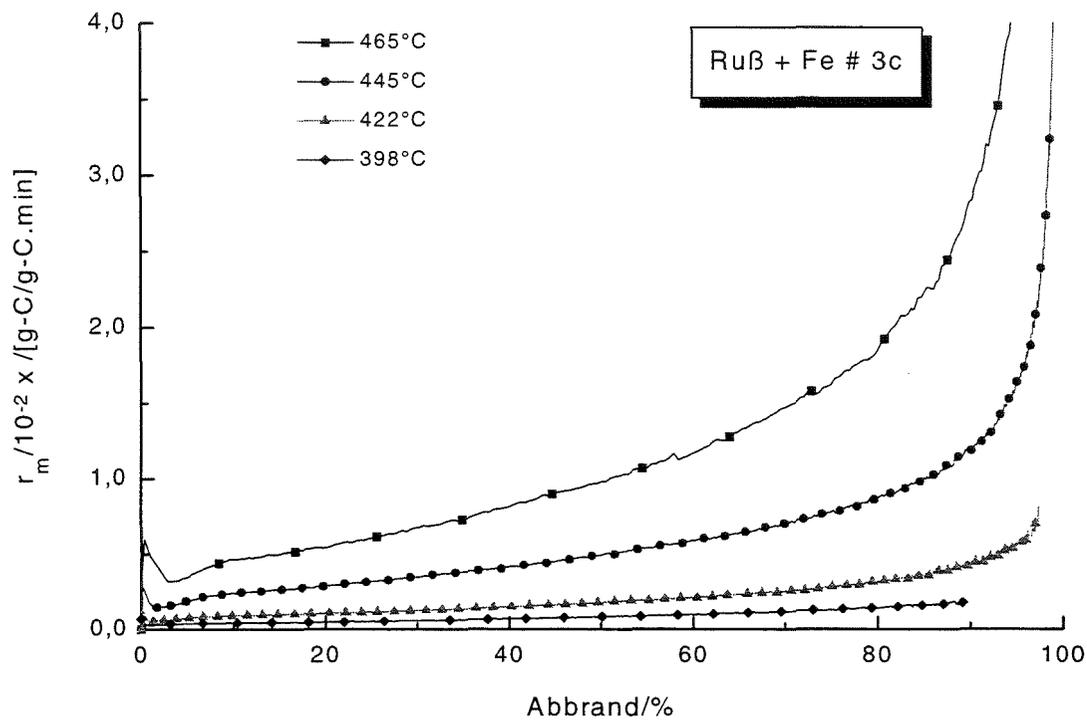


Abb. 7.18 r_m gegen Abbrand von Ruß dotiert mit 1000 ppm Fe

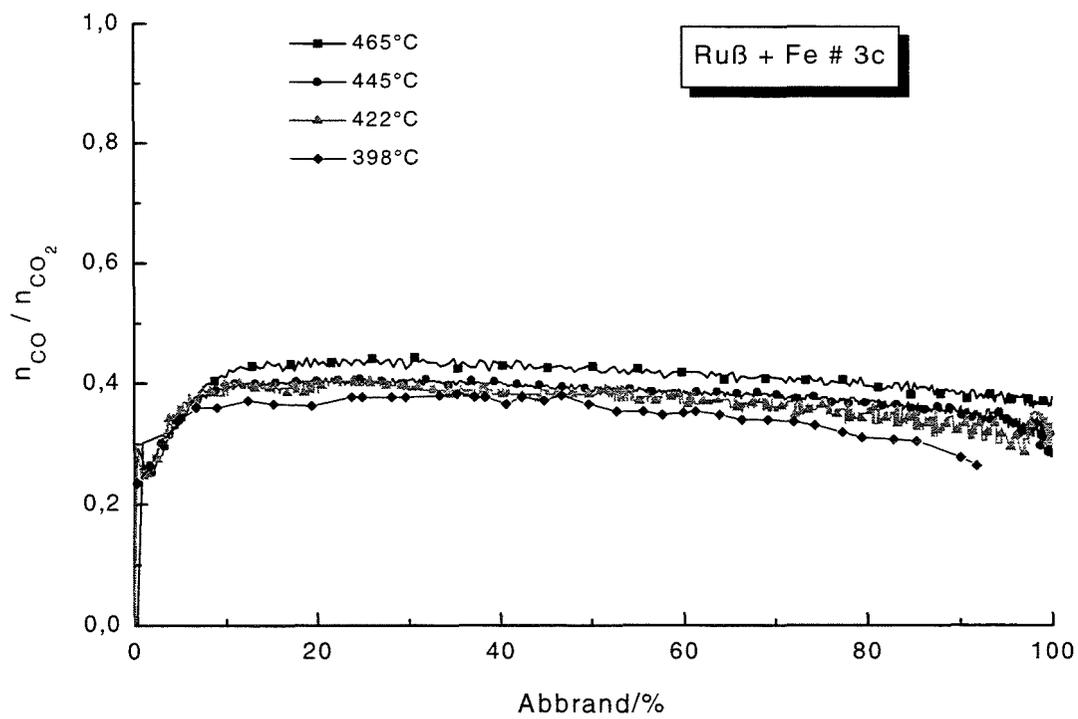


Abb. 7.19 CO/CO_2 Verhältnis von Ruß dotiert mit 1000 ppm Fe

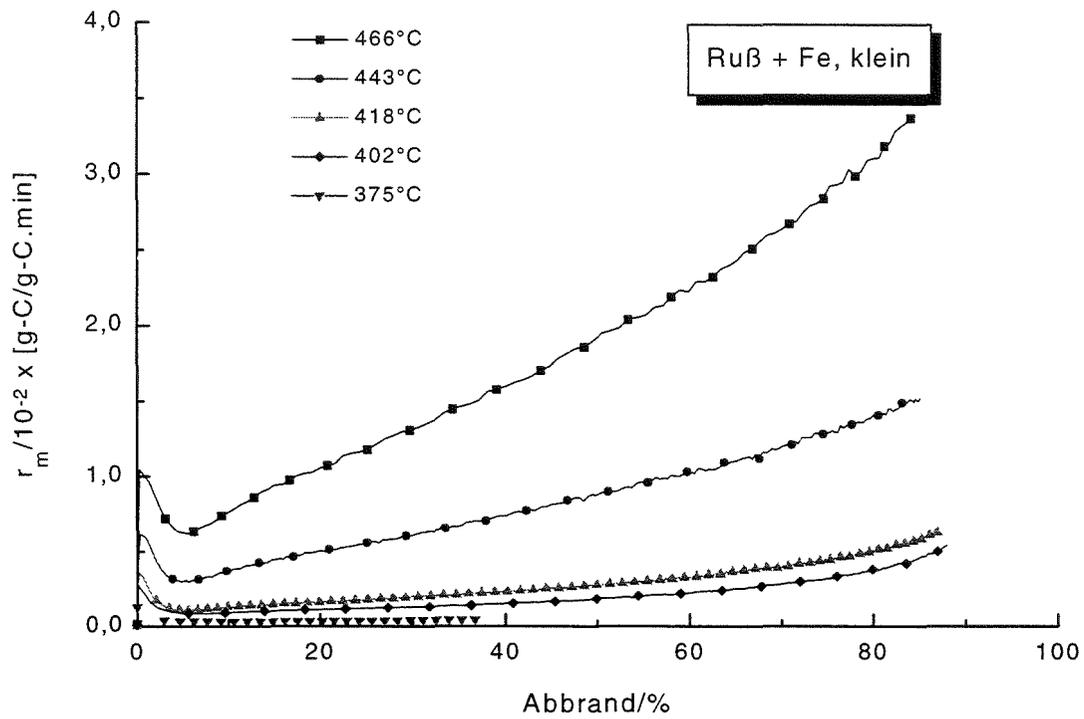


Abb. 7.20 r_m gegen Abbrand von Ruß dotiert mit 0,83 % Fe

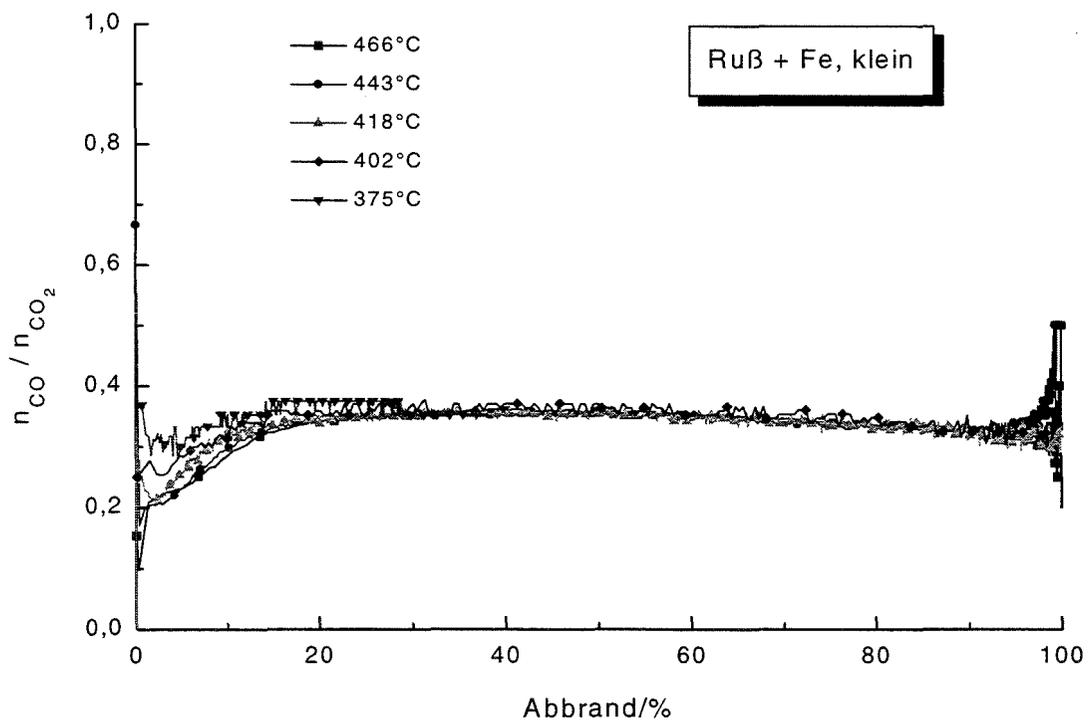


Abb. 7.21 CO/CO₂ Verhältnis von Ruß dotiert mit 0,83% Fe