

Zur Reaktionskinetik der Oxidation von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse

Vom Fachbereich 15 - Maschinenbau
der Universität Kassel
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor - Ingenieur
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing. Karsten Scholz
aus Ostercappeln

Kassel 2003

D 34

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Klose
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Rudolf Heinisch

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 2003

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher und freier Mitarbeiter am Institut für Thermische Energietechnik, Fachgebiet Thermodynamik, der Universität Kassel.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Klose danke ich für die Möglichkeit und die Anregung zur Durchführung dieser Arbeit sowie die vertrauensvoll gewährte wissenschaftliche Freiheit.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Rudolf Heinisch danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeitern des Instituts gilt mein Dank für die hilfreichen Diskussionen und die gute Arbeitsatmosphäre. Mein besonderer Dank gilt dabei meinen Kollegen Herrn Dr.-Ing. Wolfgang Wiest, Herrn Harald Wobig und Herrn Raphael Bielmeier für ihre vielfältige tatkräftige Unterstützung, Herrn Reiner Mohr für seinen Einsatz bei der Installation der Meßtechnik, Herrn Raffael Ahmed für die wertvolle Hilfe bei den numerischen Berechnungen sowie Frau Freya Ritter, Frau Sonia Rincón, Frau Silke Damm und Herrn Dr.-Ing. Arndt-Peter Schinkel für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr.-Ing. Friedrich Lennemann gilt mein Dank für die wertvollen Hinweise und Diskussionen zum Thema Massenspektrometrie.

Die engagierte Mitarbeit von Studenten im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Daher möchte ich Herrn Markus Gleisner, Herrn Detlef Höster und Herrn Gerald Emde namentlich danken.

Kurzfassung

Zur Modellierung von Vergasungs- und Verbrennungsprozessen zur energetischen Nutzung von Biomasse ist die Kenntnis von reaktionskinetischen Daten für die Sauerstoff-Oxidation von Biomassepyrolysaten erforderlich.

Eine ausführliche Literaturübersicht zeigt den Stand der Forschung bezüglich der experimentellen Ermittlung von reaktionskinetischen Parametern für die Oxidation von Pyrolysaten aus Lignin, Cellulose und pflanzlicher Biomasse sowie der Suche nach einem plausiblen Reaktionsmechanismus für die Reaktion von Sauerstoff mit festen Kohlenstoffmaterialien.

Es wird eine Versuchsanlage mit einem quasistationär betriebenen Differentialreaktor konstruiert, die eine Messung der Reaktionskinetik und der reaktiven inneren Oberfläche (RSA) für die Reaktion eines Pyrolysats aus Maispflanzen mit Sauerstoff ermöglicht. Die getrockneten und zerkleinerten Maispflanzen werden 7 Minuten lang bei 1073 K in einem Drehrohrofen pyrolysiert. Das Pyrolysat zeichnet sich vor allem durch seine hohe Porosität von über 0,9 und seinen hohen Aschegehalt von 0,24 aus.

Die RSA wird nach der Methode der Messung von Übergangskinetiken (TK) bestimmt. Die Bestimmung der RSA erfolgt für die Reaktionsprodukte CO und CO₂ getrennt, für die entsprechend ermittelten Werte werden die Bezeichnungen CO-RSA und CO₂-RSA eingeführt. Die Abhängigkeit dieser Größen von der Sauerstoffkonzentration läßt sich durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben, ebenso das leichte Absinken der CO-RSA mit der Kohlendioxidkonzentration. Über dem Abbrand zeigen sich unterschiedliche Verläufe für die CO-RSA, CO₂-RSA und die innere Oberfläche nach der BET-Methode.

Zur Charakterisierung der Oberflächenzwischenprodukte werden temperaturprogrammierte Desorptionsversuche (TPD) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß eine Unterscheidung in zwei Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe ausreichend ist.

Die experimentellen Untersuchungen zum Oxidationsverlauf werden im kinetisch bestimmten Bereich durchgeführt. Dabei werden die Parameter Temperatur, Sauerstoff-, CO- und CO₂-Konzentration variiert. Anhand der Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchungen wird ein Reaktionsmechanismus für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion entwickelt. Dieser Reaktionsmechanismus umfaßt 7 Elementarreaktionen, für welche die reaktionskinetischen Parameter numerisch ermittelt werden.

Darüber hinaus werden reaktionskinetische Parameter für einfachere massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitsansätze berechnet und summarische Reaktionsgeschwindigkeitsansätze für die Bildung von CO und CO₂ aus dem Reaktionsmechanismus hergeleitet.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
a	Abbrand	Gl. ??	1
A	Fläche	$\int dL^2$	m^2
B_N	N -ter Virialkoeffizient	Gl. ??	
c_i	Konzentration der Spezies i	$\frac{n_i}{V}$	$\frac{\text{mol}}{m^3}$
$D_{Ar,i}$	binärer Gasdiffusionskoeffizient der Spezies i in Argon	$\frac{-\vec{\varphi}_D}{ \nabla c_{O_2} }$	$\frac{m^2}{s}$
$D_{Kn,i}$	Diffusionskoeffizient der Spezies i für die Porendiffusion	$\frac{-\vec{\varphi}_{Kn}}{ \nabla c_{O_2} }$	$\frac{m^2}{s}$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$\frac{-\vec{\varphi}_{O_2}}{ \nabla c_{O_2} }$	$\frac{m^2}{s}$
Da_{II}	Damköhler-II-Zahl	$\frac{k_V \cdot L_K^2}{D_{eff}}$	1
\vec{e}	Flächennormaleneinheitsvektor	Basisgröße	1
E_A	scheinbare Aktivierungsenergie	Gl. ??	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$E_{A,m}$	scheinbare Aktivierungsenergie aus massenbezogener Betrachtung	Gl. ??	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$E_{A,i}$	scheinbare Aktivierungsenergie bzgl. des Umsatzes der Spezies i	Gl. ?? und ??	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$E_{A,j}$	Aktivierungsenergie der Elementarreaktion j	Gl. ??	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
F	Kraft	$m \cdot \frac{dw}{dt}$	N
H_0	Brennwert	DIN 51900	$\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	Gl. ??	
k_V	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient für den Umsatz von O_2	Gl. ??	min^{-1}
k_j	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Elementarreaktion j	Gl. ??	
k_0	präexponentieller Faktor	Gl. ??	

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
$k_{0,TSA}$	präexponentieller Faktor aus TSA-bezogener Betrachtung	Gl. ??	
$k_{0,m}$	präexponentieller Faktor aus massenbezogener Betrachtung	Gl. ??	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}\cdot\text{s}}$
$k_{0,i}$	präexponentieller Faktor bzgl. des Umsatzes der Komponente i	Gl. ?? und ??	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}\cdot\text{s}}$
$k_{0,j}$	präexponentieller Faktor der Elementarreaktion j	Gl. ??	
K_N	Konstanten	Gl. ?? und ??	
L	Länge	Basisgröße	m
L'	Integrationsvariable für die Länge	Basisgröße	m
L_0	Anfangsporenlänge	Basisgröße	m
L_D	Porendurchmesser	Basisgröße	m
L_K	Partikeldurchmesser	Basisgröße	m
L_P	Porenlänge	Basisgröße	m
m	Masse	Basisgröße	g
m_{Asche}	Masse der enthaltenen Asche	$m_{wf} - m_{waf}$	g
m_{wf}	wasserfreie Masse	DIN 51 718	g
m_{waf}	wasser- und aschefreie Masse	DIN 51 719	g
m_C	Kohlenstoffmasse	Basisgröße	g
$m_{C,CO}$	Masse des zu CO umgesetzten Kohlenstoffs	Basisgröße	g
m_{C,CO_2}	Masse des zu CO ₂ umgesetzten Kohlenstoffs	Basisgröße	g
M_i	molare Masse der Spezies i	$\frac{m_i}{n_i}$	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
N_A	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
n_e	Stoffmenge des Edukts e	Basisgröße	mol
n_i	Stoffmenge der Spezies i	Basisgröße	mol

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
n_i	Reaktionsordnung bezüglich der Spezies i	$(\frac{d \ln r}{d \ln c_i})_{T, c_{i' \neq i}}$	1
$n_{i,0}$	Anfangsstoffmenge der Spezies i	Basisgröße	mol
$n_{i,j}$	durch Reaktion j umgesetzte Stoffmenge der Spezies i	Basisgröße	mol
\mathcal{O}	Reaktionsort		
P	Druck	$\frac{F}{A}$	Pa
P_i	Partialdruck der Spezies i	$x_i \cdot P$	Pa
$q_3(L)$	Massenanteil der Partikel mit der charakteristischen Länge L an der Masse des Partikelkollektivs	$\frac{m(L)}{\int_0^\infty m(L') dL'}$	1
$Q_3(L)$	Massenanteil der Partikel bis zur charakteristischen Länge L an der Masse des Partikelkollektivs	$\int_0^L q_3(L') dL'$	1
r	äquivalente homogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{1}{\nu_i V} \cdot \frac{dn_i}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$
r_i	Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i	Gl. ??	$\frac{\text{mol}}{[\mathcal{O}] \cdot \text{s}}$
r_j	äquivalente Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j	Gl. ??	$\frac{\text{mol}}{[\mathcal{O}] \cdot \text{s}}$
$r_{i,j}$	Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i durch Reaktion j	Gl. ??	$\frac{\text{mol}}{[\mathcal{O}] \cdot \text{s}}$
r_{TSA}	Reaktionsgeschwindigkeit mit TSA als Reaktionsort	Gl. ??	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
R	universelle Gaskonstante	8,31451	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
\mathcal{R}	äquivalenter Reaktionsstrom	$\frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
\mathcal{R}_m	massenbezogener Reaktionsstrom	Gl. ??	s^{-1}
$\mathcal{R}_{\mathcal{O},i}$	auf \mathcal{O} bezogener Reaktionsstrom der umgesetzten Kohlenstoffmasse beim Umsatz der Spezies i	$\frac{1}{\mathcal{O}} \frac{dm_{C,i}}{dt}$	$\frac{\text{g}}{[\mathcal{O}] \cdot \text{s}}$
t	Zeit	Basisgröße	s

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
T	Temperatur	Basisgröße	K
V	Volumen	$\iiint dy_1 dy_2 dy_3$	m^3
\vec{w}	Geschwindigkeit	$(\frac{dy_1}{dt}, \frac{dy_2}{dt}, \frac{dy_3}{dt})$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
w_i	Massenanteil der Spezies i	$\frac{m_i}{m_{ges}}$	1
x_i	Stoffmengenanteil der Spezies i	$\frac{n_i}{n_{ges}}$	1
y_1, y_2, y_3	Koordinaten	Basisgröße	m
\vec{y}	Ortsvektor	(y_1, y_2, y_3)	
Z	Realgasfaktor	$\frac{PV}{nRT}$	1
ε	Porosität	$\frac{V_P}{V_K}$	1
η	Nutzungsgrad	$\frac{\mathcal{R}_{eff}}{\mathcal{R}_{ob}}$	1
ϑ	Temperatur	$T / \text{K} - 273,15$	$^{\circ}\text{C}$
κ	Aufheizgeschwindigkeit	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{\text{K}}{\text{s}}$
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i		1
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i in Reaktionsgleichung j		1
ρ	Dichte	$\frac{m}{V}$	$\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$
ρ_{schein}	scheinbare Dichte	$\frac{m_K}{V_K}$	$\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$
τ	Labyrinthfaktor	Gl. ??	1
$\vec{\varphi}_D$	diffusiver Stofffluß	$\vec{e} \cdot \frac{dn_i}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
$\vec{\varphi}_{Kn}$	diffusiver Transport durch Porendiffusion	$\vec{e} \cdot \frac{dn_i}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$

Tiefgestellte Indizes

Ar	Argon
ASA	aktive innere Oberfläche
C	Kohlenstoff
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
C(O)	als CO desorbiertender Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplex
C(O ₂)	als CO ₂ desorbiertender Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplex
CO-RSA	reaktive innere Oberfläche zur CO-Bildung
CO ₂ -RSA	reaktive innere Oberfläche zur CO ₂ -Bildung
Cu	Kupfer
eff	effektiv
ges	gesamt
He	Helium
I	Index
K	Einzelkorn, Partikel
Kn	Poren- oder Knudsendiffusion
m	Bezug auf die Masse
max	maximal
N	natürliche Zahl
ob	innerhalb der Partikel gelten die gleichen Bedingungen wie an der Partikeloberfläche
O ₂	molekularer Sauerstoff
P	Poren
Pyr	Pyrolyse
RSA	reaktive innere Oberfläche
TSA	scheinbare innere Oberfläche
W	Wasser
0	Anfangszustand

1 Einleitung

Schon seit der frühen Steinzeit hat sich der Mensch die gezielte Verbrennung fester organischer Naturstoffe zunutze gemacht und noch immer ist die Umsetzung von Kohlenstoffmaterialien mit Sauerstoff die häufigste technisch-chemische Reaktion. Trotzdem sind die elementaren Vorgänge dieser Reaktion weitgehend unbekannt. Dies liegt zum einen daran, daß die Verbrennung üblicherweise bei so hoher Temperatur durchgeführt wird, daß Transportprozesse und nicht die eigentliche Reaktion für den zeitlichen Verlauf der Umsetzung entscheidend sind, vgl. Kapitel ?? . Zum anderen liegt es aber auch in der immensen Vielfalt der Strukturen fester Kohlenstoffmaterialien begründet, die eine Eingrenzung und Definition der betrachteten Materialien bedingt.

So können nach Deimling und Kaltschmidt [?] unter dem Begriff Biomasse sämtliche rezenten Stoffe organischer Herkunft verstanden werden. Dies sind somit lebende sowie abgestorbene (jedoch noch nicht fossile) Pflanzen und Tiere, die aus ihnen resultierenden Rückstände bzw. Nebenprodukte (z. B. tierische Exkrememente) und im weiteren Sinne alle Stoffe, die durch technische Umwandlung oder Nutzung entstanden sind (z. B. Papier, Zellstoff, Schlachthofabfälle, organische Hausmüllfraktion, Pflanzenöl oder Alkohol). Die Abgrenzung der Biomasse gegenüber den fossilen Energieträgern beginnt beim Torf, der bereits zu den fossilen Energieträgern gerechnet wird. Die thermische Zersetzung organischer Stoffe unter Luftabschluß wird als Pyrolyse bezeichnet, die festen Pyrolyseprodukte bzw. -rückstände als Pyrolysate.

Reaktionskinetische Untersuchungen zur Oxidation von Pyrolysaten aus Biomasse mit Sauerstoff tauchen erst seit den 80er und verstärkt seit den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts in der wissenschaftlichen Literatur auf. Der Auslöser für diese Entwicklung ist im gestiegenen Umweltbewußtsein, bzw. dem daraus resultierenden Interesse an der energetischen und stofflichen Nutzung von Rest- bzw. Abfallstoffen aus Biomasse sowie der Verkürzung des Kohlendioxid-Kreislaufs durch Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen, zu sehen. Als nachwachsende Rohstoffe werden land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die einer Verwendung im Nichtnahrungsbereich zugeführt werden, bezeichnet. Mit der Wiederentdeckung der Vergasung pflanzlicher Biomasse zur Erzeugung brennbarer Gase wuchs das wissenschaftliche Interesse an der Oxidationskinetik ihrer festen Pyrolyseprodukte.

Die technische Vergasung kohlenstoffreicher Feststoffe kann in drei Schritte aufgeteilt werden: Trocknung, Pyrolyse und Vergasung. Im Verhältnis zur Verbrennung wird die eigentliche Vergasung mit Sauerstoff bei relativ niedriger Temperatur durchgeführt und der feste Reaktionspartner, das Pyrolysate, ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial i. a.

weniger reaktiv gegenüber Sauerstoff. Daher verläuft die Vergasung oft in einem Bereich, in dem der Reaktionsverlauf nicht ausschließlich von Transportprozessen, sondern auch von der eigentlichen Reaktion bestimmt wird. Es ist deshalb wichtig für die Modellierung von Vergasungsreaktoren, reaktionskinetische Daten für die ablaufenden Reaktionen zur Verfügung zu haben.

In dieser Arbeit sollen zunächst die allgemeinen Grundlagen reaktionskinetischer Untersuchungen vorgestellt werden, bevor gezielt auf die Besonderheiten von heterogenen Reaktionen und speziell der Oxidation von Kohlenstoffmaterialien mit Sauerstoff eingegangen wird. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der noch immer nicht abgeschlossenen Suche nach der Ermittlung des Reaktionsorts, dem Teil der Feststoffoberfläche, an dem die Reaktion tatsächlich stattfindet.

Einen wichtigen Teil dieser Arbeit wird eine Übersicht über bisher veröffentlichte wissenschaftliche Literatur im Bereich der Untersuchung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion einnehmen. Dabei soll die Betrachtung auf zwei Teilbereiche fokussiert werden, zu denen sich in der Literatur keine umfassenderen Übersichten finden. Dies betrifft zum einen das relativ junge Forschungsgebiet der reaktionskinetischen Untersuchungen der Reaktion von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse mit Sauerstoff, zum anderen die Vielzahl der bisher vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen für die Umsetzung von festem Kohlenstoff mit molekularem gasförmigem Sauerstoff.

Den Schwerpunkt dieser Arbeit wird die experimentelle Untersuchung der Oxidationsreaktion eines Pyrolysats aus Maispflanzen mit Sauerstoff bilden. Dazu soll zunächst eine Versuchsanlage konstruiert und gebaut werden, die es ermöglicht, parallel zu den reaktionskinetischen Messungen auch die spezifische reaktive innere Oberfläche des Feststoffs zu bestimmen. Neben den Kinetik-Experimenten und den Oberflächenmessungen sollen Untersuchungen zur Charakterisierung des Feststoffs hinsichtlich seiner Reaktionseigenschaften durchgeführt werden.

Aus Vergleichbarkeitsgründen sollte sich die Auswertung der Experimente zunächst an früheren Arbeiten zur Oxidationskinetik von Pyrolysaten aus Biomasse orientieren. Daher sollen in einem ersten Schritt kinetische Parameter aus der umgesetzten Kohlenstoffmasse berechnet werden. In einem zweiten Schritt kann die Ermittlung kinetischer Parameter für die Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit der reaktiven inneren Oberfläche als Bezugsgröße erfolgen.

Des Weiteren soll anhand der Ergebnisse der reaktionskinetischen Experimente ein Reaktionsmechanismus für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion entwickelt werden. Aus

den Meßergebnissen der experimentellen Kinetikuntersuchungen können mit Hilfe eines numerischen Optimierungsalgorithmus kinetische Parameter für die einzelnen Teilreaktionen des Reaktionsmechanismus ermittelt werden.

Den Abschluß der Arbeit soll die Verifizierung des Reaktionsmechanismus und der dazugehörigen kinetischen Parameter durch den Vergleich der aus dem Modell und aus gemessenen Konzentrationswerten berechneten Reaktionsgeschwindigkeit bilden.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für die reaktionskinetischen Untersuchungen der Reaktion von Kohlenstoffmaterialien mit Sauerstoff dargestellt werden. Dazu gehört zunächst eine Einführung in die Stöchiometrie chemischer Reaktionen, um die Stoffmengenänderungen der einzelnen Spezies miteinander verknüpfen zu können. Daran anschließend werden grundlegende Betrachtungen zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeit und reaktionskinetischen Parametern von chemischen Reaktionen angestellt.

In Kapitel ?? werden Besonderheiten für die Behandlung heterogener Reaktionen erörtert, wobei sich das Kapitel ?? auf die Grundlagen der reaktionskinetischen Betrachtungen der Oxidation von Kohlenstoffmaterialien bezieht. Das Kapitel ?? nimmt eine Sonderstellung ein, da dort die Wahl der Methode zur Bestimmung des Reaktionsortes transparent und die Begriffe für den Reaktionsort in der wissenschaftlichen Literatur verständlich gemacht werden sollen. Dies geschieht anhand der Darstellung der Entwicklungsstufen bis zur Einführung der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche als Reaktionsort für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion.

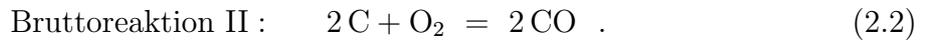
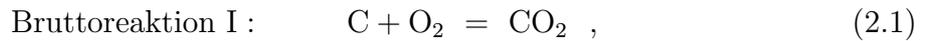
2.1 Stöchiometrie

Die Stöchiometrie umfaßt das Regelwerk, dem die Änderung der Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches während des Ablaufs einer chemischen Reaktion unterliegt. Eine stöchiometrische Gleichung, oder Reaktionsgleichung, gibt an, in welchem Stoffmengenverhältnis die einzelnen Spezies des Reaktionsgemisches an der Stoffwandlung beteiligt sind. Die Grundlage dafür bilden die Elementbilanzen, die für alle chemischen Stoffwandlungsprozesse erfüllt sein müssen, vgl. Baerns et al. [?] sowie Fitzer et al. [?].

Die Anzahl der Bruttoreaktionsgleichungen die nötig sind, um ein System zu beschreiben, erhält man aus dem Rang der Element-Spezies-Matrix, vgl. Steinfeld und Hase [?]. Für die Matrix der Reaktion von Kohlenstoff und Sauerstoff mit Bildung von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂)

Element	Spezies			
	C	O ₂	CO	CO ₂
C	1	0	1	1
O	0	2	1	2

ist dieser Rang zwei, daher sind zwei linear unabhängige Bruttoreaktionsgleichungen zur Systembeschreibung nötig, z.B.



Die konstanten Koeffizienten der einzelnen Spezies in den beiden Gleichungen sind die Beträge ihrer stöchiometrischen Koeffizienten ν_i , diese sind lt. Konvention rechts des Gleichheitszeichens positiv, links davon negativ, vgl. Espenson [?]. Aus den Gleichungen (??) und (??) wird deutlich, daß durch die Bestimmung der Stoffmengenänderungen von CO und CO₂ auch die Stoffmengenänderungen der anderen Spezies berechnet werden können.

Die beiden Bruttoreaktionsgleichungen werden über die zu jeder Zeit zu erfüllenden Elementebilanzen

$$n_{C,0} = n_C + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} \quad (2.3)$$

$$n_{O,0} = 2 n_{\text{O}_2} + 2 n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} \quad (2.4)$$

miteinander verknüpft. Da der feste Kohlenstoff an den Bruttoreaktionen I und II teilnimmt, stellt seine Stoffmengenänderung eine summarische Größe aus dem Ablauf dieser beiden Reaktionen dar. Die Stoffmengenänderungen von CO und CO₂ können hingegen eindeutig einer der beiden Bruttoreaktionen zugeordnet werden. Durch Differenzieren der Kohlenstoffbilanz nach der Zeit ergibt sich folgende Kontrollbeziehung, der die reaktionskinetischen Messungen folgen müssen:

$$\frac{dn_{C,\Sigma}}{dt} = \frac{dn_{C,I}}{dt} + \frac{dn_{C,II}}{dt} = - \frac{dn_{\text{CO}}}{dt} - \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} \quad . \quad (2.5)$$

2.2 Kinetik chemischer Reaktionen

Das Ziel reaktionskinetischer Untersuchungen ist stets die Beschreibung des Verhaltens von Systemen, die sich nicht im chemischen Gleichgewicht befinden. Auch solche Systeme müssen die differentielle Stoffbilanz nach Damköhler [?]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \nabla \vec{\varphi}_D - \nabla(\vec{w} c_i) + r_{i,\Sigma} \quad (2.6)$$

erfüllen. Der Speicherterm auf der linken Seite beschreibt die zeitliche Stoffmengenänderung der Spezies i im Bilanzgebiet und steht dem diffusiven und konvektiven Transport über die Systemgrenze (Transportterm) sowie dem Verbrauch bzw. der Bildung der Spezies durch chemische Reaktionen (Quellterm) gegenüber.

Für einen quasistationären, durchströmten Differentialreaktor entfällt zunächst der zeitabhängige Speicherterm. Da per Definition in einem Differentialreaktor maximal

5% der fluiden Ausgangsstoffe umgesetzt werden dürfen, können die Konzentrationsgradienten in der frei strömenden Phase vernachlässigt werden. Dadurch entfällt auch der diffusive Teil des Transportterms, und es kann für jeden Reaktorteil die gleiche Konzentration für die Stoffwandlung angesetzt werden. Für einen quasistationären, durchströmten Differentialreaktor kann also der Quellterm aus der Konzentration am Reaktoreintritt und -austritt bestimmt werden.

Den Quellterm der differentiellen Stoffbilanz bildet die Summe der Bildungs- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeit für die Spezies i , welche über die äquivalente Reaktionsgeschwindigkeit definiert werden:

$$r = \frac{r_i}{\nu_i} = \frac{1}{\nu_i \mathcal{O}} \frac{dn_i}{dt} . \quad (2.7)$$

Unter Verwendung dieser Definition ergibt sich aus der Kontrollgleichung (??):

$$r_{C,\Sigma} = -r_I - 2 r_{II} . \quad (2.8)$$

In Gleichung (??) ist der Reaktionsort \mathcal{O} enthalten, der meist (z.B. bei homogenen Reaktionen) ein Volumen ist. Da heterogene Reaktionen an der Phasengrenzfläche, für Gas-Feststoff-Reaktionen ist dies die Feststoffoberfläche, stattfinden, empfiehlt es sich hier, den Reaktionsort als Fläche auszudrücken. Bei quasihomogener Betrachtung des Gas-Feststoff-Systems kann jedoch auch die Wahl eines Volumens als Reaktionsort \mathcal{O} , wie für Gleichung (??), sinnvoll sein, vgl. Satterfield [?] und Levenspiel [?]. Wird die Stoffmengenänderung nicht auf den Reaktionsort bezogen, so ist die Bezeichnung Reaktionsstrom \mathcal{R} zu verwenden, vgl. Wiesmann [?].

Der Begriff Reaktivität ist undefiniert und kann lediglich als Reaktionsfähigkeit eines Stoffes verstanden werden. Vergleichende Betrachtungen der Reaktivität verschiedener Stoffe können nur unter Einhaltung gleicher Reaktionsbedingungen angestellt werden, vgl. Meza-Renken [?]. Des weiteren ist es zulässig, die Erhöhung oder Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Änderung eines einzigen Systemparameters als Reaktivitätssteigerung bzw. -senkung zu bezeichnen.

Teilchen, die miteinander reagieren sollen, müssen sich am „selben Ort“ befinden bzw. zusammenstoßen. Für fluide Phasen kann aus der statistischen Thermodynamik hergeleitet werden, daß die wahrscheinlichste räumliche Verteilung einer bestimmten Anzahl von Mikroteilchen ihre Gleichverteilung ist, vgl. Butt [?] sowie Kortüm und Lachmann [?]. Somit ist die Konzentration c_i einer Spezies i proportional zur Wahrscheinlichkeit, daß sich ein solches Molekül an einem bestimmten Ort befindet. Dies gilt ebenso für jedes Teilchen, das mit dem o.g. reagieren soll und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich mehrere Teilchen zur selben Zeit am selben Ort befinden, ist das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten. Damit kann nach Espenson [?] für die Konzentrationsabhängigkeit der

Reaktionsgeschwindigkeit folgender Ausdruck, anhand der Reaktionsgleichung für eine homogene Reaktion, angesetzt werden:

$$r = k \prod_i^{\text{Edukte}} c_i^{\nu_i} . \quad (2.9)$$

Die verwendete Reaktionsgleichung ist somit für reaktionskinetische Betrachtungen von großer Bedeutung, und nur eine wirklich ablaufende Reaktionsgleichung gibt den korrekten Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der einzelnen Spezies wieder. Da Bruttoreaktionen jedoch i.a. nicht den realen Reaktionsverlauf darstellen, ist meistens eine Aufspaltung der Reaktion in mehrere Teilschritte, sogenannte Elementarreaktionen, nötig, vgl. Pilling [?]. Innerhalb eines solchen Reaktionsmechanismus ist in der Regel die Elementarreaktion reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend, die am langsamsten verläuft. Selbstverständlich ist ein gleichzeitiger Einfluß mehrerer Elementarreaktionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit möglich.

Der in Gleichung (??) enthaltene Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k ist eine Temperaturfunktion. Die im allgemeinen für diese Funktion herangezogene Beziehung ist nach Carberry [?] der empirische Arrhenius-Ansatz

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) . \quad (2.10)$$

Mit der scheinbaren Aktivierungsenergie E_A und dem präexponentiellen Faktor k_0 enthält diese Gleichung zwei reaktionsspezifische Konstanten. Leitet man die Funktion $k(T)$ aus der statistischen Thermodynamik her, so erhält man neben einem exponentiellen Term, analog dem Arrhenius-Ansatz, zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit des k_0 . Für praktische Anwendungen kann jedoch die Proportionalität des k_0 zu T (nach der Theorie des Übergangszustandes nach Eyring et al. [?]) bzw. zu \sqrt{T} (nach der Stoßtheorie der kinetischen Gastheorie) gegenüber dem exponentiellen Term vernachlässigt werden, vgl. Logan [?] und Laidler [?].

Zur Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter E_A und k_0 wird die, für konstante Konzentration gemessene, Reaktionsgeschwindigkeit allgemein in ein sogenanntes Arrhenius- oder $\ln k-1/T$ -Diagramm eingetragen, vgl. Carberry [?]. Die gesuchten Parameter ergeben sich aus der Steigung ($-E_A/R$) und dem Ordinatenabschnitt ($\ln k_0$) der resultierenden Geraden.

2.3 Kinetik heterogener Reaktionen

Liegen die Reaktionspartner in verschiedenen Phasen vor, so spricht man von heterogenen Reaktionen. Die wichtigste Form heterogener Reaktionen ist die Gas-Feststoff-Reaktion,

von diesem Typ ist auch die Reaktion fester Kohlenstoffmaterialien aus der Pyrolyse von organischen Substanzen mit gasförmigem Sauerstoff. Solche Kohlenstoffmaterialien besitzen meist eine ausgeprägte Porenstruktur, so daß sich ein Großteil ihrer Oberfläche im Inneren der Partikeln befindet. Somit stellt nach Radovic et al. [?] vor allem diese innere Oberfläche die Phasengrenzfläche zwischen der Gasphase und der festen Phase, und damit den Reaktionsort \mathcal{O} , dar. Zu beachten ist jedoch, daß die Reaktion im allgemeinen nicht auf der gesamten inneren Oberfläche ablaufen kann. Die Orte an der Feststoffoberfläche, an denen eine Reaktion möglich ist, werden als aktive Stellen, sofern es sich jeweils um ein einzelnes Oberflächenatom handelt, oder als aktive Zentren bezeichnet. Dabei kann ein aktives Zentrum ein Ensemble von aktiven Stellen sein. Der Gesamtprozeß kann nach Meza-Renken [?] in folgende Teilschritte gegliedert werden:

1. Grenzschichtdiffusion der gasförmigen Ausgangsstoffe an die äußere Partikelgrenze,
2. Porendiffusion der gasförmigen Ausgangsstoffe von der äußeren Partikelgrenze ins Innere der Partikel,
3. Adsorption der gasförmigen Ausgangsstoffe an der Feststoffoberfläche,
4. Migration der adsorbierten Spezies auf der Feststoffoberfläche,
5. Oberflächenreaktion,
6. Migration der adsorbierten Reaktionsprodukte auf der Feststoffoberfläche,
7. Desorption der Reaktionsprodukte von der Feststoffoberfläche,
8. Porendiffusion der Reaktionsprodukte bis zur äußeren Partikelgrenze,
9. Grenzschichtdiffusion der Reaktionsprodukte von der äußeren Partikelgrenze weg ins Innere der Fluidphase.

Abbildung ?? zeigt die formale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und die verschiedenen Einflußbereiche der einzelnen Prozeßschritte nach Rossberg und Wicke [?]. In diesem Diagramm steht $r_{V_{eff}}$ für die effektive volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit, T für die Reaktionstemperatur, \dot{V}_{Gas} für den Volumenstrom der konvektiven Gasströmung, E_A für die scheinbare Aktivierungsenergie und L_K für den Partikeldurchmesser. Die verschiedenen Einflußbereiche sind mit I, II und III gekennzeichnet und werden im folgenden erläutert.

Wie in Kapitel ?? erwähnt, sollten für die Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter k_0 und E_A Stofftransportprozesse keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Um einen solchen Einfluß ausschließen zu können, sind experimentelle Untersuchungen oder eine theoretische Abschätzung des Verhältnisses der Stofftransport- zur Reaktionsgeschwindigkeit notwendig.

Experimentell läßt sich ein möglicher Stofftransporteinfluß ermitteln, indem die Länge der Transportwege bei sonst gleichen Versuchsparametern variiert wird. Soll die Stoffwandlung im rein kinetisch bestimmten Bereich stattfinden (Bereich I in Abbildung ??), so darf eine Veränderung des konvektiven Gasstroms ebensowenig den Reaktionsstrom beeinflussen wie Änderungen der Schütthöhe der Probe oder des Partikeldurchmessers, vgl. Magnaterra et al. [?].

Die Temperaturabhängigkeit der Stofftransportvorgänge ist wesentlich geringer als die der kinetisch bestimmten Reaktion. Dies führt dazu, daß sich bei steigender Temperatur Konzentrationsgradienten innerhalb der Partikeln ausbilden können, die ihrerseits einen Einfluß auf den Reaktionsstrom ausüben. Im porediffusionsbestimmten Bereich (Bereich II in Abbildung ??) läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsstroms \mathcal{R} nach Jüntgen und van Heek [?] näherungsweise durch folgende Beziehung beschreiben:

$$\mathcal{R} \sim \exp\left(\frac{-E_A}{2RT}\right) . \quad (2.11)$$

Nach Thiele [?] ist es bei hoher Temperatur auch möglich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich vom Stoffübergang von der Gasphase zur äußeren Oberfläche der Partikeln bestimmt wird oder daß praktisch keine Edukte mehr ins Innere der Partikeln gelangen, da sie bereits komplett an der äußeren Oberfläche reagieren (Bereich III in Abbildung ??). Dabei kann der Reaktionsstrom sowohl maßgeblich vom Gasstrom wie von der Reaktionsgeschwindigkeit an der äußeren Oberfläche beeinflußt werden.

Theoretisch kann der Stofftransporteinfluß durch die Berechnung des Nutzungsgrads η abgeschätzt werden. Dieser Nutzungsgrad ist der Quotient des effektiven Reaktionsstroms geteilt durch den Reaktionsstrom, der sich ergäbe, wenn über die gesamte innere Oberfläche die Reaktionsbedingungen vorlägen, die an der äußeren Partikeloberfläche herrschen. Für einen Reaktionsprozeß im kinetisch bestimmten Bereich darf der Nutzungsgrad η nach Jüntgen und van Heek [?] den Wert 0,95 nicht unterschreiten.

2.3.1 Kinetik der Oxidation von Kohlenstoffmaterialien

Die drei wichtigsten Oxidationsmittel zur technischen Vergasung von Kohlenstoffmaterialien und die dazugehörigen Bruttoreaktionsgleichungen sind nach Walker et al. [?]:

1. Sauerstoff (Verbrennungsreaktionen)



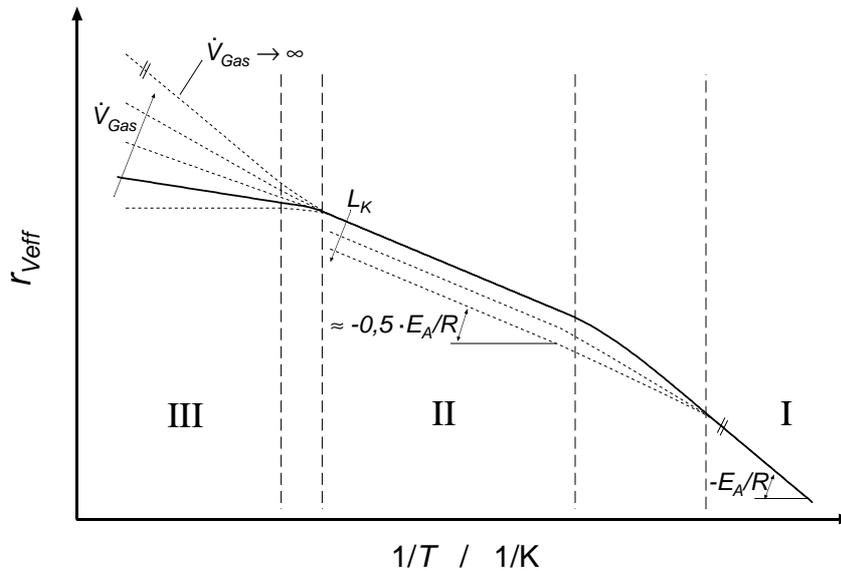


Abbildung 2.1: Arrhenius-Diagramm mit den verschiedenen bestimmten Bereichen der Reaktionsgeschwindigkeit nach Rossberg und Wicke [?]

2. Kohlendioxid (Boudouard-Reaktion)



3. Wasser (heterogene Wassergasreaktion)



In dieser Arbeit soll die Oxidation mit Sauerstoff betrachtet werden, daher wird die heterogene Wassergasreaktion (??) im weiteren nicht behandelt. Die Boudouard-Reaktion (??) nimmt eine Sonderrolle ein, da sie nach Radovic et al. [?] über die gleichen Zwischenprodukte verläuft wie die Oxidation mit Sauerstoff.

Für die Ermittlung reaktionskinetischer Parameter für die Oxidation von Kohlenstoffmaterialien wird sehr häufig die durch einfache Wägung meßbare Masse m des Feststoffs mit einem an die umsetzbare Masse angenäherten Wert als Bezugsgröße bzw. der dimensionslose Abbrand a als Reaktionskenngröße gewählt. In der Literatur finden sich viele unterschiedliche Definitionen für den Abbrand, siehe auch Tabelle ??; in dieser Arbeit wird der Abbrand wie folgt definiert:

$$a = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_{\text{Asche}}} \quad . \quad (2.16)$$

Zu beachten ist dabei, daß sich die Anfangsmasse m_0 auf den Beginn der Oxidation bezieht und die Probe zu diesem Zeitpunkt keine hygroskopische Feuchtigkeit mehr aufweist. Da

die Feststoffmasse allerdings keine zulässige Variable für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, muß von einem Reaktionsmassenstrom \mathcal{R}_m gesprochen werden, vgl. Wiest [?]. In Anlehnung an die Gleichungen ?? und ?? kann mit der Feststoffmasse als Reaktionskenngröße für die Sauerstoffoxidation von Kohlenstoffmaterialien nach van Heek und Mühlen [?] folgender Ansatz gemacht werden:

$$\mathcal{R}_m = \frac{da}{dt} = - \frac{1}{m_0 - m_{Asche}} \cdot \frac{dm}{dt} = k_{0,m} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot (1-a)^{n_a} \cdot c_{O_2}^{n_{O_2}} \quad (2.17)$$

Im Gegensatz zu Gleichung ?? wird hier die Konzentration des Kohlenstoffs durch den näherungsweise dazu proportionalen Ausdruck $1 - a$ ersetzt sowie anstelle der stöchiometrischen Koeffizienten die Reaktionsordnungen n_i bezüglich der einzelnen Spezies als Variablen eingeführt. Die aus einem solchen Ansatz abgeleiteten Parameter geben zwar Anhaltspunkte bezüglich der Reaktionsfähigkeit des verwendeten Feststoffs, Rückschlüsse auf die elementaren Vorgänge während der Reaktion lassen sie jedoch, aufgrund der starken Vereinfachungen, kaum zu, siehe auch Kapitel ??.

Ein großes Problem bei der reaktionskinetischen Betrachtung der Oxidation von Kohlenstoffmaterialien ist die Bestimmung des Reaktionsortes \mathcal{O} , vgl. Kapitel ?? und Gleichung (??). Eine geläufige Methode ist dabei die Ermittlung der scheinbaren spezifischen inneren Oberfläche eines porösen Feststoffs durch Sorptionsmessungen mit Stickstoff bei 77 K oder mit Kohlendioxid bei 298 K und anschließender Auswertung nach Brunauer et al. [?] (BET-Methode) bzw. nach Dubinin [?] (Dubinin-Radushkevich). Dabei wird von der Menge der physisorbierten Gasmoleküle auf die innere Oberfläche der Proben geschlossen. Diese scheinbare spezifische innere Oberfläche wird oft auch als „Total Surface Area (TSA)“ bezeichnet, vgl. Laine et al. [?]. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich für die Bruttoreaktionsgleichungen (??) und (??):

$$r_{TSA} = \frac{1}{\nu_i A_{TSA}} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot k_{0,TSA} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot f(a, c_{O_2}) \quad (2.18)$$

Der konzentrationsabhängige Term in Gleichung (??) kann verschiedenen Ansätzen wie z.B. dem einfachen Produktansatz nach Gleichung (??) oder einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz folgen, vgl. van Heek und Mühlen [?].

Die Wahl der TSA als Reaktionsort für die Oxidation von Kohlenstoffmaterialien ist allerdings nur bedingt sinnvoll, da solche Reaktionen nur an Oberflächenplätzen stattfinden können, an denen eine Bildung von Zwischenprodukten (Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe) möglich ist, vgl. Wiesmann [?].

2.3.2 Methoden zur Ermittlung des Reaktionsortes für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion

Die Gesamtheit der Oberfläche, an der die o.g. Zwischenprodukte gebildet werden können, bezogen auf die Feststoffmasse, wird als spezifische aktive innere Oberfläche oder „Active Surface Area (ASA)“ bezeichnet. Ist das Verhältnis von TSA zu ASA konstant, so können auch mit der TSA gleich gute Ergebnisse erzielt werden, eine konstante Proportionalität zur ASA bzw. zum wahren Reaktionsort ist nach Khan [?] jedoch selten.

Für die Oxidation von Kohlenstoffmaterialien führen Laine et al. [?] die ASA als Reaktionsort ein. Ihre Ermittlung erfolgt durch die Erfassung der Menge Sauerstoff, die an der Oberfläche eines Kohlenstoffmaterials chemisorbiert. Nach Lizzio et al. [?] wird je nach Material eine Chemisorptionstemperatur von 100 bis 300 °C gewählt. Sie sollte nicht zu hoch sein, um eine fortschreitende Oxidation auszuschließen und nicht zu niedrig, um ein möglichst rasches Erreichen des Sorptionsgleichgewichts zu gewährleisten.

Cypres et al. [?], Cheng und Harriot [?], Khan [?] sowie Ehrburger et al. [?] stellen Methoden vor, bei denen die ASA aus der Massenzunahme während der Chemisorption des Sauerstoffs bestimmt wird. In den Verfahren nach Laine et al. [?], Taylor und Walker [?, ?], Jenkins und Piotrowski [?] sowie Radovic und Lizzio [?] wird die ASA mittels quantitativer Gasanalyse der Desorptionsprodukte CO und CO₂ während des Aufheizens der Probe auf 950 bis 1000 °C berechnet. Des Weiteren sind auch volumetrische Sorptionsmessungen in Vakuumapparaturen zur Bestimmung der ASA möglich, vgl. Tong et al. [?], Ismail [?] sowie Hoffman und Lowry [?]. Jedem chemisorbierten Sauerstoffatom wird ein Kohlenstoffoberflächenatom in Kantenlage eines Graphitkristalls und somit nach Laine et al. [?] eine Fläche von 0,083 nm² zugeordnet. Die in der Literatur dokumentierten kinetischen Untersuchungen mit der Verwendung der ASA als Reaktionsort ergeben für die Oxidation von Kohlenstoffmaterialien gute Ergebnisse lediglich bis zu einem Abbrand von etwa 40%.

Nach Causton und McEnaney [?] werden Desorptionsversuche, denen ein fester Temperaturverlauf vorgegeben wird (üblicherweise eine konstante Aufheizgeschwindigkeit), als Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) bezeichnet. Dabei gibt die Auftragung der Desorptionsprodukte über der Temperatur oder der Zeit Aufschlüsse über die energetische Verteilung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe an der Oberfläche. Diese Heterogenität der Kohlenstoffoberfläche stellt wiederum die Wahl der ASA als Reaktionsort in Frage. Nach Radovic et al. [?] verläuft die Reaktion über ein Zwischenprodukt, das erst bei 900 °C desorbiert, bei einer Temperatur unterhalb 400 °C wesentlich langsamer als die Reaktion über ein bereits bei 400 °C desorbierendes Zwischenprodukt.

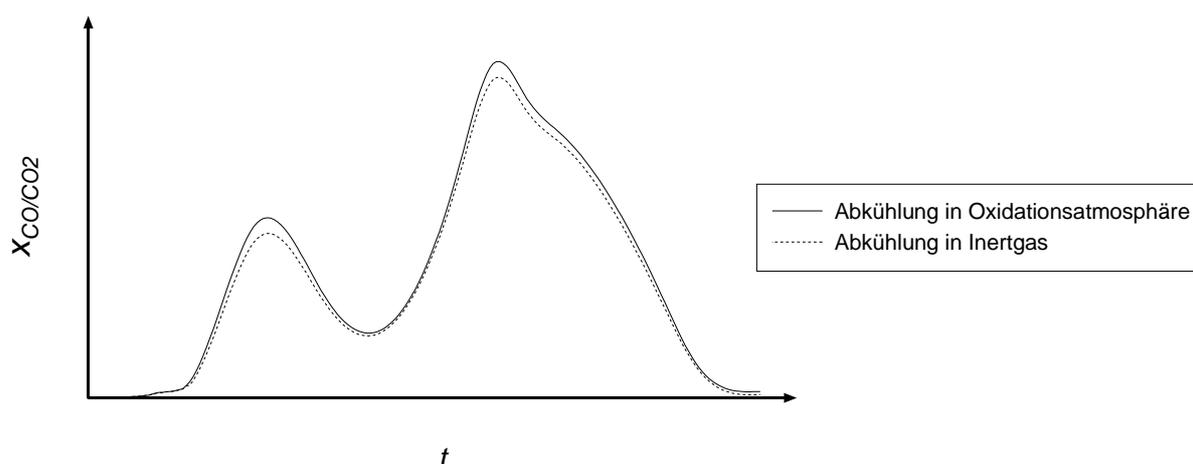


Abbildung 2.2: Bestimmung der reaktiven inneren Oberfläche (RSA) mittels Temperaturprogrammierter Desorption (TPD)

Um der unterschiedlichen Stabilität der Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenzwischenprodukte Rechnung zu tragen, führen zunächst Laine et al. [?] die nicht-besetzte aktive innere Oberfläche oder „Unoccupied Active Surface Area (UASA)“ ein. Dieses Konzept scheitert jedoch an der unzulänglichen Meßmethode, die nach Taylor und Walker [?] für einige Kohlenstoffmaterialien negative Werte für die UASA liefert.

Von Jenkins und Piotrowski [?] wird die spezifische reaktive innere Oberfläche oder „Reactive Surface Area (RSA)“ eingeführt. Die RSA von teiloxidierten Kohlenmaterialien kann auf zwei verschiedene Weisen in kontinuierlich durchströmten Reaktoren ermittelt werden. Zum einen ist es möglich, die RSA nach Radovic et al. [?] aus der Differenz der Integrale zweier verschiedener TPD-Spektren zu berechnen, siehe Abbildung ???. Der Unterschied zwischen den beiden TPD-Spektren besteht dabei in der Art des Abbruchs der Oxidationsreaktion. Zunächst wird die Oxidation durch schnelles Abkühlen der Probe auf 120 °C gestoppt und erst dann der Gasstrom auf reines Inertgas umgestellt. Zur Aufnahme des zweiten TPD-Spektrums wird umgekehrt verfahren.

Radovic et al. [?] begründen dieses Vorgehen damit, daß die weniger stabilen Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe, die für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich sind, während des ersten Durchgangs beim Abbruch der Reaktion auf der Oberfläche fixiert werden, so daß sie während der Desorptionsphase neben den stabilen Oberflächenkomplexen als CO und CO₂ detektierbar sind. Im zweiten Durchgang können diese Komplexe bereits nach dem Umschalten auf Inertgas, und damit vor dem Start der TPD, desorbieren.

Wesentlich einfacher ist die Möglichkeit der Bestimmung der RSA nach der von Freund [?] für die CO₂-Vergasung von Kohlenstoffmaterialien eingeführten Methode der Messung

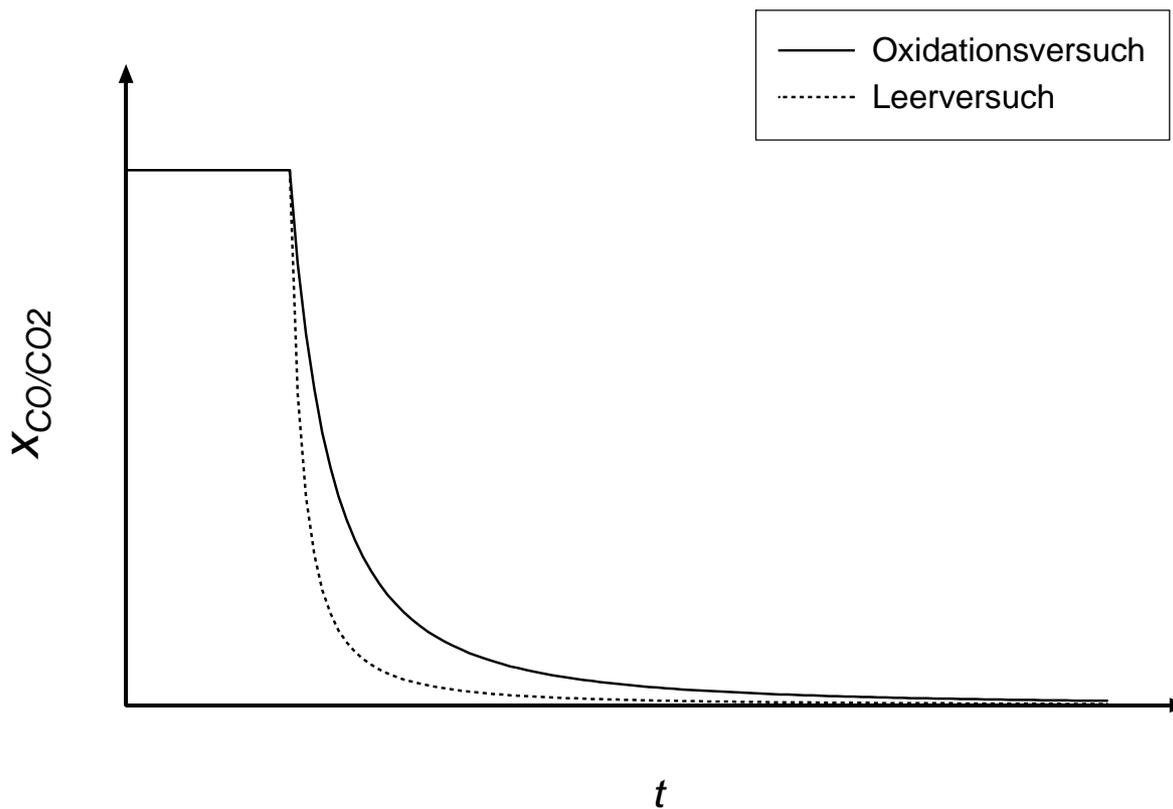


Abbildung 2.3: Bestimmung der reaktiven inneren Oberfläche (RSA) durch die Messung der Übergangskinetik (TK-Messung)

von Übergangskinetiken oder „Transient Kinetics“ (TK). Eine TK-Messung wird durchgeführt, indem die Oxidation durch Umschalten des Gasstroms auf Inertgas abgebrochen und die abklingende CO- und CO₂-Konzentration aufgezeichnet werden. Daneben wird in einem Leerversuch eine Abklingkurve für die gleiche Gaskonzentration, jedoch ohne Feststoffprobe, aufgenommen. Die reaktive innere Oberfläche wird nach Lizzio et al. [?] aus der Differenz der Integrale dieser beiden Abklingkurven berechnet, siehe Abbildung ??.

Die Untersuchungen von Radovic et al. [?] haben gezeigt, daß beide Methoden zur Ermittlung der reaktiven inneren Oberfläche im Rahmen ihrer Genauigkeiten übereinstimmende Ergebnisse liefern. Dabei hat die Methode der TK-Messung Vorteile, wie: Schnellere Messung, keine Veränderung der Proben durch starkes Aufheizen, nur ein Meßdurchgang pro Meßpunkt ist nötig und vor allem ist eine weitere Oxidationskinetikmessung mit derselben Probe möglich.

Die Ermittlung der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche mittels TK-Messungen stellt die zur Zeit gebräuchliche Methode zur Bestimmung des Reaktionsortes bei der Oxidation

von Kohlenstoffmaterialien dar. Andere, jedoch weniger gebräuchliche Methoden sind die Bestimmung

- der Calciumoxid-Oberfläche durch Aufspaltung des TPD-Spektrums in Einzelpeaks nach Salinas-Martinez de Lecea et al. [?] und Carzola-Amoros et al. [?],
- der graphitischen Kanten- und Basaloberfläche durch Kohlen- und Schwefeldioxid-adsorption nach Chen und Yang [?],
- der Elektronen-Akzeptor-Oberfläche durch Titration mit einer 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl-Lösung (TEMPO) nach Konovalova et al. [?] und Babenko et al. [?],
- der RSA-Bestimmung durch TK-Messungen mit verschiedenen Sauerstoffisotopen in Oxidationsatmosphäre nach Zhuang et al. [?] und
- der „working active sites“ durch TK-Messungen und modifizierter Auswertung nach Zhu et al. [?]

3 Literaturübersicht

Zur Kinetik der Sauerstoffoxidation von Kohlenstoffmaterialien existiert eine Vielzahl von Untersuchungen, allerdings ist der Anteil der Arbeiten zur Umsetzung fester Pyrolyseprodukte aus Biomasse gering. Der weitaus größte Teil der Untersuchungen behandelt die Oxidation von Stoffen auf Basis von Kohle, Erdöl und verschiedener Kunststoffe. Zwar ist das Reaktionsverhalten dieser Stoffe dem der Biomassepyrolysate ähnlich, doch lassen die Unterschiede in Form, Struktur und Zusammensetzung keine direkte Übertragung der Meßergebnisse zu. Einen guten Überblick über Kinetikuntersuchungen der Sauerstoffoxidation von Graphiten, Rußen sowie Kohle- und Kunststoffpyrolysaten geben Walker et al. [?], Laurendeau [?], Essenhigh [?] sowie Smith et al. [?].

Im Gegensatz zur Vielzahl der Kinetikuntersuchungen zur Sauerstoffoxidation von Kohlenstoffmaterialien ist in diesem Bereich nur eine begrenzte Anzahl von Reaktionsmechanismen veröffentlicht. Für eine sinnvolle Auswertung kinetischer Daten ist jedoch ein Ansatz für den Reaktionsmechanismus erforderlich. Bezüglich der Vorschläge von Reaktionsmechanismen für die Sauerstoffoxidation von Kohlenstoff in Pyrolysaten ist kein spezieller Ansatz für Materialien auf Lignocellulosebasis zu finden. Die folgende Literaturübersicht teilt sich daher in zwei Teile auf. Kapitel ?? beinhaltet die Oxidationskinetikkmessungen an Pyrolysaten aus Lignin, Cellulose und pflanzlicher Biomasse mit der Berechnung von reaktionskinetischen Parametern. Kapitel ?? gibt dagegen eine Übersicht über vorgeschlagene Mechanismen für die Reaktion von festem Kohlenstoff mit molekularem Gasphasen-Sauerstoff, die als Reaktionsgleichungssysteme formuliert sind und auf Untersuchungen von Kohlenstoffmaterialien wie Graphit, Ruße oder Pyrolysate aus Polymeren bzw. fossilen organischen Naturstoffen zurückgehen.

Zur zeitlichen Einordnung wird in den Tabellen und jeweils einmal im Text dieses Kapitels zusätzlich zu den Autoren auch das Erscheinungsjahr der besprochenen Arbeiten genannt.

3.1 Kinetikuntersuchungen der Sauerstoffoxidation von Pyrolyseprodukten aus Biomasse

Der zeitliche Ablauf eines Stoffwandlungsprozesses ist nicht unbedingt allein von der chemischen Reaktion abhängig, vgl. Kapitel ?. Daher ist dieser Überblick auf Untersuchungen beschränkt, die unter Bedingungen durchgeführt worden sind, die einen Einfluß von Wärme- und Stofftransportprozessen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließen oder ihn durch geeignete Berechnungen eliminieren. Ebenfalls unberücksichtigt bleiben Arbeiten, in denen ein zweiter Peak im Massenverlust-Temperatur-Diagramm bei der Degradation von Biomasse in sauerstoffhaltiger Atmosphäre als Pyrolysatoxidation interpretiert wird. Vor dem Hintergrund einer auch bis 1000 °C i. a. nicht vollständig

abgeschlossenen Pyrolyse und eines Einflusses der über den Versuchsverlauf variablen Pyrolysetemperatur auf die Reaktivität des Pyrolysats, erscheint eine derartige Betrachtung fragwürdig.

Trotzdem sind die Ergebnisse der einzelnen Arbeiten nicht uneingeschränkt miteinander vergleichbar, da z.B. die verschiedenen Ausgangsstoffe teilweise erhebliche Differenzen im Hinblick auf ihre Materialeigenschaften aufweisen. Um die Daten dennoch möglichst gut interpretierbar darzustellen, werden die Probeneigenschaften, sofern sie in der Literatur dokumentiert sind, weitgehend mit aufgeführt. Bei Elementaranalysedaten gilt das Hauptaugenmerk dem Kohlenstoff- und dem Wasserstoffgehalt der Proben, da die dokumentierten Stickstoff- und Schwefelgehalte gering sind (zusammen max. 2,16 %, Di Blasi et al. [?]) und der Sauerstoffgehalt i.a. als Differenz der wasser- und aschefrei gerechneten Probenmasse zu den gemessenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffmassen berechnet wird.

Darüber hinaus ist der stark unterschiedliche Aschegehalt der verschiedenen Proben hervorzuheben, der von weniger als 0,1 % (Cellulosepyrolysat, Kannan und Richards [?]) bis 25 % (Strohpyrolysat, Di Blasi et al. [?]) schwankt. Der Aschegehalt ist eine Näherung für den Gehalt an mineralischen Bestandteilen in Brennstoffen. Diese Mineralien sind anorganische Bestandteile, die einen erheblichen katalytischen bzw. inhibierenden Effekt auf die Reaktivität des Kohlenstoffs haben können. Für Cope et al. [?] gilt z.B. der Calciumoxidgehalt als das entscheidende Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung mit Sauerstoff. Eine gute Übersicht über die katalytische bzw. inhibierende Wirkung verschiedener Elemente und Verbindungen auf die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion geben McKee [?] und Mims [?].

Inbesondere die angegebenen Werte für den präexponentiellen Faktor k_0 sind nur bedingt vergleichbar, da diese Werte grundsätzlich vom jeweils gewählten reaktionskinetischen Ansatz, der Bezugsgröße und der Methode zur Bestimmung der ausgleichenden Geraden abhängen, welche zudem nicht immer deutlich dargestellt werden. Als Bezugsgröße für die Reaktion dient nicht allein die Feststoffoberfläche bzw. der Reaktionsort, sondern oft die Masse des Kohlenstoffmaterials oder des enthaltenen Kohlenstoffs. Ursache dafür ist vor allem die weit verbreitete Methode der Thermogravimetrie, die zwar flexibel einsetzbar ist, jedoch keine Informationen über die Feststoffoberfläche sowie deren Veränderung liefert und keine parallel verlaufenden Vorgänge unterscheidet. Die Umsetzung von Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) sowie die von gebundenem Wasserstoff zu Wasser und sämtliche Sorptionseffekte ergeben nur ein summarisches Massensignal, welches i. a. lediglich als Kohlenstoffoxidation gedeutet wird. Zwar ist dies in erster Näherung korrekt, die Aussagekraft der Meßergebnisse ist jedoch begrenzt.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß die aufgeführten Werte für den präexponentiellen Faktor k_0 und die Aktivierungsenergie E_A i. a. summarische formale Reaktionsparameter darstellen, deren Nutzen vor allem in der Vergleichbarkeit der Reaktivität unterschiedlicher Materialien bzw. in Anhaltspunkten bezüglich der Prozeßeigenschaften des untersuchten Materials besteht. Kinetische Parameter einzelner Teilreaktionen werden lediglich von Tam und Antal [?] für die Bildung von CO_2 berechnet.

Einen Überblick über die in diesem Kapitel vorgestellten Arbeiten gibt Tabelle ?? . Des weiteren sind in Abbildung ?? die Ergebnisse der einzelnen Arbeiten in ein Arrhenius-Diagramm eingetragen. Da eine Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit oder des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten aus den gegebenen Daten oft nicht möglich ist, wird in diesem Diagramm der auf die wasserfreie Anfangsprobenmasse $m_{wf,0}$ bezogene Reaktionsstrom der umgesetzten Kohlenstoffmasse über der reziproken Temperatur T^{-1} aufgetragen. Die eingezeichneten Geraden stellen die Ausgleichsgeraden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A im jeweils untersuchten Temperaturintervall dar. Zur besseren Vergleichbarkeit werden alle Daten für einen Sauerstoffpartialdruck von 21,3 kPa berechnet. Zusätzlich sind in diesem Diagramm Ergebnisse dieser Arbeit eingetragen. Dazu sind die in Tabelle ?? dargestellten kinetischen Parameter verwendet worden, die sich auf den Kohlenstoffumsatz an den fünf untersuchten Abbrandstufen beziehen.

Die in den vorgestellten Arbeiten verwendeten verschiedenen Meßmethoden lassen sich grob in vier Gruppen unterteilen, wobei die ausschließlich gravimetrischen Verfahren zahlenmäßig deutlich den Hauptteil ausmachen:

1. Methoden mit ausschließlich gravimetrischer Auswertung bei stets gleicher Sauerstoffkonzentration,
2. Methoden mit ausschließlich gravimetrischer Auswertung und variiertes Sauerstoffkonzentration zur Ermittlung deren Einflusses,
3. Methoden bei denen der Oxidationsverlauf ausschließlich durch Gasanalyse bestimmt wird,
4. Methoden bei denen Transporteinflüsse durch Berechnungen eliminiert werden.

Die Meßmethode von **Di Blasi et al., 1998 [?] und 1999 [?]** kann zur erstgenannten Kategorie gezählt werden, auch wenn dies der einzige betrachtete Fall ist, in dem nicht-isotherme Thermogravimetrie mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit verwendet wird. Di Blasi et al. untersuchen die Kinetik der Reaktion von Sauerstoff mit den Pyrolysaten

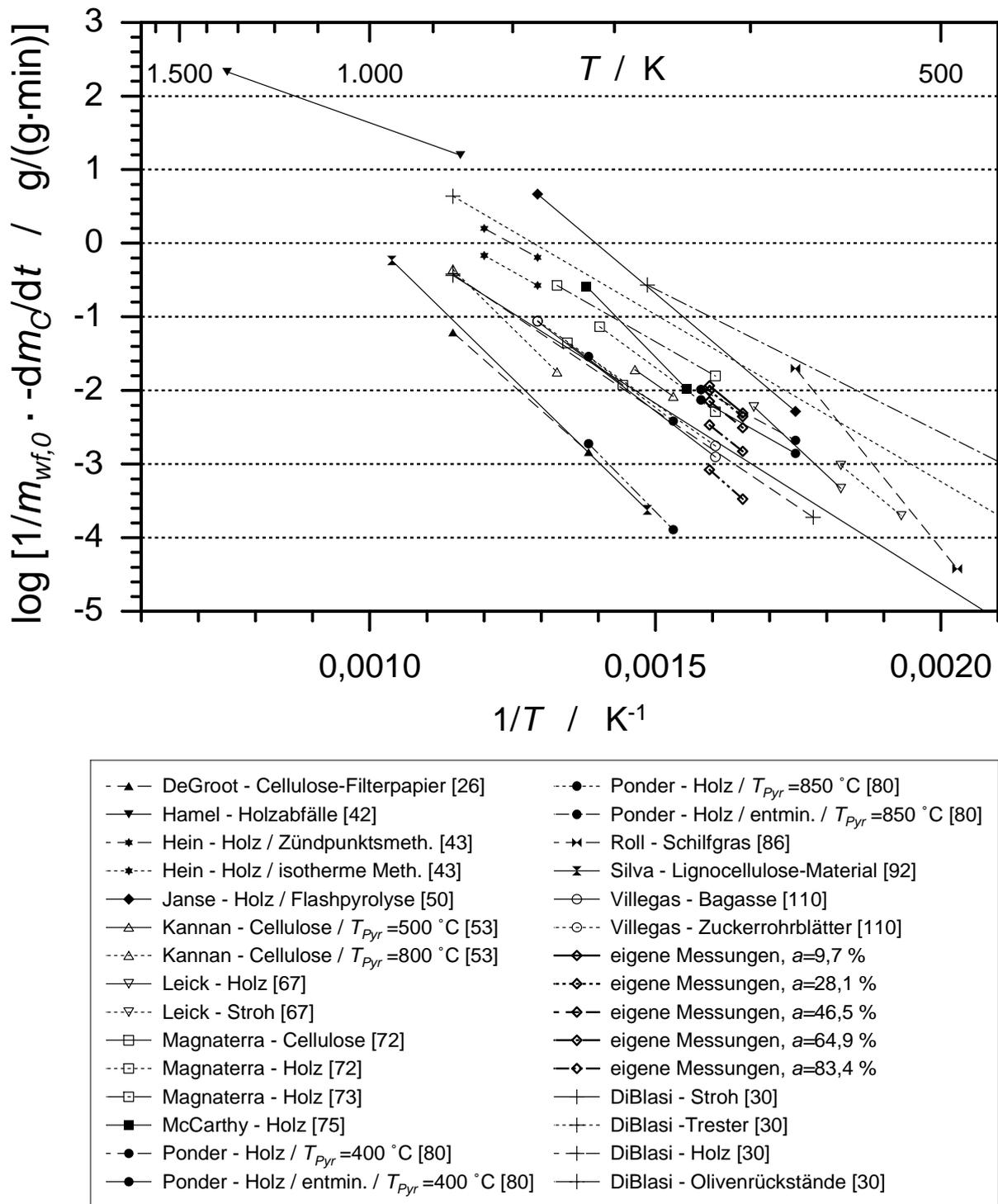


Abbildung 3.1: Vergleich der reaktionskinetischen Untersuchungen durch Auftragung im Arrhenius-Diagramm, der Reaktionsstrom der umgesetzten Kohlenstoffmasse wird auf die wasserfreie Anfangsmasse bezogen

Tabelle 3.1: Literaturübersicht bisheriger Untersuchungen der Reaktionskinetik von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse mit Sauerstoff, Teil 1

Quelle	Material	Bedingungen	Ansatz	E_A /(kJ/mol)	k_0
DeGroot, Richards 1991 [?]	pyrolysierte Cellulose aus Filterpapier 1000 °C, 10 min	Thermogravimetrie isotherm, 450-600 °C ca. 1 mg, $\dot{V}_{Gas} = 0,1$ l/min 10 % O ₂ , 5-10 % Umsatz	keine Angabe $\frac{0,05}{t(a=0,9)^{-t(a=0,95)}} = F \cdot \exp(-E_A/RT)$?	131,0	$5,0 \cdot 10^6$ min ⁻¹
Di Blasi et al. 1998 [?] und 1999 [?]	Pyrolysate aus Olivenrückstand, Weizenstroh, Holz und Trester 550-950 K $d \leq 2$ mm	Thermogravimetrie nicht-isotherm, Luft κ : 10-80 K/min Endtemp.: 673-873 K Schichtdicke: 140-150 μ m d : 60-150 μ m, 6-8 mg	$da/dt = k_0 \exp(-E_A/RT) P_{O_2} (1 - a)$ und $da/dt = k_0 \exp(-E_A/RT) P_{O_2} (1 - a)^{n_a}$ n_a : 0,700 - 1,637 $a = (m - m_{Asche}) / (m_0 - m_{Asche})$	71,6-100,4 76,1-89,6	$9,12 \cdot 10^5$ - $9,36 \cdot 10^6$ (min · atm) ⁻¹ $6,78 \cdot 10^5$ - $6,54 \cdot 10^9$ (min · atm) ⁻¹
Hamel, Krumm 1998 [?] und Hamel 2001 [?]	pyrolysierte Holzabfälle aus der Möbelindustrie (Kiefer und Tropenhölzer) 529-708 °C (Pellets)	590-1060 °C 9,5 und 21 % O ₂ blasenbildende Wirbelschicht (diskont.) Gasanalyse \dot{V}_{Gas} : 0,6-1,3 m/s Höhe: ca. 80 mm Durchmesser: 54 mm	Stoff- und Wärmetransporteinflüsse werden rechnerisch eliminiert „shrinking-particle“-Modell $n_{O_2} = 0,5$ → Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k_{ch} $\ln k_{ch} = \ln k_0 - E_A/(RT)$	53	2880 min ⁻¹ (kmol/m) ^{0,5}
Hein, Jess 2000 [?]	Holzkohle (Grillkohle) $d = 1,3$ mm spez. Oberfläche (BET-Methode): zu Versuchsbeginn $A_{TSA} = 9$ m ² /g am Zündpunkt $A_{TSA} = 363$ m ² /g	Differential-Festbett-Rkt. Zündpunktmethode: x_{O_2} : 5-100 % $\kappa = 10$ K/min Zündtemp: 250-420 °C \dot{V}_{leer} : 7-10 cm/s isotherme Methode: x_{O_2} : 2 % Temp.: 500-560 K	$r_m = k_{m,0} \cdot \exp(-E_A/RT) \cdot c_{O_2}$ $c_m \dot{T} + \alpha A_m (T_F - T_G) = r_m \Delta_R H $	81 83	$3,36 \cdot 10^{10}$ m ³ /(kg · min) $1,68 \cdot 10^{10}$ m ³ /(kg · min)

Tabelle 3.1: Literaturübersicht bisheriger Untersuchungen der Reaktionskinetik von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse mit Sauerstoff, Teil 2

Quelle	Material	Bedingungen	Ansatz	E_A /(kJ/mol)	k_0
Janse et al. 1998 [?]	pyrolysiertes Pinienholz Flash-Pyrolyse $\kappa \approx 300 \text{ K/s}$ 600°C 1 min $\bar{d} = 89 \mu\text{m}$ $178 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET)	O ₂ -Konz.: 2,25-36 % isotherm Thermogravimetrie: 0,3-0,4 mg, 300-450 °C $\dot{V}_{Gas} = 0,25 \text{ l}_N/\text{min}$ Festbett + Gasanalyse: 1-10 mg, 350-500 °C $\dot{V}_{Gas} = 0,3 \text{ l}_N/\text{min}$	$r = k_0 \cdot \exp(-E_A/RT) P_{O_2}^{n_{O_2}} (1-a)^{n_a}$ mit $a = [m_0 - m(t)]/[m_0 - m_\infty]$ $n_{O_2} = 0,53$ $n_a = 0,49$	95,1-160,9 Mittelwert: 125	$\rightarrow 6,38 \cdot 10^6$ min^{-1}
Kannan, Richards 1990 [?]	pyrolysierte Carboxymethyl- cellulose aus Baumwollfasern 500 und 800 °C 15 min	Thermogravimetrie isotherm, $T_{P_{yr}} = 500^\circ \text{C}$: 380-410 °C $T_{P_{yr}} = 800^\circ \text{C}$: 480-600 °C 2-4 mg, 80 ml/min 30 min, Luft (22% O ₂)	keine Angabe $r = -(dm/dt)/m_0$	$T_{P_{yr}} = 500^\circ \text{C}$: 103,0 ± 4,2 $T_{P_{yr}} = 800^\circ \text{C}$: 146,5 ± 12,6	$1,4 \cdot 10^6$ min^{-1} $1,3 \cdot 10^8$ min^{-1}
Leick et al. 1997 [?], Henrich et al. 1999 [?]	Holzkohle, Strohpyrolysat 600 °C, 60 min d : 40 – 63 μm	275 – 325 °C, ca. 30 mg 245 – 275 °C, ca. 80 mg Thermowaage, isotherm $\dot{V}_{Gas} = 0,1 \text{ l}_N/\text{min}$ Auswertung bei $a = 0,2$ Gehalt O ₂ : 10 – 100 %	$dm_C/dt = -k_m M_C m_C(t) c_{O_2}^{n_{O_2}}$ $k_m = k_{m,0} \cdot \exp(-E_A/RT)$ Holzkohle: $n_{O_2} = 0,59$ Strohpyrolysat: $n_{O_2} = 0,56$ $k_m \neq k_m(a)$	139,1 123,5	$2,88 \cdot 10^{11}$ $1,86 \cdot 10^{10}$ $\text{m}^{1,8} \text{ mol}^{0,4}/(\text{kg min})$
Magnaterra et al. 1989 [?]	Pyrolysate aus Cellulose (3 & 5 mm dicke Scheiben) und Holz (d : 88-44 μm) $\kappa = 3 \text{ K/min}$ 610 °C, 60 min	Thermogravimetrie isotherm, ca. 6 mg \dot{V}_{Gas} : 0,30-0,45 l/min Cellulosepyr.: 420-470 °C Holzpyr.: 350-440 °C 5-15% Sauerstoff	$da/dt = k_0 \cdot \exp(-E_A/RT) P_{O_2}^{n_{O_2}}$ $a = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty)$ $n_{O_2} = 0,83 \pm 0,06$ $n_{O_2} = 0,92 \pm 0,05$	113,0 ± 2,9 108,9 ± 2,5	keine Angabe

Tabelle 3.1: Literaturübersicht bisheriger Untersuchungen der Reaktionskinetik von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse mit Sauerstoff, Teil 3

Quelle	Material	Bedingungen	Ansatz	E_A /(kJ/mol)	k_0
Magnaterra et al. 1994 [?], Cukierman et al. 1996 [?]	Pyrolysate aus Lignin und 3 Arten von Hartholzspänen $\kappa = 3 \text{ K/min}$ 883 K, 60 min $d < 88 \mu\text{m}$	Thermogravimetrie isotherm, ca. 6 mg $\dot{V}_{G_{as}}: 0,4\text{-}0,5 \text{ l/min}$ Ligninpyr.: 693-823 K Holzpyr.: 623-753 K 2-18 % Sauerstoff	„Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control“ Bhatia und Perlmutter [?] Ligninpyrolysat: $n_{O_2}: 0,80$ Holzpyrolysat: $n_{O_2}: 0,74\text{-}0,85$	Ligninpyr.: 81,2 Holzpyr.: 85,0-124,8	keine Angabe
McCarthy 1981 [?]	pyrolysiertes Holz (Eukalyptus marginata) $\kappa < 20 \text{ K/min}$ 990 K, 60 min	Thermogravimetrie isotherm, 643 – 725 K $P = 1 \text{ atm}$, Luft	keine Angabe	152 ± 10	keine Angabe
Ponder, Richards 1994 [?]	pyrolysiertes Baumwollholz (Splintholz) 400 und 850 °C 15 min	2-5 mg Luft (22 % O ₂) 30 min, 80 ml/min Thermogravimetrie isotherm $T_{P_{yr}} = 400 \text{ °C}$: 300-360 °C $T_{P_{yr}} = 850 \text{ °C}$: 380-450 °C, 450-520 °C (entmineral.)	keine Angabe $(dm/dt)/m_0 = F \cdot \exp(-E_A/RT) ?$	$T_{P_{yr}} = 400 \text{ °C}$: 80 ± 8 entmin.: 84 ± 8 $T_{P_{yr}} = 850 \text{ °C}$: 113 ± 4 entmin.: 151 ± 4	keine Angabe
Roll 1994 [?]	pyrolysiertes Schilfgras (Miscanthus)	Thermogravimetrie 12, 21, 100 % O ₂ isotherm, 220-300 °C 0,65 g, jeweils 10 min	$r = k_{m,0} \exp(-E_A/RT) m_C c_{O_2}$ ($n_{O_2,ermittelt}: 0,98$)	184	$9,0 \cdot 10^{15}$ m ³ /(kg min)

Tabelle 3.1: Literaturübersicht bisheriger Untersuchungen der Reaktionskinetik von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse mit Sauerstoff, Teil 4

Quelle	Material	Bedingungen	Ansatz	E_A /(kJ/mol)	k_0
Silva et al. 1998 [?]	Aktivkohle aus Lignozellulose-Material 1228 m ² /g (N ₂ , 77 K, BET)	Thermogravimetrie isotherm 400-690 °C Luft, 4 ml/s	$(dm/dt)/m_o = F \cdot \exp(-E_A/RT) ?$	145	keine Angabe
Tam, Antal 1999 [?]	pyrolysierte (670 K, 5-7 bar) und karbonisierte (15 min bei 1173 K) Schalen der Macadamianuß	Festbett + CO ₂ -Analyse schrittweise Aufheizung 3 isoth. Stufen, 550-660 K, $P_{O_2}: 10,5 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{Gas}: 3 \text{ l/min}$ $2,0-2,5 \text{ g}$, $\overline{A_{ASA}}: 1735 \text{ mol/m}^3$ $d: 1, 0 - 1, 4 \text{ mm}$	$dc_i/dt = \nu_i k_0 \exp(-E_A/RT) \prod (c_{Edukt,j})^{\nu_j}$ $2C_f + O_2 \rightarrow 2C(O)$ $C_f + O_2 \rightarrow CO_2 + C_f$ $C(O) + O_2 \rightarrow C(O) + CO_2$	91 126 125	$1,83 \cdot 10^3 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}$ $2,91 \cdot 10^9 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ $3,51 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Tam et al. 2001 [?]	pyrolysierte und karbonisierte (15 min bei 1173 K) Schalen der Macadamianuß	isotherm, 513 – 533 K Gasanalyse 10 µm-Luftbläschen in siedendem Wasser $\dot{V}_{Luft} = 50 \text{ ml/min}$ 2 g in 0,121 VE-Wasser	$\dot{n}_{CO_2,out} = V_{char} k_{ox} c_{O_2,liq}$ $k_{ox} = k_0 \cdot \exp(-E_A/RT)$	108	$3,37 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$
Villegas, et al. 1999 [?]	Pyrolysate aus Bagasse und Zuckerrohrblätter 10 K/min bis 823 K, 90 min	Thermogravimetrie isotherm, 623 – 773 K 5 mg, $d < 37 \mu\text{m}$ 10 % Sauerstoff	$da/dt = k'_0 \cdot \exp(-E_A/RT) (1-a)^n$ $a = \frac{m_0 - m}{m_0}$, $k'_0 = k_0 \cdot P_{O_2}^n$, $n_a = 1, 8$	Bagassepyr.: 113,1 Blätterpyr.: 104,4	$k'_0 = 3,8 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$ $k'_0 = 1,0 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$

dreier typischer mediterraner Biomasseabfälle (Rückstände aus Weintrauben und Oliven, mit einem Kernanteil von 70 %, sowie Weizenstroh) im Vergleich zu Pinienholzpyrolysat.

Außer den verwendeten Pinienholzspänen werden die Proben in unbehandeltem Zustand pyrolysiert, weshalb sich während der thermischen Degradation räumliche Temperaturgradienten ausbilden, welche stark von den Eigenschaften der Probe abhängen und heterogene Pyrolysate bedingen. So schwanken die angegebenen Werte für den Aschegehalt der Pyrolysate aus Stroh (21,5-25 %), Trester (20,4-23,9 %) und Olivenrückstand (8,8-13 %) stark, während der Wert für das Pinienholzpyrolysat lediglich mit 0,3 % beziffert wird. Eine Elementaranalyse ergibt sehr unterschiedliche Werte für den auf den wasserfreien Zustand bezogenen Kohlenstoffgehalt der Pyrolysate aus Stroh (54,79 %), Trester (68,41 %), Olivenrückstand (78,62 %) und Pinienholz (83,30 %). Der Wasserstoffgehalt der einzelnen wasserfreien Pyrolysate schwankt lediglich zwischen 2,62 % (Tresterpyrolysat) und 3,10 % (Pinienholzpyrolysat).

Bei steigender Aufheizgeschwindigkeit wird eine leicht sinkende scheinbare Aktivierungsenergie beobachtet, aus deren Größenordnung geschlossen wird, daß keine Transportlimitierung der Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt. Der maximale Wert für den präexponentiellen Faktor k_0 resultiert lediglich aus den Messungen mit Olivenschalenpyrolysat bei kleiner Aufheizgeschwindigkeit, ansonsten liegen alle k_0 -Werte in der gleichen Größenordnung. Die Masse-Zeit-Kurven der einzelnen Versuche werden anhand der berechneten kinetischen Daten nachberechnet und zeigen recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Ebenfalls in die erste Kategorie fällt die Arbeit von **McCarthy, 1981** [?], dessen thermogravimetrische Experimente jedoch isotherm geführt werden. Das Hauptaugenmerk von McCarthy liegt im Einfluß der Vorbehandlung eines Eukalyptusholz- und verschiedener Kohlepyrolysate auf die Vergasungsgeschwindigkeit in Luft, Kohlendioxid und Wasserstoff. Dafür wird ein Ansatz für eine Desaktivierungsenergie innerhalb des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von der Form

$$k' = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_{Desakt.}}{RT_{Vorbeh.}}\right) \quad (3.1)$$

gemacht. Für die Ermittlung der Desaktivierungsenergie werden die unter den in Tabelle ?? genannten Bedingungen pyrolysierten Proben direkt vor Vergasungsbeginn nochmals auf eine Temperatur oberhalb der Pyrolysetemperatur aufgeheizt. Diese Temperaturstufen liegen für das Pyrolysat aus Eukalyptusholz zwischen 1023 und 1223 K, die Desaktivierungsenergie für dessen Oxidation mit Luft beträgt $E_{Desakt.} = (76 \pm 4)$ kJ/mol. Alle Untersuchungen verlaufen im kinetisch bestimmten Bereich für die Reaktionsgeschwindigkeit, ein Einfluß von Temperaturänderungen innerhalb der Probe durch die

Reaktion wird ausgeschlossen, der Sauerstoffumsatzgrad wird stets unterhalb von 1 % gehalten. Ein Reaktionsgeschwindigkeitsansatz ist nicht dokumentiert und kann auch nicht rekonstruiert werden, lediglich die Festsetzung der Reaktionsordnung bezüglich der momentanen Kohlenstoffmasse wird mit eins angegeben.

Die Aktivierungsenergie weist keine Abhängigkeit von der Vorbehandlung auf, die Desaktivierungsenergie ist für die Reaktion mit Sauerstoff und Kohlendioxid innerhalb des Toleranzbereichs gleich groß. Daraus wird zum einen gefolgert, daß beide Reaktionen über die gleichen Zwischenprodukte verlaufen, zum anderen, daß der reaktionsgeschwindigkeitslimitierende Schritt nicht eine Redox-Reaktion zwischen Kohlenstoff und katalytisch wirkenden Verunreinigungen ist. Vielmehr erhöhen die Verunreinigungen lediglich die Anzahl der aktiven Zentren, wobei der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt an der Kohlenstoffoberfläche stattfindet.

Kannan und Richards, 1990 [?] messen ebenfalls mittels isothermer Thermogravimetrie. Sie untersuchen die Kaliumkatalyse während der Oxidation von pyrolysierte Carboxymethylcellulose (CMC) mit Luft, angegeben mit einem Sauerstoffgehalt von 22 %. Das CMC-Pyrolysat enthält kaum Asche, lediglich 122 ppm Eisen und 41 ppm Calcium werden detektiert. Nach der Behandlung mit Kaliumacetat werden allerdings Pyrolysate mit bis zu 9 % Kalium hergestellt. Für die Ermittlung der Aktivierungsenergie wird weder ein Reaktionsgeschwindigkeitsansatz noch die Darstellung eines Arrhenius-Diagramms gegeben. Es wird jedoch berichtet, daß die Berechnungen der Aktivierungsenergie anhand der Massenänderung nach 30 min Reaktionszeit sowie bei maximaler Reaktionsgeschwindigkeit gleiche Werte ergeben und daß eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur eine geringere Reaktivität bezüglich Sauerstoff bedingt. Die in weiteren Versuchen gemessenen und gegenüber den unbehandelten Proben höheren Werte für die Aktivierungsenergie bei den mit Kaliumacetat behandelten Proben können nicht erklärt werden.

In weiterführenden Untersuchungen verwenden **Ponder und Richards, 1994** [?] denselben experimentellen Aufbau. Im Zentrum ihrer Arbeit steht der Einfluß einer Dotierung von Baumwollholz mit Eisen(II)- und Eisen(III)-Sulfat auf die Pyrolyse und die Vergasung mit Sauerstoff und Kohlendioxid. Hier seien lediglich die Ergebnisse der Messungen mit unbehandelten und entmineralisierten Proben unter Verwendung von Luft als Reaktionsgas betrachtet. Durch die Variation von Schütthöhe, Partikelgröße und Gasvolumenstrom (jeweils um den Faktor 2) wird ein Stofftransporteinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeschlossen. Eine Beschreibung des kinetischen Ansatzes fehlt zwar, jedoch kann dieser weitgehend rekonstruiert werden. Der Vergleich der gemessenen Aktivierungsenergie läßt auf eine katalytische Wirkung der mineralischen

Bestandteile schließen. Während eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur die Oxidationsneigung verringert, verstärkt sie den katalytischen Einfluß der Mineralien.

Im gleichen Labor und mit der gleichen Meßmethode wie die zwei vorgenannten Arbeiten ermitteln **DeGroot und Richards, 1991** [?] Reaktionsparameter für die Oxidation von Pyrolysat aus Whatman 41 Cellulose-Filterpapieren mit Sauerstoff. Die sehr geringe Pyrolysausbeute von ca. 2% muß auf die hohe Aufheizgeschwindigkeit bei der Einführung der Filterpapiere in den zur Pyrolyse vorgeheizten, stickstoffgespülten Ofen zurückgeführt werden. Aufgrund dieses Vorgangs überrascht ein Kohlenstoffgehalt von etwas über 96% bei 0,6% Aschegehalt (davon 360 ppm Ca und 1110 ppm Fe, wahrscheinlich durch das Schneiden des Papiers eingetragen) nicht. Der verwendete Reaktionsgeschwindigkeitsansatz wird zwar nicht angegeben, er kann jedoch aus dem abgebildeten Arrhenius-Diagramm abgeleitet werden.

Silva et al., 1998 [?] konzentrieren sich auf die katalytische Wirkung von Molybdäntrioxid MoO_3 und Vanadiumpentoxid V_2O_5 während der Vergasung einer Aktivkohle aus Lignocellulosematerial mit Luft. Neben Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometer und Elektronenmikroskop werden isotherme thermogravimetrische Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt. Die genaue Versuchsdurchführung, der Weg zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_A und ihr Wert für die unbehandelte Aktivkohle sind nicht dokumentiert. Allerdings läßt sich aus der Angabe der Aktivierungsenergie bei Zugabe eines eutektischen Gemischs aus MoO_3 und V_2O_5 sowie dem Arrhenius-Diagramm der reaktionskinetische Ansatz ableiten und die Aktivierungsenergie für die Oxidation der Aktivkohle nachberechnen. Daneben zeigt das Arrhenius-Diagramm für diese Reaktion ab 690°C eine deutliche Abweichung von der Geradenform, die als Diffusionseinfluß gedeutet wird.

Die letzte Arbeit, deren Meßmethode zur erste Kategorie gezählt werden kann, ist die von **Villegas et al., 1999** [?]. Die hier verwendeten Proben sind Pyrolysate aus Reststoffen der Zuckerrohr-Industrie: Bagasse und Zuckerrohrblätter. Weist das Zuckerrohrblätterpyrolysat mit 21,1% einen fast doppelt so hohen Aschegehalt auf wie das Bagassepyrolysat (10,8%), so sind die Gehalte an Flüchtigen Bestandteilen (ca. 17%), Kohlenstoff (ca. 77%) und Wasserstoff (etwas größer als 2%) in etwa gleich. Mit Ausnahme der Werte aus der Elementaranalyse, die für den wasser- und aschefreien Zustand angegeben werden, sind alle Daten auf den wasserfreien Zustand der Proben bezogen. Die isothermen Experimente werden zwar bis 823 K durchgeführt, jedoch nur bis 773 K rein gravimetrisch ausgewertet, da oberhalb dieser Temperatur ein deutlicher Stofftransporteinfluß erkennbar ist. Die Berechnung des Abbrandes erfolgt unter Verwendung der wasserfreien Massen. Da alle Versuche mit der gleichen Sauerstoffkonzentration

durchgeführt werden, wird der O₂-Partialdruck mit in den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k'_0 integriert. Im allgemeinen wird für das Blätterpyrolysat eine höhere Reaktivität gegenüber Sauerstoff beobachtet als für das Bagassepyrolysat.

Die Meßmethode von **Roll, 1994** [?] kann der zweiten Kategorie (Methoden mit ausschließlich gravimetrischer Auswertung und variiertes Sauerstoffkonzentration zur Ermittlung deren Einflusses) zugerechnet werden. Im Rahmen seiner Arbeit entwickelt Roll ein Modell für die Vergasung von Schilfgras in einem Flugstromvergaser, dabei waren u.a. reaktionskinetische Messungen bezüglich der Oxidation von Schilfgraspyrolysat mit Sauerstoff nötig. Zwischen 220 °C und dem Zündpunkt werden in 5 K-Schritten jeweils zwei 10-minütige Messungen mit derselben (!) Probe durchgeführt. Der Aschegehalt des Schilfgrases ist mit 6,9 % außergewöhnlich hoch, so daß der Aschegehalt des Pyrolyrats durchaus über 20 % liegen könnte und somit in einem Bereich, in dem sich neben dem in dieser Arbeit verwendeten Maispyrolysat nur noch das Zuckerrohrblätterpyrolysat von Villegas et al. [?] sowie das Stroh- und das Tresterpyrolysat von Di Blasi et al. [?] finden. Die Herstellung und die Eigenschaften des Pyrolyrats sind allerdings ebensowenig dokumentiert wie die Kontrolle bezüglich eines eventuellen Einflusses von Transportvorgängen. Aufgrund der niedrigen Temperaturwerte und eines außergewöhnlich hohen Wertes für die Aktivierungsenergie ist jedoch davon auszugehen, daß die Reaktion bei den Meßbedingungen nicht transportlimitiert verläuft.

In ihren Untersuchungen zur Verbrennung von Hartholzstäben (Aspidosperma Quebracho Blanco) vergleichen **Magnaterra et al., 1989** [?] die kinetischen Daten der Sauerstoffoxidation von Holzpyrolysat mit denen des Pyrolyrats aus Scheiben von Whatman Papier (99 % Cellulose). Um den Einfluß von Transportprozessen ausschließen zu können, werden in den Experimenten der Gasvolumenstrom sowie Probeneinwaage und -durchmesser variiert. Für das Cellulosepyrolysat zeigt das Abbrand-Zeit-Diagramm zwischen 5 und 95 % Abbrand eine Gerade. Daraus wird eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich der Feststoffmasse abgeleitet. Die hier für isotherme Thermogravimetrie verwendete Apparatur kommt in der gleichen Art und Weise auch in der folgenden, weiterführenden Arbeit zum Einsatz.

Magnaterra et al., 1994 [?] und **Cukierman et al., 1996** [?] dokumentieren eine Untersuchung zur Pyrolyse und Sauerstoff-Vergasung von Lignin sowie dreier typischer argentinischer Harthölzer: Algarrobo Blanco (Prosopis Alba Gris), Lengua (Prosopis Caldenia Burk) und Caldén (Nothofagus Pumilio). Die scheinbare spezifische innere Oberfläche der Hölzer wird durch Stickstoffadsorption bei 77 K zu ca. 1 m²/g gemessen und liegt damit deutlich unter denen der Pyrolyrate (123-338 m²/g). Die nach Dubinin-Radushkevich ausgewerteten Sorptionsversuche mit Kohlendioxid bei 298 K ergeben eine

scheinbare spezifische innere Oberfläche von 438 (A. Blanco) bis 522 m²/g (Lignin). Der Unterschied in den Oberflächenwerten dieser zwei Meßmethoden wird durch eine mittels Quecksilberintrusion gemessene bimodale Porenradienverteilung erklärt, deren Peaks im Mikroporenbereich bei 1,2 nm und im Makroporenbereich zwischen 7 und 13 μm liegen. Bei 77 K sind Mikroporen für Stickstoffmoleküle oft nicht mehr zugänglich. Die gemessene Porosität der Holzpyrolysate liegt zwischen 0,71 und 0,85. Kurz- und Elementaranalyse ergeben für die Holzpyrolysate sehr ähnliche Ergebnisse für die wasser- und aschefrei berechneten Gehalte an Kohlenstoff (86,3-86,9 %) und Wasserstoff (2,4-2,6 %) sowie für den Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen (ca. 15 %), nur der Aschegehalt variiert etwas (1,5-3,1 %). Für Ligninpyrolysat ergibt die Elementaranalyse einen Kohlenstoffgehalt von 83,5 % und einen Wasserstoffgehalt von 2,0 %.

Um den Einfluß von Transportprozessen auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuschließen werden Partikeldurchmesser, Gasvolumenstrom und Probeneinwaage variiert. Die gemessenen Umsatz-Zeit-Kurven verlaufen nicht linear, und das Reaktionsgeschwindigkeits-Abbrand-Diagramm zeigt ein Maximum im Bereich von $a = 0,25$. Um diesen Oxidationsverlauf nachbilden zu können, wird das „Random Pore Modell“ nach Bhatia und Perlmutter [?] verwendet:

$$\frac{da}{dt} = \frac{k_0 A_0}{(1 - \varepsilon_0)} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) c_{O_2}^n (1 - a) \sqrt{1 - \frac{4\pi L_0(1 - \varepsilon_0)}{A_0^2} \ln(1 - a)} \quad (3.2)$$

In dieser Gleichung werden die Anfangsoberfläche A_0 und die Anfangsporenlänge L_0 auf das Partikelvolumen bezogen, die Anfangsporosität ist mit ε_0 bezeichnet.

Die Berechnung des Oxidationsverlaufs ergibt bis zu einem Abbrand von 70 % gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Ein Vergleich der kinetischen Parameter, die anhand des Porenmodells ermittelt worden sind mit denen aus der Betrachtung des Massenverlaufs bei festem Abbrand im Bereich der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, ergibt eine Differenz von maximal 15 %. Unter Einbeziehung der Untersuchungen von Magnaterra et al. [?] wird beobachtet, daß alle untersuchten Holzpyrolysate bezüglich Sauerstoff reaktiver sind als Ligninpyrolysat, welches wiederum reaktiver ist als Cellulosepyrolysat. Als Gründe dafür werden Kombinationseffekte der Holz-Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin sowie der Einfluß der mineralischen Bestandteile der Biomasse angegeben.

Ein weiteres Augenmerk richtet sich auf den Zusammenhang verschiedener Probeneigenschaften mit den Werten aus der Elementaranalyse. So wird beobachtet, daß bei steigendem Sauerstoffgehalt die Reaktivität steigt und die Aktivierungsenergie sinkt. Des weiteren werden empirische Beziehungen für den Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen,

die Dichte und den Heizwert aus Elementaranalysedaten gegeben. Weitere Funktionen beschreiben die Berechnung des Sauerstoffgehaltes aus dem Kohlenstoffgehalt des Pyrolysats sowie die Sauerstoffoxidationsgeschwindigkeit bei 673 K in Abhängigkeit von Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffpartialdruck (gültig für Kohlenstoffgehalte zwischen 83,5 und 90,1 %).

Die Veröffentlichungen **Leick et al., 1997** [?] und **Henrich et al., 1999** [?] dokumentieren eine Untersuchung zur Kinetik der Verbrennung und Vergasung von Pyrolysaten aus Müll und Biomasse im Vergleich zu Kohlepyrolysaten, Graphit und Ruß, wobei insgesamt vier Reaktortypen eingesetzt werden. Hier soll jedoch lediglich die Arbeit mit zwei Reaktortypen zur Reaktionskinetik von Pyrolysaten aus Holz und Stroh mit Sauerstoff betrachtet werden.

Zur Herstellung der Pyrolysate werden das Holz als Würfel mit 10 mm Kantenlänge und das Stroh in kompakter Form direkt in eine auf 600 °C vorgeheizte Sandwirbelschicht (Durchmesser 155 mm, Höhe 400 mm, Sanddichte 2650 kg/m³, mittlerer Bettpartikeldurchmesser 0,16 mm) eingebracht. Nach 60 min wird durch Zugabe von kaltem Wirbelgas ein schnelles Unterschreiten der Pyrolyseendtemperatur erreicht. Eine Elementaranalyse ergibt für die Holzkohle einen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von 80,1 und 2,4 %, für das Pyrolysat aus Stroh liegen diese Werte bei 75,3 und 1,7 %. Aschegehalt und Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen (Werte für Holzkohle: 5,2 und 15,5 %) werden für das Strohprodukt nicht bestimmt.

In einer isotherm und als Differentialreaktor betriebenen Thermowaage wird eine maximal 1 mm hohe Pyrolysatschüttung zunächst mit Luft (21 % O₂) bei unterschiedlicher Temperatur oxidiert, später erfolgen Messungen bei konstanter Temperatur mit 10, 21, 50 und 100 % Sauerstoffgehalt. Zur Auswertung bei einem Abbrand von 20 % (bezogen auf die Masse der wasser- und aschefreien Probe) wird das Massensignal verwendet. Die experimentelle und rechnerische Kontrolle auf einen eventuellen Einfluß von Transportvorgängen auf die Reaktionsgeschwindigkeit weist auf einen kinetisch bestimmten Vorgang hin.

Während der Auswertung wird die Reaktionsordnung bezüglich der Sauerstoffkonzentration aus den Messungen zu $n_{O_2} = 0,5$ bestimmt. Im Vergleich zu den übrigen untersuchten Materialien besitzen die Biomassepyrolysate eine sehr viel höhere Reaktivität. Es wird angenommen, daß der Grund dafür in deren Porenstruktur und der ungeordneten Struktur des Molekülverbandes liegt, da die beobachteten Katalyseeffekte stets zu klein waren, um solch große Unterschiede zu erklären. Des weiteren wird für eine steigende Aufheizgeschwindigkeit während der Pyrolyse eine sinkende Reaktivität

und für einen Abbrand zwischen 2 und 60% ein annähernd konstanter Wert für den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_m beobachtet. Zusätzlich werden Messungen in der o.g. Sandwirbelschicht mit nachgeschalteter CO- und CO₂-Gasanalyse, also einer Meßmethode der dritten Kategorie (Methoden bei denen der Oxidationsverlauf ausschließlich durch Gasanalyse bestimmt wird), durchgeführt. Diese Messungen geben die Ergebnisse der oben beschriebenen Kinetikuntersuchungen der zweiten Kategorie annähernd wieder.

Janse et al., 1998 [?] verwenden ebenfalls zwei verschiedene Meßmethoden, je eine der zweiten und eine der dritten Kategorie. Vor dem Hintergrund der Entwicklung einer zweistufigen Verbrennungsanlage (Flash-Pyrolyse, Verbrennung) für Sägespäne werden in dieser Arbeit kinetische Parameter für die Sauerstoffoxidation von Pyrolysat aus der Flash-Pyrolyse von Pinienholz ermittelt. Die Ausbeute an Pyrolysat beträgt dabei lediglich 5%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Holzes. Daraus ergibt sich ein, gegenüber herkömmlich produzierter Holzkohle (meist 1-2% Aschegehalt), ungewöhnlich hoher Aschegehalt von 7% bei einem Kohlenstoffgehalt von 76% und einem Wasserstoffgehalt von 2,4%. Alle Angaben sind Massenanteile und beziehen sich auf den wasserfreien Zustand. Der Hauptbestandteil der Asche ist Calcium(II)oxid mit einem Anteil von 72%.

Es werden folgende Versuchsanordnungen verwendet: Eine isotherm betriebene Thermowaage und ein Festbettreaktor mit nachgeschalteter Messung der CO- und CO₂-Konzentration. Für beide Reaktortypen wird ein Wärme- wie Stofftransporteinfluß durch experimentelle und rechnerische Betrachtungen ausgeschlossen. Die Reaktionsparameter werden bei den Abbrandstufen 10, 25, 50 und 75% und fünf verschiedenen Sauerstoffkonzentrationsstufen berechnet. Dabei verschiebt sich das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Kurve mit steigender Temperatur zu höherem Abbrand hin. Auffällig ist weiterhin, daß die berechnete Aktivierungsenergie i. a. mit zunehmendem Abbrand steigt und sich der Einfluß der Sauerstoffkonzentration mit steigender Reaktionstemperatur erhöht. Diese Effekte werden anhand des Reaktionsmechanismus nach Walker et al. [?] erklärt. Das relativ konstante CO/CO₂-Verhältnis (variiert zwischen 0,15 und 0,2 über den gesamten Temperatur- und O₂-Konzentrationsbereich) wird als Hinweis auf eine ähnliche Aktivierungsenergie für die Bildung von CO und CO₂ gedeutet. Die mittlere Abweichung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit von den Werten, die die in Tabelle ?? aufgeführte Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung liefert, wird mit 20% angegeben. Ein Versuch mit teilweise entmineralisierter Probe (2,5-stündiges Waschen in 5 molarer Salzsäure) ergab eine um einen Faktor 3-4 reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit bei halbiertem Calcium- und zehnfachem Chlorgehalt.

Im Gegensatz zu den oben genannten Untersuchungen steht bei **Tam und Antal, 1999** [?] nicht die energetische, sondern die stoffliche Nutzung von Biomasse im Vordergrund. Sie produzieren Aktivkohle aus Macadamia- und Kokosnußschalen in vier Schritten: Auf eine bei einer Temperatur von 670 K und einem Druck von 5-7 bar durchgeführte Pyrolyse (ausführlich dokumentiert von Antal et al. [?]) folgt eine weitere 15-minütige Pyrolyse bei 1173 K, eine Oxidation und eine erneute 15-minütige Pyrolyse bei 1173 K, hier auch Aktivierung genannt. Die Proben für die Oxidation weisen einen mit 94,6 % außergewöhnlich hohen Kohlenstoffgehalt bei einem Aschegehalt von ca. 1 % (beide Werte sind wasserfrei angegeben) und einer scheinbaren spezifischen inneren Oberfläche von 110 m²/g (N₂, BET) auf.

Die Versuche werden in einem Festbettreaktor (Schichtdicke ca. 3 mm) mit Temperaturmessung in der Probenschicht durchgeführt. Die Zugabe von Sauerstoff zum Gasstrom erfolgt bei 450 K mit 15-minütiger Haltezeit der Temperatur. Die folgenden Temperaturstufen sind 550 K (85 min Haltezeit), 600 K (120 min) und 660 K bis zum Ende des Versuchs. Der Grund für den Start bei 450 K liegt in der Unterdrückung der hohen Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur, die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt erst nach dem Erreichen von 550 K.

Die Versuchsergebnisse zeigen bei konstanter Temperatur eine sinkende Reaktionsgeschwindigkeit, was auf die zunehmende Bildung von stabilen Oberflächenoxiden zurückgeführt wird. In vorangehenden thermogravimetrischen Versuchen mit nachgeschaltetem Massenspektrometer und mittels Gaschromatographie können nur Spuren von CO am Reaktoraustritt detektiert werden, weshalb die Bildung von CO während der Auswertungen vernachlässigt wird. Der verwendete Ansatz für den Reaktionsmechanismus entspricht dem von Su und Perlmutter [?] mit dem Unterschied, daß die Bildung von CO entfällt. Eine besondere Bedeutung kommt der dritten Teilreaktion zu, die die Oxidation der stabilen Oberflächenoxide beschreibt. Sie dominiert die Oxidation bei höherem Abbrand und ermöglicht eine sinnvolle Modellierung in diesem Bereich.

Für die Berechnungen wird ein Mittelwert für die spezifische aktive innere Oberfläche (ASA) aus dem Massenverlust während der Aktivierung berechnet. Bei Zugrundelegung der gemessenen scheinbaren Dichte der Proben von 356 kg/m³ läßt sich die ASA zu 244 m²/g rekonstruieren. Die Bestimmung der kinetischen Parameter erfolgt mittels eines Runge-Kutta-Algorithmus 3. Ordnung. Der maximale Fehler der Modellrechnung beträgt 17 %, außerhalb der Aufheizzeiten ist er kleiner als 10 %. Die Abschätzung des Diffusionsstroms ergibt für den Bereich der Mesoporen eine rein kinetisch bestimmte Reaktion, während für den Mikroporenbereich eine starke Diffusionshemmung festgestellt wird. Es wird jedoch angenommen, daß die Reaktion in den Mikroporen vernachlässigbar klein

ist. Diese Annahme wird durch die gemessene Entwicklung der Porenradialverteilung untermauert. Nach anfänglich starkem Anstieg des Mikroporenvolumens (Öffnung der Poren) bleibt dieses lange Zeit konstant und sinkt schließlich bei hohem Abbrand.

Tam et al., 2001 [?] bauen auf den Untersuchungen von Tam und Antal [?] auf. Der Oxidationsschritt wird hier jedoch durch eine isotherme Oxidation ersetzt, die mit Luft in siedendem Wasser durchgeführt wird. Dabei wird die Probe innerhalb eines Drahtkäfigs im Wasser positioniert, dessen Temperatur über den Reaktordruck geregelt wird. Die Luft wird am Reaktorboden in kleine Bläschen zerstäubt und durchströmt zunächst ein Sandbett. Trotzdem wird durch regelmäßige Probenentnahme mit anschließender Gaschromatographie festgestellt, daß das Wasser nicht mit Sauerstoff gesättigt ist. Durch Positionieren der Probe unterhalb der Gaszuführung wird festgestellt, daß lediglich gelöster Sauerstoff an der Oxidation beteiligt ist. Eine nachgeschaltete FTIR-Gasanalyse ergibt, daß CO auch hier nur in Spuren im austretenden Gasstrom enthalten ist und somit bei dessen Vernachlässigung CO₂ das einzige Produkt darstellt. Die Reaktion wird bis zu einem Abbrand von 10 bis 25 % durchgeführt und zeigt im Gegensatz zu Experimenten in der Gasphase bis zu 400 min lang einen leicht steigenden Umsatz. Die Ergebnisse der Kinetikuntersuchungen und die Eigenschaften der hergestellten Aktivkohlen sind jedoch vergleichbar mit denen, die bei der Oxidation in der Gasphase ermittelt worden sind.

Die von **Hamel und Krumm, 1998** [?] während ihrer Untersuchungen verwendete Kinetikmeßmethode muß der vierten Kategorie (Methoden bei denen Transporteinflüsse durch Berechnungen eliminiert werden) zugeordnet werden. Sie vergleichen die Verbrennungseigenschaften von Holz, Klärschlamm, Restkunststoff und Hausmüll mit denen Rheinischer Braunkohle in einer blasenbildenden, atmosphärischen Wirbelschicht. Als Bettmaterial dient Quarzsand mit einem Partikeldurchmesser von 0,35-0,5 mm. Für die reaktionskinetische Untersuchung der Sauerstoffoxidation werden die 2,5 g schweren Proben zunächst in der Wirbelschicht bei der jeweiligen Versuchstemperatur pyrolysiert. Die Konzentration der dabei entstehenden Gase wird aufgezeichnet, so daß direkt nach dem Abklingen der Pyrolyse auf Verbrennungsluft umgeschaltet werden kann. Ausgewertet wird die Konzentration von CO und CO₂ im Bereich von 10 bis 80 % Abbrand.

Da unter Versuchsbedingungen die Transportprozesse für die Reaktionsgeschwindigkeit eine Rolle spielen, wird deren Einfluß rechnerisch eliminiert. Zum einen wird dabei die Diffusion des Sauerstoffs aus der Suspensionsphase der Wirbelschicht bis zur Reaktionsoberfläche berücksichtigt. Des weiteren wird als Reaktionsort die kugelförmige Partikeloberfläche angenommen, wobei der Partikelradius im Laufe der Reaktion stetig abnimmt. Dieser „shrinking-particle“-Ansatz ergab bessere Werte als der „shrinking-core“-Ansatz, bei dem der Partikelradius konstant bleibt, während sich an der

Partikeloberfläche eine Aschekruste ausbildet. Die Temperatur der brennenden Partikeln wird aus der thermischen Energiebilanz mit Berücksichtigung der Reaktionsenthalpie der Oberflächenreaktion sowie des Wärmetransports durch Konvektion und Strahlung bei Vernachlässigung eines Temperaturgradienten innerhalb der Partikeln ermittelt. Die Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff wird als $n_{O_2} = 0,5$ angenommen.

Aus den gemessenen Reaktionsumsätzen, der Gastemperatur, der O₂-Konzentration in der Wirbelschicht sowie den berechneten Werten für die Partikeltemperatur und die O₂-Konzentration an der Reaktionsoberfläche wird der chemische Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k_{ch} ermittelt. Im Abstand von zwei Sekunden wird ein Wert für k_{ch} berechnet und nach dem Arrhenius-Ansatz aufgetragen. Die angegebenen Werte für E_A und k_0 ergeben sich aus der linearen Regression unter Berücksichtigung aller Werte. Die hier berechneten kinetischen Parameter weisen allerdings sehr untypische Werte auf, vor allem die Aktivierungsenergie E_A ist ungewöhnlich klein. Die Betrachtung des aufgeführten Arrhenius-Diagramms legt drei getrennte lineare Regressionen nahe, wobei zwei dieser Geraden weitaus höhere Werte für die kinetischen Parameter ergäben. Lediglich die Werte aus den Versuchen mit höherer Sauerstoffkonzentration passen zu den dokumentierten Parametern. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Berechnungen in diesem Bereich die Transporteinflüsse nicht vollständig erfassen.

Eine völlig andere Methode zur Ermittlung von reaktionskinetischen Parametern stellen **Hein und Jess, 2000** [?] vor. Hier werden aus der Messung der Zündtemperatur kinetische Parameter exothermer Reaktionen berechnet und die erhaltenen Werte mit denen aus isothermen Messungen verglichen. Als Modellreaktionen dienen neben zwei Katalysatorreaktionen die Oxidation einer Holzkohle (handelsübliche Grillkohle), einer Aktivkohle und eines Hochofenkokes. Die Zündpunktversuche verlaufen in einem Differential-Festbett-Reaktor (maximal 5% O₂-Umsatz) bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit κ , wobei die Temperatur sowohl im Festbett als auch in der Gasphase gemessen wird.

Über die thermische Energiebilanz und die Reaktionsenthalpie wird ein Zusammenhang zwischen Zündtemperatur und kinetischen Parametern hergestellt. Dabei werden folgende Annahmen gemacht: Stofftransport durch Dispersion, Wärmeleitung in axialer Richtung sowie Konzentrations- und Temperaturgradienten in radialer Richtung werden im als stationär betriebenen betrachteten Reaktor ausgeschlossen. Die kinetisch bestimmte Reaktion sei bezüglich Sauerstoff erster Ordnung und weise eine Reaktionsenthalpie von 360 kJ/mol auf, was aus dem bei allen Versuchen gemessenen CO/CO₂-Verhältnis von 3 abgeleitet wird. Zur Messung der Zündtemperatur wird die Gastemperatur benutzt, da sie am Zündpunkt einen wesentlich deutlicheren Knick aufweist als die Betttemperatur.

Zur Verschiebung des Zündpunktes werden die Versuchsparameter Partikeldurchmesser, Gasvolumenstrom, Aufheizgeschwindigkeit und Sauerstoffkonzentration variiert, wobei die Variation der O_2 -Konzentration den größten Einfluß auf den Zündpunkt aufweist und daher zur Auswertung herangezogen wird.

Die Vergleichsmessungen mit der experimentell wesentlich aufwendigeren isothermen Methode der dritten Kategorie werden in einem Festbettreaktor mit nachgeschaltetem CO - und CO_2 -Analysator bei einer festen Sauerstoffkonzentration von 2 % und einem maximalen Sauerstoffumsatz von 10 % durchgeführt. Die nach beiden Methoden für die Holzkohle ermittelten kinetischen Parameter stimmen recht gut miteinander überein, wobei die Differenz der präexponentiellen Faktoren auf die sich während des Versuchs ändernde innere Oberfläche der Probe bzw. eine von eins abweichende Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff zurückgeführt wird. So liefert die Zündpunktmethode bei geringem experimentellen Aufwand gute Abschätzungen der kinetischen Parameter für den Vergleich verschiedener Kohlenstoffmaterialien. Die Genauigkeit, insbesondere bei einzelnen Probensubstanzen wie dem verwendeten Hochofenkoks, scheint jedoch wesentlich geringer als bei der isothermen Methode zu sein. Daher ist die Zündpunktmethode zur Ermittlung von reaktionskinetischen Daten für die Modellierung von Reaktoren ungeeignet.

Abschließend muß festgestellt werden, daß beide Methoden, bei denen die Transporteinflüsse durch entsprechende Berechnungen eliminiert werden sollen, Mängel aufweisen. Bei fast allen Untersuchungen steht der Abbrand des Feststoffes im Mittelpunkt, für die Modellierung von Vergasungsreaktionen ist jedoch auch das CO/CO_2 -Verhältnis wichtig, das bei rein gravimetrischer Betrachtung der Reaktion nicht erfaßt wird. Somit liefern Kinetikmessungen der ersten beiden Kategorien zwar Anhaltspunkte für die Reaktivität eines Feststoffes, jedoch keine zufriedenstellenden Daten für die Vergasungskinetik.

In keiner der aufgeführten Untersuchungen werden getrennte kinetische Parameter für die Bildung von CO und CO_2 berechnet, lediglich Janse et al. [?] vermuten aufgrund eines konstanten CO/CO_2 -Verhältnisses eine gleich große Aktivierungsenergie. Einzig Tam und Antal [?] schöpfen die Möglichkeiten der Kinetikmessung soweit aus, daß kinetische Parameter für verschiedene Teilreaktionen angegeben werden. Hier ist jedoch CO_2 das einzige detektierte Produkt. Lediglich in den Arbeiten von Magnaterra et al. [?] und Cukierman et al. [?] findet sich eine weitere Untersuchung, in deren Verlauf die Feststoffoberfläche, und somit der Reaktionsort, bei der Formulierung des Reaktionsgeschwindigkeitsansatzes berücksichtigt wird.

Für die Modellierung von Reaktoren für die Vergasung von Biomassepyrolysaten mit Sauerstoff sind somit keine zufriedenstellenden reaktionskinetischen Daten verfügbar.

3.2 Reaktionsmechanismen für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion

Die einfachste Form zur Berechnung von reaktionskinetischen Parametern für die Reaktion von Kohlenstoffmaterialien mit Sauerstoff ist die rein gravimetrische Auswertung. Im Allgemeinen wird dabei der gemessene Massenverlust als reagierte Kohlenstoffmasse interpretiert und die Bildung verschiedener Produkte nicht berücksichtigt. Werden hingegen die beiden Reaktionsprodukte unterschieden, so erhält man als globalen Ansatz die Bruttoreaktionsgleichungen



Zwar lassen sich mit diesen Bruttoreaktionsgleichungen bzw. bereits mit den Elementebilanzen formalkinetische Parameter bestimmen, die oftmals die jeweiligen Meßergebnisse wiedergeben, jedoch ist die real ablaufende Reaktion komplizierter, was den Gültigkeitsbereich der Parameter mitunter stark einschränkt. Vor allem Oxidationsverläufe sind oft nicht mit solchen Ansätzen darstellbar, da sie z.B. die Veränderungen der Kohlenstoffoberfläche nicht ausdrücken können.

Um den Einfluß von Zwischenprodukten oder Teilreaktionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen, ist ein Ansatz für den Reaktionsmechanismus erforderlich. Anhand des Reaktionsmechanismus können dann reaktionskinetische Parameter für die einzelnen Elementarreaktionen berechnet werden. Reaktionsmechanismen können beliebig kompliziert und durch beliebig viele Gleichungen formuliert werden, ihre Aussagekraft steigt dabei allerdings nur bedingt. So lassen sich bei Berechnungen mit einer beliebig hohen Anzahl an Parametern alle Meßreihen wiedergeben, einer realen bzw. theoretischen Grundlage bedarf es dabei allerdings nicht. Es muß also das Ziel sein, einen Reaktionsmechanismus zu finden, der die möglichen Reaktionen gerade so ausführlich wie nötig beschreibt, um die gemessenen Effekte nachzuberechnen.

In Tabelle ?? wird ein Überblick über verschiedene Vorschläge für den Mechanismus der Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion gegeben. Es sei angemerkt, daß Reaktionsmechanismen, die sich von den aufgeführten lediglich durch die Einführung von Sekundärreaktionen unterscheiden, nicht berücksichtigt sind. Solche Ansätze gehen zumeist auf Untersuchungen zurück, die bei sehr hoher Temperatur durchgeführt wurden. So können nach Calo und Hall [?], Fu et al. [?] sowie Ahmed et al. [?] Sekundärreaktionen im Bereich über 900 K sehr wohl eine Rolle spielen, für die vorliegende Arbeit sind sie jedoch nicht von Bedeutung.

Tabelle 3.2: Literaturübersicht bisher veröffentlichter Reaktionsmechanismen für die Reaktion von Kohlenstoffmaterialien mit Sauerstoff, Teil 1

Quelle	Material, Experimente	vorgeschlagener Mechanismus	$E_{A,j}$, $k_{0,j}$
Ahmed, Back 1985 [?],	dünnere, hochreiner Kohlenstofffilm Vakuumanlage Kinetik-Messungen TPD	$\begin{aligned} C_f + O_2 &\longrightarrow C(O_2) \\ C_f + C(O_2) &\longrightarrow 2(CO)_c \\ (CO)_c &\longrightarrow CO + C_f \\ C_f + (CO)_c + O_2 &\longrightarrow CO_2 + (CO)_c + 2C_f \\ (CO)_c + C(O_2) &\longrightarrow CO_2 + (CO)_c + C_f \\ (CO)_c + (CO)_c &\longrightarrow CO_2 + C_f \end{aligned}$	nein
Ahmed, Back, Roscoe 1987 [?], 1989 [?]	dünnere, hochreiner Kohlenstofffilm Kinetik-Messungen Vakuumanlage und Daten von Laine et al. [?]	$\begin{aligned} C_{A/B} + O_2 &\longrightarrow C(O_2)_{A/B} \\ C_{A/B} + C(O_2)_{A/B} &\longrightarrow 2(CO)_{CA/CB} \\ (CO)_{CA/CB} &\longrightarrow CO + C_{A/B} \\ C_B + (CO)_{CA/CB} + O_2 &\longrightarrow CO_2 + (CO)_{CB} + C_{A/B} \\ C_B + (CO)_{CB} + O_2 &\longrightarrow CO_2 + (CO)_{CB} + 2C_B \\ C_B + C(O_2)_A &\longrightarrow (CO)_{CA} + (CO)_{CB} \\ C_A + CO_2 &\longrightarrow (CO)_{CA} + CO \\ C_B + CO &\longrightarrow (CO)_{CB} \\ CO + (CO)_{CA/CB} &\longrightarrow CO_2 + C_{A/B} \end{aligned}$	$E_{A,1-6}$ $k_{0,1-6}$
Ciambelli et al. 1994 [?]	technischer Ruß, TG-MS Kinetik-Experimente: Festbett + Gasanalyse	$\begin{aligned} Me + \frac{1}{2}O_2 &\longrightarrow Me(O) \\ Me(O) + C_f &\longrightarrow Me + C(O) \\ C(O) &\longrightarrow CO \end{aligned}$	nein
Crick et al. 1993 [?]	Kohlepyrolyse, Ruß Thermogravimetrie, Kinetikexperimente mit Festbettreaktor, GCMS stoßweise Zugabe von $^{18}O_2$ und $^{16}O_2$	$\begin{aligned} 2C_f + O_2 &\longrightarrow C(O) + CO \\ 2C_f + O_2 &\longrightarrow 2C(O) \\ C(O) &\longrightarrow CO + C_f \quad (*) \\ C_f + C(O) + O_2 &\longrightarrow C(O) + CO_2 + C_f \\ C(O) + C(O) &\longrightarrow CO_2 + C_f \quad (*) \\ C(O) + C(O) &\longrightarrow C(O) + C(O) \end{aligned}$	nein
Du et al. 1991 [?]	Flammenruß, mit und ohne Ca-Katalysator Kinetik-Exp., TG-MS TPD mit Festbett + MS	$\begin{aligned} C_{f,E} + O_2 &\longrightarrow (C-O_2)_E^* \\ (C-O_2)_E^* + C_{f,E'} &\longrightarrow (C-O)_E + (C-O)_{E'} \\ (C-O)_E &\longrightarrow CO \\ C + O_2 &\longrightarrow CO_2 \end{aligned}$	$E_{A,1/3/4}$ $k_{0,1/3/4}$ $k_2 \gg k_{1/3/4}$
Floess et al. 1989 [?]	Sphero-carb (Molsieb) Kinetik-Experimente TGA	$\begin{aligned} 2C_i + O_2 &\longrightarrow 2C(O)_i \\ C_i + C(O)_i + O_2 &\longrightarrow C(O)_i + C_i' + CO_2 (+CO) \\ C(O)_i &\longrightarrow CO + C_i \end{aligned}$	nein
Henschke et al. 1994 [?], Schlögl 1994 [?]	Graphit und technische Ruße TPD, TPR, BET Röntgendiffraktometer Elektronenmikroskopie Röntgenspektroskopie	$\begin{aligned} C^* + O_2 &\rightleftharpoons C(O_2)_{ads} \\ C^* + C(O_2)_{ads} &\rightleftharpoons 2C(O) \\ C(O) + C^* &\longrightarrow C-O + C^* \\ C(O) + C\Box &\longrightarrow C-O + C^* \\ C-O + C(O) &\longrightarrow CO_2 + C\Box \\ C-O &\longrightarrow CO + C\Box \end{aligned}$	nein
Hurt, Calo 2001 [?]	Literaturdaten für Kohlepyrolyse, Graphit, Kunststoffpyrolyse	$\begin{aligned} C + O_2 &\longrightarrow 2C(O) \\ C(O) + O_2 &\longrightarrow CO_2 + C(O) \\ C(O) &\longrightarrow CO \end{aligned}$	$E_{A,1-3}$ $k_{0,1-3}$

Tabelle 3.2: Literaturübersicht bisher veröffentlichter Reaktionsmechanismen für die Reaktion von Kohlenstoffmaterialien mit Sauerstoff, Teil 2

Quelle	Material, Exp.	vorgeschlagener Mechanismus	$E_{A,j}$, $k_{0,j}$
Hurt, Calo 2001 [?]	Literaturdaten für Kohlepyrolysate, Graphit, Kunststoffpyrolysat	$C_a + O_2 \longrightarrow 2C_a(O)$ $C_b + O_2 \longrightarrow 2C_b(O)$ $C_a(O) + O_2 \longrightarrow CO_2/CO + C(O)$ $C_b(O) + O_2 \longrightarrow CO_2/CO + C(O)$ $C_a(O) \longrightarrow CO/CO_2$ $C_b(O) \longrightarrow CO/CO_2$	$E_{A,2}$ $k_{0,2}$
Kyotani et al. 1988 [?], 1991 [?], Zhang et al. 1988 [?], 1989 [?]	Kohlepyrolysate, Graphit, teilweise entmineralisiert, teilweise mit Metalloxiden beladen verschiedene TPD-Techniken, SIMS, Kinetik-Experimente, teilweise mit ^{18}O , ^{16}O	$C_f + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C(O)$ $M_xO_y + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow M_xO_{y+1}$ $C_f + M_xO_{y+1} \longrightarrow C(O) + M_xO_y$ $C(O) + M_xO_{y+1} \longrightarrow C(O \cdot O) + M_xO_y$ $C(O) \longrightarrow C_f + CO$ $C(O \cdot O) \longrightarrow C_f + CO_2$	nein
Kyotani et al. 1992 [?]	Kohlepyrolysat Festbett + MS teilweise mit Kupfer beladen Kinetik, TPD, TK-RSA	$2C_f + O_2 \longrightarrow 2C(O)$ $C(O) \rightleftharpoons C-O$ $C(O) \longrightarrow CO (+C_f)$ $2C(O) \longrightarrow CO_2 + C_f$	nein
Lear et al. 1990 [?], Brown et al. 1991 [?]	Spherocharb (Molsieb) DTA + Gasanalyse, TG-MS, TPD	$-C + O_2 \longrightarrow -C(O_2)^\ddagger$ $-C(O_2)^\ddagger + O_2 \longrightarrow -C(O) + \underline{CO_2/CO}$ $-C(O_2)^\ddagger \longrightarrow -C(O) + \underline{CO_2/CO}$ $-C(O) \longrightarrow -C + \underline{CO_2/CO}$	nein
L'Homme et al. 1966 [?]	technischer Ruß (Spheron 6) Kinetik-Experimente Thermogravimetrie, teilweise mit Gasanalyse	$O_2(g) \rightleftharpoons 2O_a$ $O_a \longrightarrow \underline{O}$ $\underline{O} + \underline{\Sigma C} \longrightarrow (\text{complexe activé})_1$ $2\underline{O} + \underline{\Sigma C} \longrightarrow (\text{complexe activé})_2$ $(\text{complexe activé})_1 \longrightarrow CO(g) + \underline{\Sigma C}$ $(\text{complexe activé})_2 \longrightarrow CO_2(g) + \underline{\Sigma C}$	$E_{A,1/-1/2}$ $k_{0,1/-1/2}$ $k_{i>2} \gg k_{i \leq 2}$
Marsh 1978 [?]	Literaturquellen, kein konkreter Bezug dokumentiert	$C_f + O_2 \longrightarrow C(O_2) \text{ or } C(O_2)_m$ $C(O_2)_m \longrightarrow C(O) + C(O)_m \text{ or/and}$ $C(O)_m + C(O)_m \text{ or/and}$ $C(O) + C(O)$ $C(O) \longrightarrow CO$ $C(O)_m \longrightarrow CO$ $C(O)_m + C(O)_m \longrightarrow C_f + CO_2$ $C(O)_m + C(O) \longrightarrow C_f + CO_2$ $CO + C(O) \longrightarrow C_f + CO_2$ $CO + C(O)_m \longrightarrow C_f + CO_2$ $O_2 + 2C(O) \longrightarrow 2CO_2$	nein
Ranish, Walker 1993 [?]	Graphit Kinetik-Experimente Festbett + Gasanalyse, TG + Gasanalyse	$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C(O)$ $C^* + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C(O)$ $C(O) \longrightarrow CO + C^*$ $C^* \longrightarrow C$	nein

Tabelle 3.2: Literaturübersicht bisher veröffentlichter Reaktionsmechanismen für die Reaktion von Kohlenstoffmaterialien mit Sauerstoff, Teil 3

Quelle	Material, Exp.	vorgeschlagener Mechanismus	$E_{A,j}$, $k_{0,j}$
Skokova, Radovic 1995 [?], 1996 [?]	Petrolkoks, Cellulosepyrolysat Röntgendiffraktometer, Kinetik-Experimente, TK-MS-RSA	$2C_{e1} + O_2 \longrightarrow 2C_e(O)$ $C_{e2} + C_{b1} + O_2 \longrightarrow C_e(O) + C_{b1}(O)$ $C_{b1}(O) + C_{b2} \rightleftharpoons C_{b1} + C_{b2}(O)$ $C_{b1}(O) + C_e \longrightarrow C_e(O) + C_{b1}$ $C_e(O) \longrightarrow CO$ $C_e(O) + C_b(O) \longrightarrow CO_2 + C_e$	nein
Spokes, Benson 1967 [?]	dünner Film aus Kohlenstoffmaterial $P < 10^{-4}$ Torr Kinetik-Experimente Gasanalyse mit MS	$C \cdot + O_2 \rightleftharpoons C(O_2) \cdot$ $C(O_2) \cdot \longrightarrow C(O \cdot) + O(g)$ $C(O \cdot) + O(g) \longrightarrow C(O \cdot)_2$ $C(O \cdot)_2 \longrightarrow CO_2$ $C(O \cdot) \longrightarrow CO + C_f$ $C \cdot + O(g) \longrightarrow C(O \cdot)$	$E_{A,-1/2}$ $k_{0,-1/2}$ $k_{i \neq 2/3} \gg k_{2/3}$
Su, Perlmutter 1985 [?], 1985 [?]	Kohlepyrolystate Porenanalyse, Kinetik- experimente mit TGA	$C + O_2 \rightleftharpoons [C-O \text{ complex}]$ $[C-O \text{ complex}] + O_2 \longrightarrow CO, CO_2$ $C + O_2 \longrightarrow CO, CO_2$	nein
Vastola, et al. 1964 [?]	graphitierter Ruß (Graphon) Vakuumanlage, MS Kinetikexperimente mit $^{18}O_2$ und $^{16}O_2$	$2C_f + O_2 \longrightarrow 2C'(O)$ $C'(O) \longrightarrow C(O)$ $C(O) \longrightarrow CO + C_f$ $C'(O) \longrightarrow CO + C_f$ $C'(O) + C'(O) \longrightarrow CO_2 + C_f$	nein
Walker et al. 1959 [?]	Literaturquellen, kein konkreter Bezug dokumentiert	$2C_f + O_2(g) \longrightarrow 2C(O)$ $C(O) \longrightarrow CO(g)$ $C_f + O_2(g) \longrightarrow C(O_2)$ $C(O_2) \longrightarrow CO_2(g)$	nein
Walker et al. 1967 [?]	graphitierter Ruß (Graphon) Vakuumanlage, MS Oxidation mit $^{16}O_2$ und $^{18}O_2$	$2C + O_2 \longrightarrow 2C(O)_i$ $C(O)_i \longrightarrow CO$ $2C(O)_i \longrightarrow CO_2 + C_f$	nein
Yang, Wong 1981 [?], Yang, 1984 [?]	Graphit „etch-decoration“- Elektronenmikroskopie Kinetik-Experimente, TGA	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons C(O)$ $C(O) + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO + C(O)$ $C(O) \longrightarrow CO$ $C(O) + O_2 \longrightarrow CO_2 + C(O)$	nein
Zhuang et al. 1995 [?] und 1995 [?]	Pyrolysat aus Phenol-Formaldehyd-Harz Festbett + MS Kinetik, TPD, TK-RSA	$C_f + O_2 \longrightarrow C(O) (+CO)$ $C_f + O_2 \longrightarrow C(O_2)$ $C_f + C(O) + O_2 \longrightarrow CO_2 + CO + C_f$ $C_f + C(O) + O_2 \longrightarrow C(O_2)$ $C(O_2) \longrightarrow CO_2 (+CO) + 2C_f$ $C(O) \longrightarrow CO + C_f$	nein

Für die aufgeführten Teilreaktionsgleichungen werden, sofern möglich, die Originalformulierungen verwendet. Dies bedeutet, daß bei verschiedenen Ansätzen gleiche Symbole verschiedene Bedeutungen haben können und umgekehrt. In fast allen Ansätzen treten Fehler bezüglich der Stöchiometrie der einzelnen Teilgleichungen auf, zumeist aufgrund der Schwierigkeiten bei der Betrachtung der Desorption von Kohlenstoffoxiden mit gleichzeitiger Bildung von neuen aktiven Zentren. Diese Fehler sind Bestandteil der Originalquellen und werden nicht korrigiert. Schrägstriche bedeuten in den Teilreaktionsgleichungen das wahlweise Auftreten von Spezies.

Die in einigen Quellen angegebenen Werte für die Aktivierungsenergie $E_{A,j}$ und den präexponentiellen Faktor $k_{0,j}$ sind stark von der zugehörigen Teilreaktion abhängig und daher hier nicht angegeben. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit werden die einzelnen Teilreaktionen in Tabelle ?? nicht numeriert. Sie werden jedoch für jeden Reaktionsmechanismus getrennt als von eins an und gemäß der Auftragsnummerierung betrachtet.

Grundsätzlich lassen sich die vorgestellten Ansätze in zwei Hauptgruppen unterteilen:

- Solche, denen ein reines Sauerstoffadsorptions-Produkt-desorptions-Schema mit optionaler Oberflächenreaktion zugrunde liegt und
- solche, die die Reaktion von Oberflächenoxiden mit Gasphasen-Sauerstoff einschließen (Eley-Rideal-Typ).

Darüber hinaus werden lediglich zwei Reaktionsmechanismen vorgestellt, die den Ablauf der Reaktion in Anwesenheit von Katalysatoren betreffen sowie der Mechanismus von **Spokes und Benson, 1967** [?] mit radikalischer Reaktion. Während der Untersuchungen zum letztgenannten Mechanismusvorschlag wird für die Bildung von CO wie von CO₂ eine Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff von eins beobachtet. Weiterhin werden die Reaktionsschritte zwei und drei als reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend angenommen.

Die einfachsten Reaktionsmechanismen des Typs Sauerstoffadsorption-Produkt-desorption sind die von **Walker et al., 1959** [?] und **Walker et al., 1967** [?], die im Grunde einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz entsprechen, vgl. Essenhigh [?]. Während der erste Mechanismus allerdings noch zwei verschiedene Oberflächenkomplexe und somit einen getrennten Verlauf für die Bildung von CO und CO₂ vorschlägt, ist im zweiten nur ein Oberflächenkomplex C(O)_i als Zwischenprodukt (i steht für „intermediate“) sowohl für die CO- wie für die CO₂-Bildung vorgesehen.

Der letztgenannte Reaktionsmechanismus wurde von **Ranish und Walker, 1993** [?] durch die Einführung eines naszierenden Kohlenstoffoberflächenatoms C* erweitert, um

die Abhängigkeit der scheinbaren Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff n_{O_2} von der Temperatur zu erklären. Das C^* bezeichnet den sogenannten Bildungszustand eines gerade gebildeten und sehr reaktiven Kohlenstoffatoms.

Weitere Modifikationen des Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes geben **Vastola et al., 1964** [?] und **Kyotani et al., 1992** [?]. Während Vastola et al. von der Existenz zweier energetisch verschiedener Oberflächenoxide ausgehen, die allerdings beide an der Reaktion teilnehmen können, führen Kyotani et al. ein stabiles Oberflächenoxid C-O ein, das mit dem reaktiven Zwischenprodukt C(O) im Gleichgewicht steht. Der Grund für diese Einführung war, daß nach der Beladung eines Halbkokes mit einem Kupferkatalysator kein Abklingen der Oxidationsreaktion mit der Zeit mehr beobachtet werden konnte.

L'Homme et al., 1966 [?] unterteilen die Kohlenstoffoberfläche in Gebiete mit graphitischer Basalflächen- und Prismenstruktur. Der Sauerstoff adsorbiert in diesem Mechanismus dissoziativ an der nicht reaktiven Basalfläche, wobei O_a für ein solches adsorbiertes Sauerstoffatom steht. Der zweite Teilschritt ist als Oberflächendiffusion zu einer Stelle mit der reaktiven Prismenstruktur zu verstehen, das dort sorbierte Sauerstoffatom wird mit \underline{O} bezeichnet. Hier findet auch die Reaktion des Sauerstoffs mit der als \underline{C} bezeichneten Kohlenstoffoberfläche über nicht näher beschriebene aktivierte Oberflächenkomplexe zu CO und CO₂ statt.

Skokova und Radovic, 1995 [?] und **1996** [?] nutzen die gleiche Unterteilung der Kohlenstoffoberfläche in aktive Plätze innerhalb der Basalfläche C_b und an deren Kanten C_e . Auch in diesem Mechanismus ist eine Oberflächendiffusion über die Basalfläche (Teilschritte 3 und 4) berücksichtigt, allerdings sorbiert der Sauerstoff hier vor allem an den Kantenplätzen.

In den Arbeiten der Forschungsgruppe **Kyotani et al., 1988** [?] und **1991** [?] und **Zhang, 1988** [?] und **1989** [?] wird ein allgemeiner Reaktionsmechanismus für das Verhalten von Metalloxidkatalysatoren auf der Kohlenstoffoberfläche erarbeitet. Im Allgemeinen entspricht dieser Mechanismus noch dem Adsorption-Desorptions-Schema mit dem Zusatz, daß Sauerstoffatome am Metalloxid sorbieren und von dort aus auf die Kohlenstoffoberfläche weitergegeben werden können.

Einen fast identischen Mechanismus, dem Untersuchungen mit Kalium-, Kupfer- und Vanadiumkatalysatoren zugrunde liegen, schlagen **Ciambelli et al., 1994** [?] für die metallkatalysierte Bildung von Kohlenmonoxid vor. Hier findet die dissoziative Chemisorption des Sauerstoffs am reinen Metall statt. Von dort aus wird der Sauerstoff an die Kohlenstoffoberfläche weitergegeben und bildet als Zwischenprodukt ein Kohlen-

stoffoberflächenoxid, das als CO desorbiert.

Du et al., 1991 [?] folgern aus ihren Kinetik-Experimenten mit Flammenruß, daß die Kohlenoxidzwischenprodukte auf der Oberfläche, die zur Bildung von Kohlenmonoxid führen, einer energetischen Verteilung unterliegen. Dies wird aus der scheinbar gebrochen rationalen Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff und dem breiten CO-Peak der Temperatur-Programmierten-Desorption TPD gefolgert. In den Reaktionsgleichungen wird die vermutete energetische Gauss-Verteilung durch das tiefgestellte „E“ deutlich gemacht, während das Sternchen einen besonders instabilen Zustand markiert. Weiter wird postuliert, daß CO und CO₂ primäre Reaktionsprodukte sind, ihre Bildung jedoch über komplett verschiedene Oberflächenoxide verläuft. Die Grundlage dafür bilden die Beobachtungen zur Calciumkatalyse der Oxidation. Während die CO₂-Bildung proportional zur Ca-Zugabe steigt, bleibt die CO-Bildung davon unberührt. Weiterhin zeigt die CO₂-Bildung deutlich eine Reaktionsordnung von eins bezüglich Sauerstoff.

Ausgangspunkt für den Mechanismus nach **Henschke et al., 1994** [?] und **Schlögl, 1994** [?] sind grundsätzliche Überlegungen zum möglichen Elektronentransfer während der Sauerstoffoxidation von graphitisch strukturiertem Kohlenstoffmaterial. Sie unterscheiden zwei Arten aktiver Plätze, eine elektronenreiche, reduzierende Konfiguration C* und eine elektronenarme Konfiguration (Prismenfläche oder Gitterdefekt) C□. Ferner wird in Oberflächenoxide mit kovalenter Bindung C-O und an der Kohlenstoffoberfläche sorbierte aktivierte Sauerstoffatome C(O) unterschieden. Letztere sind, da an das System der delokalisierten π-Elektronen gekoppelt, auf der Graphitoberfläche sehr mobil. Der Reaktionsmechanismus wird schließlich durch verschiedene spektroskopische Untersuchungen weitgehend bestätigt.

Der Reaktionsmechanismus nach **Yang und Wong, 1981** [?] sowie **Yang, 1984** [?] für die Reaktion von Kohlenstoff mit molekularem Sauerstoff ist der zweiten Gruppe von Reaktionsmechanismen zuzuordnen. Er enthält Elementargleichungen vom Eley-Rideal-Typ: Gasmoleküle reagieren mit chemisorbierten Spezies. Während der Untersuchungen verwendet Yang die sogenannte „etch-decoration“-Elektronenmikroskopie: Die durch die Reaktion mit Sauerstoff entstandenen Defekte in den Basalflächen des Graphits werden durch das Dotieren mit Gold für das Elektronenmikroskop sichtbar gemacht.

Einen sehr ähnlichen Reaktionsmechanismus präsentieren **Su und Perlmutter, 1985** [?], wobei alle drei vorgeschlagenen Einzelreaktionen vom Eley-Rideal-Typ sind. Allerdings ist der Mechanismus nicht richtig ausformuliert, d.h. die Stöchiometrie der Gleichungen wird, auch bezüglich des Sauerstoffs, nicht berücksichtigt, und zusätzlich werden CO und CO₂ in den Gleichungen alternativ aufgeführt.

Floess et al., 1989 [?] beobachten über einen großen Bereich der Sauerstoffgasphasenkonzentration und der Temperatur keine Änderung der summarischen Aktivierungsenergie und der Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff von 0,75. Da ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz ein solches Verhalten nicht erklären könne, wird eine Elementargleichung nach dem Eley-Rideal-Typ eingeführt, die auch als reaktionsgeschwindigkeitsbestimmender Schritt über den gesamten betrachteten Bereich angesehen wird. Das tiefgestellte „i“ in den Gleichungen bezeichnet eine energetische Verteilung der aktiven Plätze und der Oxide an der Kohlenstoffoberfläche.

Hurt und Calo, 2001 [?] stellen zwei Reaktionsmechanismen vor, wobei der erste nahezu identisch mit dem von Floess et al. ist, da lediglich die beteiligten freien Kohlenstoffoberflächenatome in der zweiten Elementargleichung nicht aufgeführt werden. Es wird allerdings eine klare Zuordnung der Reaktionsschritte zur komplett getrennt verlaufenden Bildung von CO und CO₂ formuliert. Daran schließt sich eine Berechnung der kinetischen Parameter für alle drei Teilreaktionen an. Im zweiten Mechanismus wird in zwei nicht näher bezeichnete unterschiedliche Kohlenstoffoberflächenatome unterteilt und erneut eine alternative Bildung von CO und CO₂ in den Reaktionsschritten drei bis sechs zugelassen. Während der anschließenden, nicht vollständig dokumentierten Rechnung wird jedoch wieder die Trennung der CO- und CO₂-Bildung analog des ersten Mechanismus vorgenommen.

Lear et al., 1990 [?] und **Brown et al., 1991** [?] führen sogenannte metastabile Oberflächenkomplexe C(O₂)[#] ein, die mit molekularem Gasphasen-Sauerstoff stabilere C(O)-Komplexe und gasförmige Kohlenstoffoxide bilden. Zwar wird auch hier stets die Bildung von CO und CO₂ alternativ genannt, doch sind die Hauptreaktionsprodukte durch Unterstreichen markiert.

Ahmed und Back, 1985 [?] benutzen eine ähnliche Unterteilung der Oberflächenkomplexe, in adsorbierte Sauerstoffmoleküle C(O₂) und stabile Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe (CO)_C. In weiteren Arbeiten entwickeln **Ahmed et al., 1987** [?] und **1989** [?] einen wesentlich aufwendigeren Mechanismus, in dem sie drei Sekundärreaktionen einführen sowie zwei verschiedene Arten aktiver Kohlenstoffoberflächenplätze unterscheiden: Das indizierte A steht für Plätze, die sehr schnell Sauerstoff adsorptiv binden können, das B bezeichnet solche Plätze, an denen die Sauerstoffadsorption zwar langsamer verläuft, an denen allerdings mehr Reaktionen möglich sind. Bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_i wird in drei Temperaturzonen unterteilt, wobei bis 748 K sieben und bis 898 K sechs der insgesamt 14 Reaktionsgleichungen wegfallen, darunter sämtliche Sekundärreaktionen. Der Gültigkeitsbereich der

angegebenen Aktivierungsenergien $E_{A,j}$ und präexponentiellen Faktoren $k_{0,j}$ ist somit auf einen Temperaturbereich unter 898 K begrenzt.

Noch differenzierter ist die Unterteilung der Zwischenprodukte von **Marsh, 1978** [?]. Hier wird nicht nur in chemisorbierte Sauerstoffmoleküle $C(O_2)$ und -atome $C(O)$ unterteilt, in beiden Fällen werden örtlich beschränkte (keine besondere Kennzeichnung) und mobile Formen (tiefgestelltes „m“) unterschieden. Da beide Formen an den Teilreaktionen teilhaben können, ergibt sich die recht große Anzahl an Reaktionsschritten für die Bildung von CO und CO_2 . Es wird angeführt, daß eine Präzisierung des Vorgangs nicht möglich sei und sogar zusätzlich eine weitere Unterscheidung der Zwischenprodukte $C(O)$ und $C(O)_m$ in jeweils stabile und reaktive Formen vorgeschlagen.

Die o.g. Arbeiten von Ahmed et al. [?, ?] bilden die Grundlage für den Mechanismus nach **Crick et al., 1993** [?], der im letzten Reaktionsschritt eine zusätzliche Teilgleichung für den Austausch von Sauerstoff an der Kohlenstoffoberfläche enthält. Auffallend ist weiterhin, daß in der Formulierung des Reaktionsmechanismus keine verschiedenen Arten von Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexen unterschieden werden. So stellen z.B. die ersten beiden Reaktionsschritte eine Kombination aus den ersten drei Teilreaktionen des Mechanismus von Ahmed et al. [?, ?] dar, wobei die Notation der adsorbierten Sauerstoffmoleküle entfällt. Bei der Formulierung der ersten Teilreaktion verweisen Crick et al. auf Tucker und Mulcahy [?] und deren thermogravimetrische Untersuchungen der Verbrennung von graphitiertem Ruß im Vakuumbereich. Tucker und Mulcahy schließen dabei auf eine simultane Bildung eines Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexes und eines CO-Moleküls an jeweils einem „stabilen“ und einem „labilen“ Kohlenstoffatom.

Im Gegensatz zur einheitlichen Bezeichnung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe $C(O)$ führen Crick et al. [?] ein „kurzlebige Sauerstoff-Oberflächen-Zwischenprodukt“ ein, welches in den Teilreaktionen 1, 2, 4 und 6 nur unter Wechselwirkung von gasförmigem Sauerstoff mit der Kohlenstoffoberfläche und dem Sauerstoffkomplex gebildet werden kann. An den Teilreaktionen 3 und 5 sind ausschließlich „kurzlebige“ Zwischenprodukte beteiligt, daher sind diese Reaktionsschritte mit „(*)“ gekennzeichnet. Eine Berücksichtigung der „kurzlebigen“ Zwischenprodukte im Reaktionsschema hätte also mindestens vier zusätzliche Teilschritte zur Folge, wobei die Frage nach der Art der o.g. Wechselwirkung und somit der Formulierung dieser Teilreaktionen unbeantwortet bleibt.

Zhuang et al., 1995 [?] ordnen die Kohlenstoffoberflächenoxidkomplexe nach der Anzahl der gebundenen Sauerstoffatome in einerseits Carbonyl- und Ethergruppen $C(O)$ sowie andererseits Lakton- und Säureanhydridgruppen $C(O_2)$. Aus den gründlich durchgeführten Untersuchungen wird gefolgert, daß die $C(O)$ -Komplexe stark mit

Gasphasen-Sauerstoff reagieren, die $C(O_2)$ -Komplexe dagegen nicht. Ein Manko dieses Mechanismus ist allerdings, daß auch hier keine eindeutige Formulierung vorliegt, da die Stöchiometrie auch bezüglich des Sauerstoffs nicht eingehalten und in zwei Gleichungen die CO-Bildung optional aufgeführt wird.

Bei der Betrachtung der aufgeführten Reaktionsmechanismen ist auffallend, daß deren Formulierung in den meisten Fällen nicht mit der Berechnung von kinetischen Parametern für die Einzelreaktionen einhergeht. Auf die Arbeiten von L'Homme et al. [?] sowie Spokes und Benson [?], deren radikalischer Mechanismus nicht losgelöst von den Reaktionsbedingungen ($P < 10^{-4}$ Torr) betrachtet werden kann, folgen nur noch Ahmed et al. [?, ?], Du et al. [?] sowie Hurt und Calo [?] mit Berechnungen von kinetischen Parametern. Ein Vergleich dieser Arbeiten zeigt eine leichte Tendenz zu einfacheren Mechanismen und, im Verhältnis zur Anzahl der Teilreaktionen, mehr berechneten kinetischen Parametern.

Bezüglich der Reaktionsmechanismen allgemein läßt sich keine Tendenz erkennen. Dies bedeutet, daß die tatsächlichen Vorgänge bei der Sauerstoffoxidation von Kohlenstoffmaterialien weiterhin unbekannt sind. Selbst bei der Klassifizierung unterschiedlicher Kohlenstoffoberflächenplätze wird keine Einigung erzielt. So finden sich in den Veröffentlichungen der letzten 10 Jahre Unterscheidungsmerkmale wie der Platz im Graphitkristall, die Nähe zu mineralischen Bestandteilen der Oberfläche, verschiedene Bindungsarten des Sauerstoffs an die Kohlenstoffoberfläche, verschiedene Elektronenkonfigurationen des Kohlenstoffs, die Einteilung in verschieden stabile Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe oder die Einführung von naszierenden Kohlenstoffoberflächenatomen.

Aus dem Bereich der kinetischen Untersuchungen ist zwar der große Einfluß der mineralischen Bestandteile von Kohlenstoffmaterialien auf deren Reaktivität bekannt, über die Art und Weise dieser Einflußnahme besteht jedoch keine Übereinstimmung. Daneben ist diesem Einfluß bei der Formulierung eines Reaktionsmechanismus nur schwer Rechnung zu tragen, weshalb er in fast allen Ansätzen unberücksichtigt bleibt.

Eine abschließende Bewertung der einzelnen Reaktionsmechanismen zur Sauerstoffoxidation von Kohlenstoffmaterialien ist aufgrund des noch immer geringen Kenntnisstandes des Reaktionsverlaufs kaum möglich, so daß die in Tabelle ?? aufgeführten Reaktionsmechanismen weitgehend gleichberechtigt nebeneinander gestellt werden müssen.

4 Experimentelle Untersuchungen

Dieses Kapitel enthält die Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Oxidation von Kohlenstoffmaterialien und deren Ergebnisse.

Vorangestellt ist die Charakterisierung der eingesetzten Gase und des Feststoffs. Das Kapitel ?? behandelt die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD), die Rückschlüsse auf die Eigenschaften der verschiedenen Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe ermöglicht. Des weiteren wird eine Beschreibung der Versuchsanlagen und deren Komponenten, sowohl für die TPD wie auch für die Versuche zur Messung der Oxidationskinetik und der reaktiven inneren Oberfläche, sowie der einzelnen Versuchsabläufe gegeben.

Die Ergebnisbetrachtung zu den Experimenten umfaßt zunächst die Resultate von Tests zur Funktionsfähigkeit der Versuchsanlage für die durchgeführten Oxidationsversuche. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der Untersuchung zum Einfluß von Transportprozessen auf den Reaktionsverlauf, der Ermittlung der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche sowie der Oxidationskinetik bei Variation der Parameter Temperatur und Konzentration der Gase Sauerstoff, Kohlenmonoxid sowie Kohlendioxid vorgestellt und diskutiert.

4.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Um die Ergebnisse reaktionskinetischer Messungen in einen Gesamtzusammenhang einordnen zu können, ist zunächst eine Charakterisierung der verwendeten Ausgangsstoffe erforderlich, siehe auch Kapitel ?. Zunächst erfolgt eine Beschreibung der gasförmigen Ausgangsstoffe, die in hoher Reinheit vorliegen. Wesentlich problematischer ist die Charakterisierung des verwendeten Feststoffs, einem Pyrolysat aus Maispflanzen und somit einem Vielstoffgemisch. Das Pyrolysat wird unter brennstofftechnischen Gesichtspunkten einer Kurz- sowie einer Elementaranalyse unterzogen. Ferner werden der Brennwert sowie die Ergebnisse einer Oberflächen- und einer Siebanalyse angegeben.

Zur Bestimmung der angegebenen Werte für die spezifische innere Oberfläche und aus der Elementaranalyse bei verschiedenen Abbrandstufen müssen teiloxidierte Proben hergestellt werden. Die Oxidation wird dabei analog den in Kapitel ?? beschriebenen Versuchen durchgeführt und beim Erreichen des gewünschten Abbrandes durch Ersetzen des Reaktionsgases mit reinem Argon abgebrochen. Anschließend wird die Probe in Inertgasatmosphäre bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.1.1 Gase

Die zur Herstellung der Reaktionsgasgemische verwendeten Gase sind Sauerstoff 4.5 ($x_{O_2} \geq 0.99995$), Kohlendioxid 4.5 ($x_{CO_2} \geq 0.99995$) und Kohlenmonoxid 3.7 ($x_{CO} \geq 0.9997$). Zur Bestimmung der Basislinie des verwendeten Massenspektrometers wird Helium 4.6 ($x_{He} \geq 0.99996$) eingesetzt. Alle genannten Gase sind Produkte der Fa. Westfalen AG.

Als Inertgas für die Desorptionsmessungen sowie die Aufbereitung der Feststoffproben und als Trägergas für die reaktionskinetischen Experimente wird Argon verwendet. Der Reinheit des verwendeten Argons fällt daher eine besondere Bedeutung zu, so daß das Argon 4.6 ($x_{Ar} \geq 0.99996$) der Fa. Westfalen AG für die Oxidationsversuche einer Nachreinigung unterzogen wird. Zunächst strömt das Argon dabei durch eine Sorptionsfalle, in der eine Aktivkohle- (Fa. Carbo Tech, Typ D55/2) und eine Zeolithgranulatschüttung (Molsieb 13X, Fa. Linde) die Kohlenwasserstoff- und Wasserkonzentration senken. Sowohl die Aktivkohle, als auch das Zeolithgranulat werden vor dem Einfüllen unter Vakuum bei 300 °C ausgeheizt. Anschließend passiert das Argon eine auf 400 °C temperierte Schüttung aus Kupfergranulat (Fa. Merck, Drahtabschnitte, $x_{Cu} \geq 0.999$) und Quarzglassplittern (Massenanteil etwa 10 %) zur Reduktion des Sauerstoffgehalts. Das Quarzglas dient dabei lediglich zur Vermeidung des Zusammenbackens des Kupfergranulats.

Das Realverhalten eines Gases kann mit folgender Virialgleichung beschrieben werden:

$$Z(P, T) = 1 + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{N_A} B_{j+1}(T) P^j \quad . \quad (4.1)$$

Um die Abweichung des P, V, T -Verhaltens der eingesetzten Gase von der idealen Gasgleichung abschätzen zu können, ist es ausreichend, lediglich den zweiten Virialkoeffizienten zu verwenden, da alle Experimente bei Umgebungsdruck durchgeführt werden. Gleichung ?? vereinfacht sich daher zu

$$Z(P, T) = 1 + \frac{B_2(T) P}{R T} \quad . \quad (4.2)$$

Die maximale Abweichung vom Verhalten eines idealen Gases im Temperaturbereich von 25 bis 950 °C und bei einem Druck von 1,013 bar ergibt sich für Kohlendioxid. Der Realgasfaktor erreicht dabei nach D'Ans und Lax [?] bei einer Temperatur von 25 °C einen Wert von 0,9943, was einem Abweichen von idealem Gasverhalten von weniger als 0,6 % entspricht. Daher wird für die Berechnungen in dieser Arbeit ideales Gasverhalten angenommen.

4.1.2 Feststoff

Als fester Ausgangsstoff für die experimentellen Untersuchungen dient ein Pyrolysat aus Maispflanzen. Zur Herstellung des Pyrolyсата werden die kompletten, körnerreif geernteten Pflanzen gehäckselt und getrocknet. Vor dem Einsatz in die Pyrolyse wird die lufttrockene Biomasse in einer Schneidmühle bis zum Durchgang durch ein Sieb mit 10 mm Maschenweite erneut zerkleinert.

Die Pyrolyse wird in einem elektrisch beheizten Drehrohrofen für einen Feststoff-Massenstrom im Bereich von 1 kg/h bei einer Temperatur von 800 °C und einer mittleren Verweilzeit von sieben Minuten durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Pyrolyse gibt Wiest [?]. Das so produzierte Pyrolysat ist ein recht leichter und heterogener Feststoff, in dem sowohl die Blattstruktur der Maispflanzen als auch die Bruchstücke der Maiskörner noch zu erkennen sind.

Der Brennwert H_o des Maispyrolyсата wird nach DIN 51 900 durch Verbrennung mit Sauerstoff in einer kalorimetrischen Bombe bestimmt. Auf die wasser- und aschefrei berechnete Pyrolysatmasse bezogen ergibt sich ein Brennwert von 32 MJ/kg. Das Ergebnis einer Siebanalyse des lufttrockenen Pyrolyсата zeigt Tabelle ???. Für die Oxidationsversuche wird die Siebfraction verwendet, die das Sieb mit der Maschenweite 2 mm passiert und im Sieb mit der Maschenweite 1 mm als Rückstand vorliegt. Aufgrund der mechanischen Instabilität des Maispyrolyсата kann die Siebanalyse nicht streng nach DIN 22 019 durchgeführt werden, statt dessen wird der Siebvorgang zeitlich auf 15 Minuten begrenzt. Es werden Siebe nach DIN 4188 und eine Siebmaschine, Modell Vibro, der Fa. Retsch benutzt.

Der Wassergehalt des Maispyrolyсата wird nach DIN 51 718 in einem Trockenschrank bei 106 °C, der Aschegehalt nach DIN 51 719 durch Veraschung bei 815 °C und der Gehalt an Flüchtigten Bestandteilen nach DIN 51 720 durch siebenminütigen Einsatz in einen Muffelofen bei 900 °C bestimmt. Der Aschegehalt für die teiloxidierten Proben wird aus der Massenabnahme während der Oxidation berechnet. Während die Schüttdichte des Pyrolyсата nach DIN 51 705 mit Hilfe einer Rüttelrinne und eines Meßzylinders bestimmt wird, erfolgt die Messung der wahren Dichte durch Wägung und anschließende Volumenbestimmung mit Helium in einer Sorptionsapparatur, Modell 1990, der Fa. Fisons Instruments sowie der scheinbaren Dichte durch Wägung und anschließende Volumenbestimmung mit Quecksilber in der Makroporeneinheit, Modell Pascal 140, eines Quecksilberintrusionsporosimeters Tpy 4000 der Fa. Carlo Erba Instruments. Aus der wahren und der scheinbaren Dichte kann schließlich die Porosität, das Verhältnis von Poren- zu Partikelvolumen, berechnet werden.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Siebanalyse des Maispyrolysats

Siebmaschenweite in mm	mittlere Korngröße in mm	$Q_3(x)$	$q_3(x)$
0,000	0,100	0,0086	0,0859
0,100	0,160	0,0264	0,2962
0,160	0,250	0,0649	0,4279
0,250	0,315	0,0968	0,4914
0,315	0,500	0,1809	0,4547
0,500	1,000	0,4592	0,5565
1,000	2,000	0,8424	0,3832
2,000	3,150	0,9759	0,1161
3,150	6,300	0,9998	0,0076
6,300	8,000*	1,0000	0,0001

* Dieser Wert ist aus dem Rückstand des Siebs mit der größten Maschenweite manuell mittels eines Meßschiebers ermittelt worden.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der brennstofftechnischen Analyse des Maispyrolysats

Kurzanalyse		Brennwert	32,003 MJ/kg
Wassergehalt	8,83 %	wahre Dichte	2,51 g/cm ³
Aschegehalt (wf)	23,86 %	Porosität	0,916
Flüchtige Bestandteile (waf)	14,41 %	Schüttdichte	58,7 mg/cm ³

Die spezifische innere Oberfläche wird in der o.g. Sorptionsapparatur (Fa. Fisons Instruments, Modell 1990) durch Aufzeichnung einer Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei 77 K und Auswertung nach Brunauer et al. [?] (BET-Methode) ermittelt.

Die Bestimmung von Porenradienverteilungen aus den Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen gestaltet sich aufgrund der begrenzten Probenmenge, die während der Oxidationsversuche für die teiloxidierten Proben hergestellt werden kann, schwierig. Darüber hinaus läßt diese Meßmethode wegen der geringen BET-Oberfläche keine zuverlässige Bestimmung der Porenradienverteilung für das nicht oxidierte Probenmaterial zu. Die Untersuchungsergebnisse lassen jedoch darauf schließen, daß für alle Proben eine bimodale Porenradienverteilung vorliegt, deren Peaks im Mikroporenbereich bei Porendurchmessern unterhalb 3 nm und im Makroporenbereich liegen.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Oberflächenanalyse des Maispyrolysats und der teiloxidierten Proben

Abbrand	spezifische innere Oberfläche / (m ² /g)
0 %	8,5
9,7 %	288,8
28,1 %	382,9
46,5 %	203,9
86,1 %	12,5

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Elementaranalyse des Maispyrolysats und der teiloxidierten Proben

	Anteil der Elemente an der wasser- und aschefreien Probenmasse			
Abbrand	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
0 %	82.2	1.29	1,59	14.9
9,7 %	81.7	1.33	1.61	15.3
28,1 %	73.9	1.54	1.95	22.6
46,5 %	70.2	1.71	2.74	25.3
64,9 %	65.2	1.96	3.37	29.5
83,4 %	46.5	2.31	3.30	47.9

Die Bestimmung der Porenradienverteilung mit Hilfe eines Quecksilberintrusionsporosimeters des Typs 4000 der Fa. Carlo Erba Instruments schlug aufgrund der mangelnden mechanischen Stabilität der Proben fehl.

Die Bestimmung der Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff erfolgt mit Hilfe eines Elementaranalysators, Modell 1106, der Fa. Carlo Erba durch Verbrennung der Probe bei 1023 °C und anschließende gaschromatographische Analyse der Verbrennungsprodukte. Der Schwefelgehalt der Proben wird vernachlässigt, da nach Wiest [?] Pflanzen, mit Ausnahme spezieller Arten wie z. B. Raps, sehr geringe Schwefelgehalte aufweisen (i. a. unterhalb 0,2 %). Der Sauerstoffgehalt wird als Differenz der wasser- und aschefrei gerechneten Probenmasse zu den gemessenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffmassen berechnet.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Elementaranalyse sind vor allem die Tendenzen des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffanteils auffällig. Ein so großer Rückgang des Kohlenstoffanteils mit dem Abbrand war nicht zu erwarten und resultiert vor allem aus

dem stark steigenden Sauerstoffanteil. Ein mit dem Abbrand steigender Stickstoffanteil ist im Gegensatz zum ebenfalls steigenden Wasserstoffanteil gewöhnlich. Eine Umrechnung auf Absolutwerte für die in der Probe vorhandenen Mengen der einzelnen Elemente zeigt allerdings für alle Elemente außer Sauerstoff eine Reduzierung mit dem Abbrand. Die Sauerstoffmenge erreicht ein Maximum bei einem Abbrand von 28,1 % und sinkt danach ebenfalls ab.

Die Werte aus der Elementaranalyse bezüglich des Sauerstoffanteils decken sich mit den Ergebnissen aus den Temperaturprogrammierten Desorptionsversuchen (TPD), siehe Kapitel ??, so daß die Meßwerte der Elementaranalyse nicht angezweifelt werden. So verdeutlichen die Diagramme in den Abbildungen ?? und ?? die anfängliche Zunahme des Absolutwerts für die Menge des chemisorptiv auf der Probenoberfläche gebundenen und in Form von CO und CO₂ desorbierenden Sauerstoffs. Darüber hinaus zeigt die Auswertung der Integrale der Desorptionsspektren für das Ausgangsmaterial und für die teiloxydierte Probe den gleichen Anteil des während der TPD-Versuche desorbierenden Sauerstoffs an dem aus der Elementaranalyse berechneten Gesamt-Sauerstoffgehalt.

Eine Erklärung für die Verläufe des Massenanteils der einzelnen Elemente ist im Einfluß der mineralischen Bestandteile der Proben und ihrer Porenstruktur zu suchen. So ist ein anfänglicher Anstieg der Sauerstoffmenge durch den Einfluß der mineralischen Bestandteile, deren Anteil ebenfalls steigt, gut vorstellbar. Ferner ist es möglich, daß Wasser während der Lagerung oder der Probenvorbereitung in den Poren kondensiert. Das durch Kapillarkondensation in der Probe gebundene Wasser kann nicht durch die der Elementaranalyse vorangehende Trocknung bei 106 °C im Trockenschrank entfernt werden und erhöht so die Anteile von Wasserstoff und Sauerstoff in der Probe.

Zur Aufteilung der für die Oxidationsversuche verwendeten Siebfraktion wird ein Rotationsprobenteiler der Fa. Fritsch, Modell laborette 27, eingesetzt, der über eine Rüttelrinne der Fa. Retsch, Modell DR 1000, beschickt wird.

Unmittelbar vor dem Beginn eines Oxidationsversuchs wird die jeweilige Probe nach dem Einwägen in den Reaktor bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 4 K/min auf 390 °C in Inertgasatmosphäre erhitzt. Nach einer Haltezeit von mindestens 20 Minuten wird die Probe auf Reaktionstemperatur abgekühlt. Dadurch wird sichergestellt, daß während der Oxidationsversuche keine hygroskopische Feuchtigkeit mehr in den Proben vorhanden ist und die Probenoberfläche, unabhängig von der Reaktionstemperatur, stets gleichermaßen von Adsorbaten belegt ist.

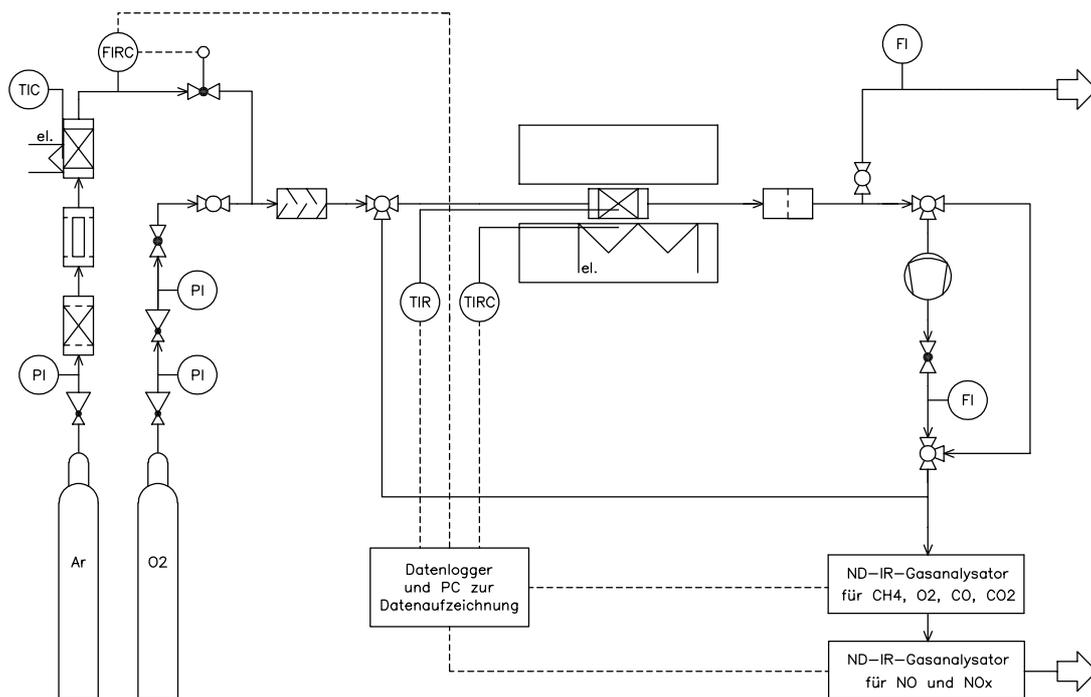


Abbildung 4.1: R&I-Fließbild der Versuchsanlage für die Temperaturprogrammierte Desorption

4.2 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Die Temperaturprogrammierte Desorption soll Aufschlüsse über die verschiedenen Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe auf der oxidierten Pyrolysoberfläche geben. Durch Analyse der bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit desorbierenden Gase werden sogenannte Desorptionsspektren aufgezeichnet. Die jeweilige Desorptionstemperatur gilt als Maß für die Stabilität des Komplexes, je höher die Desorptionstemperatur, desto stabiler der desorbierende Oberflächenkomplex. Die Ergebnisse der TPD-Versuche lassen somit Rückschlüsse auf den Mechanismus von Reaktionen zu, die über solche Oberflächenkomplexe als Zwischenprodukte verlaufen, siehe auch Kapitel ??.

4.2.1 Aufbau und Durchführung der TPD-Versuche

Der Versuchsaufbau für die TPD-Versuche ist schematisch in einem R&I-Fließbild in Abbildung ?? dargestellt.

Als Träger- bzw. Inertgas wird Argon 4.6 (siehe Kapitel ??) verwendet. Der Argonstrom wird über einen Gasmassenstromregler der Fa. Bronkhorst, Modell F-201C-FB, eingestellt. Dem Argonstrom kann über einen Feindruckminderer der Fa. Drägerwerk, Modell D143, und ein Feindosierventil der Fa. Whitey, Modell B-21RS-4, Sauerstoff 4.5 (siehe Kapitel ??) hinzudosiert werden. Um eine gleichmäßige Verteilung der beiden Stoffe im

Gasstrom sicherzustellen, wird dieser durch ein Mischgefäß der Fa. Wösthoff mit einem Volumen von ca. 150 ml geführt.

Zur Einstellung und Kontrolle der Gasmischung vor Versuchsbeginn ist eine Bypassleitung vom Mischgefäßausgang bis zum Gasanalysator installiert. Während des Versuchs durchströmt das Gas jedoch einen Quarzglasreaktor, der einen 45 mm langen zylindrischen Probenraum mit einem Durchmesser von 25 mm enthält. Die ca. 25 mm lange Probenschüttung wird zu beiden Seiten von einer Schicht Quarzwolle begrenzt. Durch ein geschlossenes Quarzglasrohr von 2 mm Innendurchmesser im Probenraum kann von außen ein NiCr-Ni-Thermoelement der Fa. Thermo Electric, Modell MTS-56100-K, zur Temperaturmessung innerhalb der Probenschüttung positioniert werden, ohne selbst in Kontakt mit der Probe zu gelangen. Der Reaktor selbst befindet sich in einem Rohrofen der Fa. Heraeus, Modell RO 4/50.

Zur quantitativen Analyse des Gasgemisches steht ein ND-IR-Gasanalysator der Fa. Rosemount, Modell NGA 2000, zur Verfügung. Mit diesem Gerät wird die Konzentration von Methan, Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid bestimmt. Darüber hinaus wird ein Gasanalysator der Fa. TECAN, Modell NO/NO_x Analyzer CLD 502, zur Analyse von Stickoxiden verwendet.

Zum Schutz der Gasanalysegeräte passiert das Gas nach dem Reaktor einen Glasfaser-Rundfilter der Fa. Schleicher & Schüll, Typ GF52, mit einem Durchmesser von 55 mm. Da die Sauerstoffmessung nur bis zu einem Gasvolumenstrom von 1,5 l/min zuverlässige Werte liefert, kann dem Gasanalysator eine Membranpumpe der Fa. KNF Neuberger, Modell NMP 30 KNDC zur Förderung eines definierten Gasstroms vorgeschaltet werden. Zur Regelung des Gasstroms ist ein Schwebekörperdurchflußmesser mit vorgeschaltetem Dosierventil der Fa. ROTA YOKOGAWA, Modell RAGK 41, installiert. Die Ableitung des überschüssigen Gases erfolgt über einen zuschaltbaren Seitenausgang. Zur Kontrolle der Strömungsrichtung dient an dieser Stelle ein Seifenblasenanemometer.

Die Meßdaten vom Gasmassenstromregler, dem Reaktorthermoelement und dem Gasanalysator werden von einem Datenlogger der Fa. Hewlett Packard, Modell 34970 A, gesammelt und an einen Personalcomputer weitergegeben. Dort werden die Daten unter Verwendung des Meßdatenverarbeitungsprogrammes HPVee 2.0 der Fa. Hewlett Packard aufbereitet und gespeichert.

Es werden zwei verschiedene TPD-Versuche durchgeführt. Zunächst wird eine unbehandelte Feststoffprobe in einem Argonstrom von 0,5 l(STP)/min bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf 942 °C erhitzt. Diese Temperatur wird anschließend

ca. 150 min lang konstant gehalten. Durch die Trägheit des System bezüglich der Temperaturregelung kommt es jedoch zu einem leichten Überschwingen der Temperatur, d.h. nach dem Erreichen des Temperaturmaximums fällt diese um ca. 7 K ab.

In einem weiteren Versuch wird eine wie in Kapitel ?? vorbehandelte Probe (erhitzen auf 390 °C in Inertgasatmosphäre) verwendet. Des weiteren wird diese Probe bei 300 bis 310 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ($x_{O_2} = 0,15$) und einem Gasstrom von 2,01(STP)/min bis zu einem Abbrand von 25 % oxidiert. Danach wird die Oxidation durch Abkühlung um 30 K gestoppt, erst dann wird auf Inertgasatmosphäre und einen Gasstrom von 0,51(STP)/min umgeschaltet. Durch das Abkühlen in Oxidationsatmosphäre soll erreicht werden, daß möglichst alle während der Oxidationsphase gebildeten Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe während der Desorptionsphase erfaßt werden können, siehe auch Kapitel ?. Daran anschließend folgt das Aufheizen um 5 K/min bis eine Proben temperatur von 947 °C erreicht ist und eine etwa einstündige Haltezeit.

4.2.2 Ergebnisse der TPD-Versuche

Die Abbildung ?? zeigt für die beiden Desorptionsprodukte des unbehandelten Maispyrolysats, Kohlendioxid (CO₂) und Kohlenmonoxid (CO) ein grundsätzlich unterschiedliches Verhalten. CO₂ desorbiert schon bei relativ geringer Temperatur, wobei das Desorptionsspektrum eine Zusammensetzung aus mindestens fünf Einzelpeaks darstellt, was die Existenz von ebensovielen unterschiedlichen Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexen vermuten läßt.

Die Desorption von CO setzt hingegen erst bei wesentlich höherer Temperatur ein. So ist bei einer Temperatur von 500 °C noch nicht einmal ein Zehntel des ersten Peakmaximums erreicht. Trotzdem ist die gesamte, als CO desorbierte Stoffmenge mehr als doppelt so groß wie die des CO₂. Das Spektrum zeigt eine Kombination aus zwei sehr dicht beieinanderliegenden Peaks.

Das Ergebnis des TPD-Versuchs mit unbehandeltem Pyrolysat bestätigt deutlich die Notwendigkeit der einheitlichen Probenvorbehandlung bei den Oxidationsversuchen, siehe Kapitel ?. Bei unterschiedlicher Temperaturbehandlung vor dem Versuchsstart würden Differenzen in der Belegung der Kohlenstoffoberfläche mit Sauerstoff auftreten, die die Meßergebnisse verfälschen könnten.

Die Ergebnisse des TPD-Versuchs mit dem vorbehandelten und teiloxidierten Pyrolysat zeigt die Abbildung ?. Im Vergleich zum Versuch mit dem unbehandelten Feststoff ist auffallend, daß die desorbierte Stoffmenge an CO wie auch an CO₂ hier größer ist.

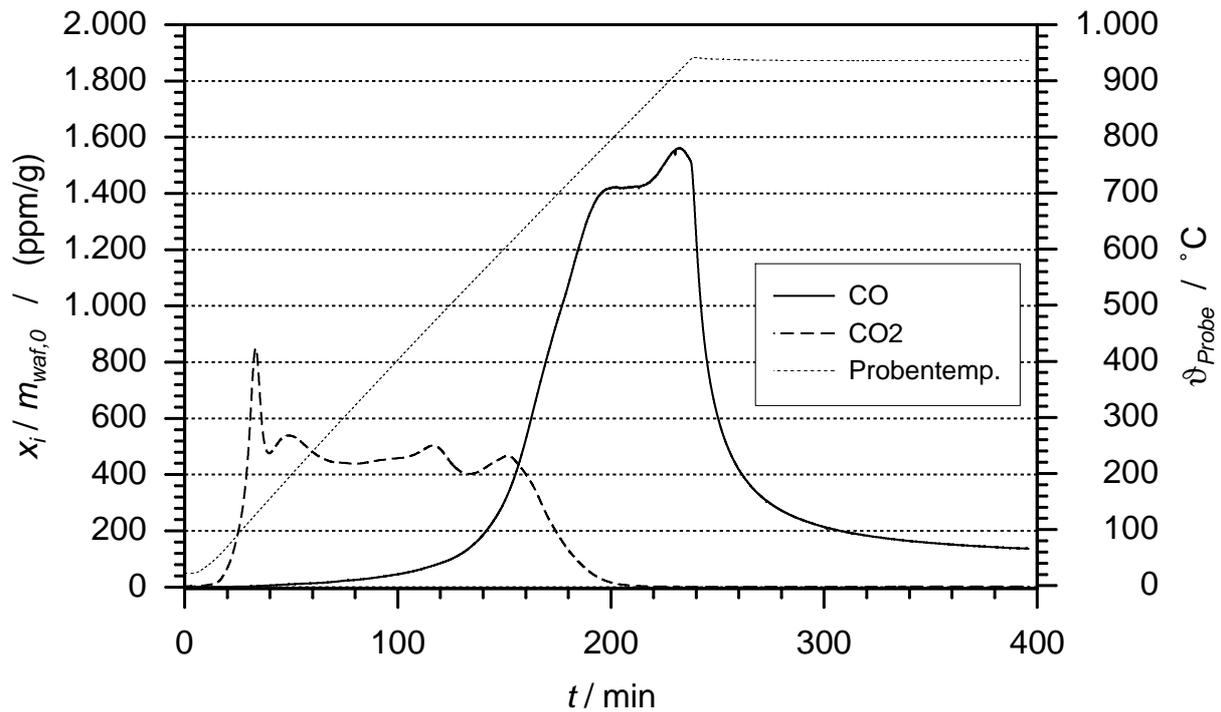


Abbildung 4.2: TPD-Spektrum der unbehandelten Feststoffprobe

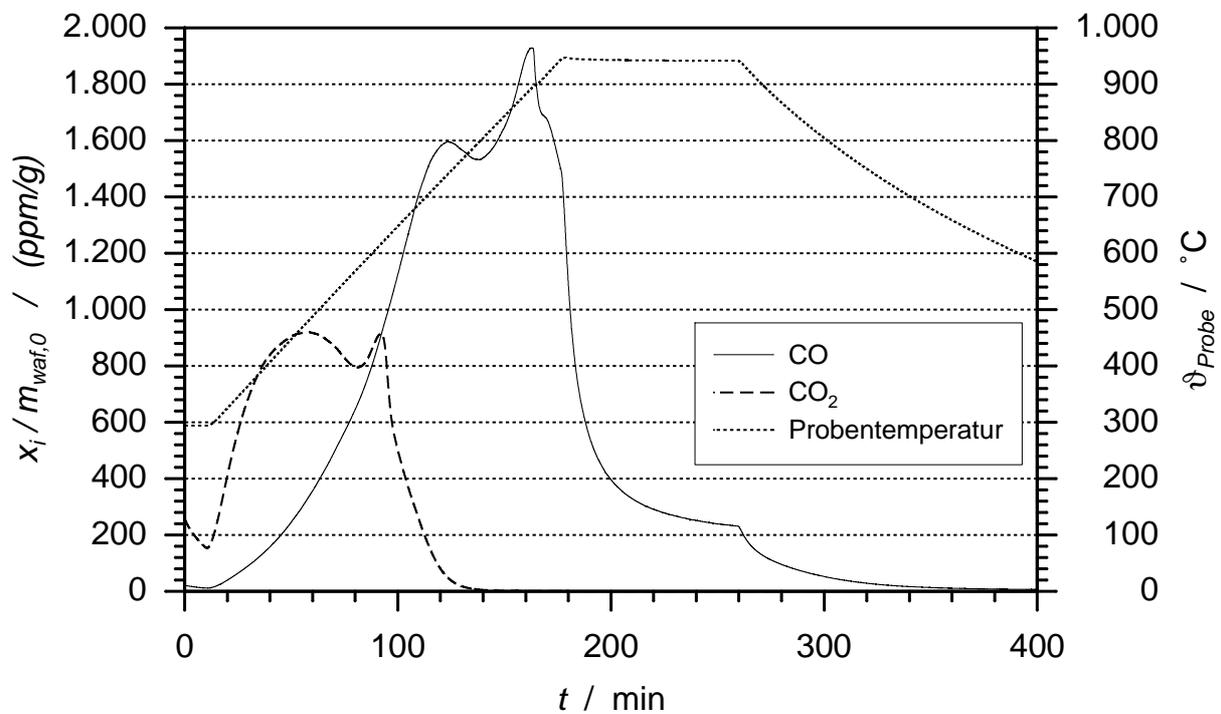


Abbildung 4.3: TPD-Spektrum der teiloxydierten Feststoffprobe

Die beiden verbliebenen CO₂-Peaks finden sich auch im Desorptionsspektrum der unbehandelten Probe, ihre Maxima liegen jedoch bei um ca. 10 K erhöhter Desorptionstemperatur. Die Form des CO₂-Desorptionsspektrums hat sich allerdings stark geändert. Waren die beiden genannten Peaks bei der unbehandelten Probe bezüglich Form bzw. Größe ähnlich, so dominiert der wesentlich breitere erste CO₂-Peak der teiloxidierten Probe deutlich. Daher ist es zulässig, bei der Bildung eines Reaktionsmechanismus für die Oxidation dieses Pyrolysats mit Sauerstoff näherungsweise von nur einem als CO₂ desorbierenden Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplex auszugehen.

Die beiden CO-Peaks sind für das teiloxidierte Pyrolysats um 50 bzw. 25 K zu geringerer Desorptionstemperatur verschoben und so etwas deutlicher zu erkennen. Eine sich kurz vor dem Erreichen der Maximaltemperatur abzeichnende Schulter im Desorptionsspektrum läßt vermuten, daß sich bei der Fortsetzung der Temperatursteigerung noch ein dritter Peak ausbilden würde. Trotzdem ist es auch hier angemessen, nicht zwischen energetisch verschiedenen Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexen, die als CO desorbieren, zu unterscheiden. Zum einen überlappen sich die Peaks sehr stark, und zum anderen können die Komplexe, die zu dem vermuteten dritten Peak gehören, als so stabil angesehen werden, daß sie keinen Einfluß auf die Oxidationskinetik unterhalb 400 °C ausüben.

Die Analyse der Methankonzentration während der TPD-Versuche ergibt für beide Versuche lediglich einen vernachlässigbaren Peak bei 750 bzw. 770 °C. Das Maximum liegt, bezogen auf die eingesetzte Probenmasse, in beiden Fällen bei 2 ppm/g oder $4,46 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{min})$.

Trotz des hohen Sauerstoffgehalts der Proben kann keine Bildung von Stickoxiden nachgewiesen werden. Die Meßwerte für NO und NO₂ bleiben während der gesamten TPD-Versuche konstant bei null. Lediglich die Werte für NO_x zeigen eine Reaktion auf die Anwesenheit von Sauerstoff, die Meßwerte liegen allerdings weit unter 1 ppm. Es kann also davon ausgegangen werden, daß während der Oxidationsversuche keine signifikante Bildung von Stickoxiden stattfindet.

4.3 Aufbau und Durchführung der Oxidationsversuche

Bei der Konstruktion der Versuchsanlage sowie der Wahl der Vorgehensweise während der Experimente muß den Anforderungen einer möglichst exakten Aufzeichnung des Oxidationsverlaufs und der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche Rechnung getragen werden.

Die Strömungsverhältnisse im Reaktor sollten denen eines idealen Strömungsrohres möglichst nahe kommen. Dabei ist eine hohe Strömungsgeschwindigkeit erforderlich

um ein der Pfropfenströmung ähnliches Geschwindigkeitsprofil zu erreichen, Toträume auszuschließen und Zirkulationsströmungen im Reaktor zu vermeiden. Eine hohe Gasgeschwindigkeit im Reaktor fördert auch die Verwirbelungsneigung des Gases und führt daher zu guter Durchmischung des zu analysierenden Gasgemisches und kurzen Ansprechzeiten der Gasanalytik bei Änderungen der Reaktionsbedingungen.

Dagegen kann eine zu hohe Gasgeschwindigkeit einen Austrag des sehr leichten Probenmaterials und eine mangelhafte Erwärmung des Reaktionsraumes zur Folge haben. Außerdem bedingt ein höherer Gasstrom eine geringere Konzentration der gebildeten Gase und damit Genauigkeitsprobleme für die Gasanalytik.

Von großer Bedeutung ist auch die Gestaltung des Probenbehälters und seiner Einbringung in den Reaktor. So ist darauf zu achten, daß neben der Aufnahme einer möglichst großen Probenmenge auch eine möglichst geringe Schüttungshöhe realisiert werden kann, um den Einfluß von Transportprozessen innerhalb der Schüttung sowie ein Aufstauen der durch die exotherme Reaktion entstehenden thermischen Energie auszuschließen. Daneben soll ein einwandfreies Wägesignal gewährleistet sein, während das Eindringen von Umgebungsluft in den Reaktor oder das Gasanalyzesystem absolut vermieden werden muß.

Da die chemische Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur abhängig ist, ist eine Temperaturmessung möglichst nah an der Probe durchzuführen, wobei darauf zu achten ist, daß keine Katalyse der Reaktion durch das verwendete Thermoelement stattfinden darf. Ebenso muß sich das Reaktorwand- und Probenbehältermaterial bezüglich der untersuchten Reaktion inert zeigen und darf bei Reaktionsbedingungen keine nachweisbare Sauerstoffdurchlässigkeit aufweisen. Dies ist in Vorversuchen unter Einsatz eines Massenspektrometers und bei einer Temperatur bis zu 1000 °C für Quarzglas nachgewiesen worden.

Darüber hinaus soll die Verschaltung der Versuchsanlage das Kalibrieren der Gasanalytik unmittelbar vor Beginn der Oxidation ermöglichen.

4.3.1 Aufbau der Versuchsanlage

In Abbildung ?? ist der Aufbau der Versuchsanlage für die Experimente zur Messung der Oxidationskinetik und der reaktiven inneren Oberfläche dargestellt.

Die Elemente zur Nachreinigung der Gase Argon und Helium sind bereits in Kapitel ?? aufgeführt. Alle Gase werden den Ringleitungen des Technikums über Entnahmestellendruckminderer der Fa. Dräger Tescom, Modell D 20940-S, entnommen. Die für die

Oxidationsversuche benötigten Gasmischungen werden mit Gasmischpumpen der Fa. Wösthoff, Modelle 2KM301/a-F-T, 5KA18/7a-F und 5KA27/7a-F, hergestellt.

Der Gasstrom durch den Reaktor wird über einen Gasmassenstromregler der Fa. Bronkhorst, Modell F-201C-FB, geregelt. Der benötigte Vordruck für dieses Gerät beträgt ca. 1,5 bar und wird mittels eines Nadelventils am Auslaß für die von den Gasmischpumpen geförderte, überschüssige Gasmenge eingestellt. Zur Kontrolle dieses Druckes dienen ein Drucksensor der Fa. HBM, Modell P4AK (0-10 bar), und ein Meßverstärker der Fa. HBM, Modell KWS 506 C. In der o.g. Ausgangsleitung ist zur Sichtkontrolle der Gasströmung ein mit einem Silikonöl der Fa. Wösthoff als Sperrflüssigkeit gefülltes Überströmgefäß aus Glas installiert.

Der Reaktor befindet sich in einem Rohrofen der Fa. Heraeus, Modell RO 4/50, dessen elektrische Heizung mittels eines Temperaturreglers der Fa. Eurotherm, Modell 815 P, geregelt wird. Der Innendurchmesser des 670 mm langen Ofenrohres beträgt 40 mm, die Maximaltemperatur des Ofens ist mit 1100 °C angegeben. Den für die Oxidationsversuche verwendeten Reaktor zeigt Abbildung ???. Als Material für die verwendeten Reaktorbauteile wird ausschließlich Quarzglas verwendet.

Das Gas tritt durch drei gleichmäßig am Umfang verteilte Öffnungen am unteren Ende des Reaktorinnenraumes in den Reaktor ein. An dieser Stelle beträgt der Innendurchmesser des Reaktors 34 mm. Um die Querschnittsfläche in der unteren Reaktorregion zu verringern, und damit die Strömungsgeschwindigkeit des Gases zu erhöhen, wird ein zylinderförmiger Einsatz mit einem äußeren Durchmesser von 28 mm von unten in den Reaktor eingeführt. Im oberen Drittel dieses Zylinders sind zur Störung der laminaren Strömung kleine, flachgedrückte Quarzglastropfen auf die Oberfläche aufgeschmolzen. Ein sich an den zylindrischen Einsatz anschließender Normkegelschliff der Größe NS 34 verschließt den Reaktor an seinem unteren Ende.

Oberhalb des zylindrischen Einsatzes befindet sich der Probenraum. Der Probentiegel besitzt einen Innendurchmesser von 24 mm und eine vom Tiegelboden aus gemessene Höhe von 5 mm. Er wird durch ein in seiner Mitte angeschmolzenes ca. 500 mm langes und 4 mm dickes Röhrchen gehalten. Das Röhrchen besitzt einen Innendurchmesser von 2 mm, so daß die Spitze eines NiCr-Ni-Thermoelements der Fa. Thermo Electric, Modell MTS-56100-K, in der Mitte der Schüttung positioniert werden kann, ohne in direkten Kontakt mit ihr zu gelangen.

Oberhalb des Probenraumes beträgt der Reaktorinnendurchmesser zunächst 13 mm. Oberhalb des Ofens ist der Reaktor zu einem annähernd kugelförmigen Sammelvolumen

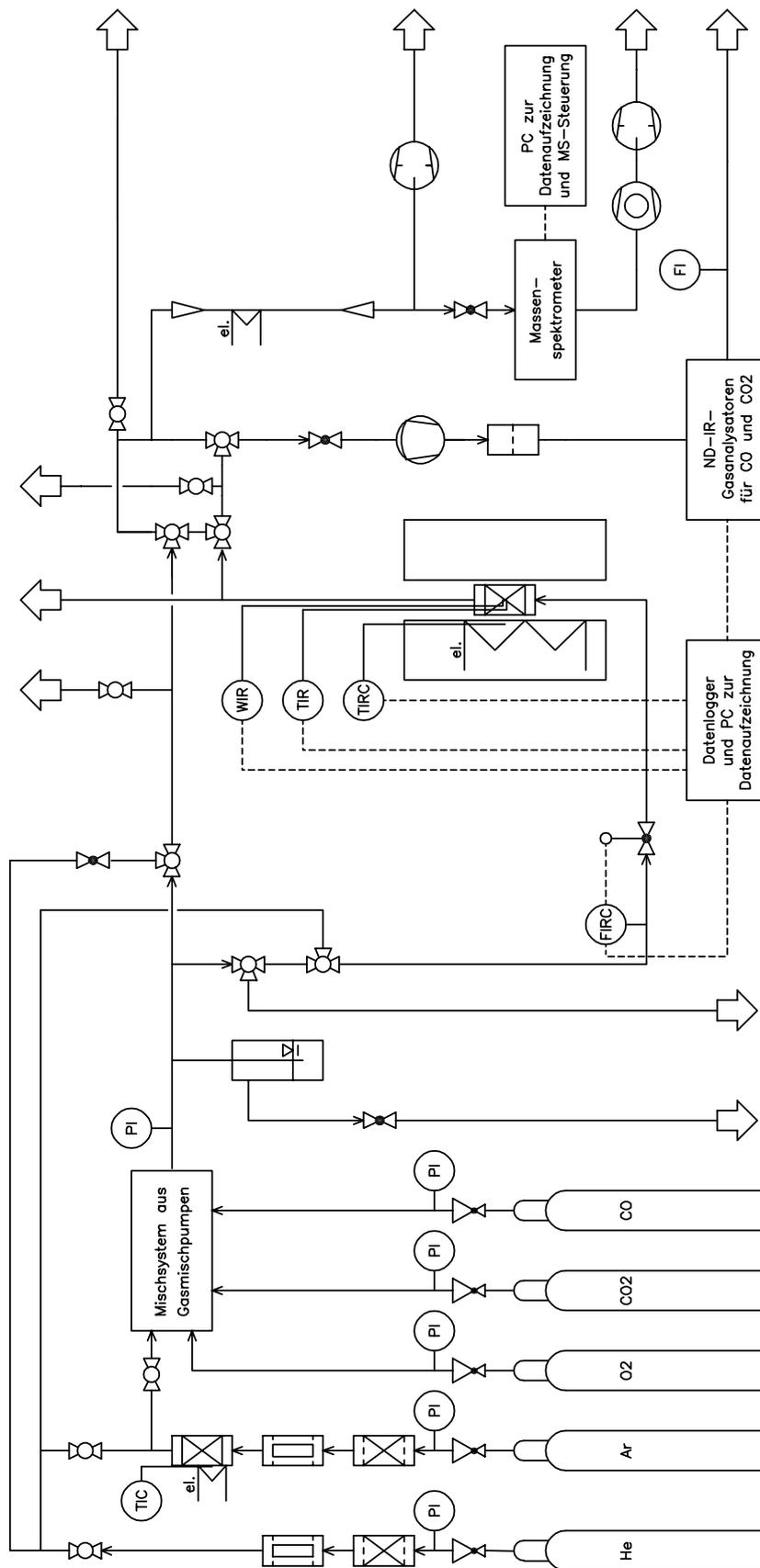


Abbildung 4.4: R&I-Fließbild der Versuchsanlage zur Bestimmung der Oxidationskinetik

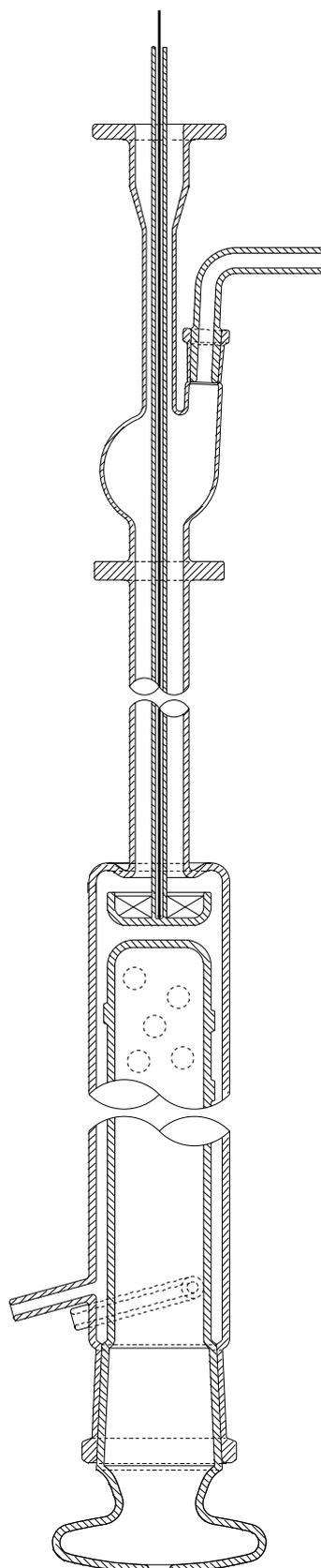


Abbildung 4.5: Quarzglasreaktor für die Bestimmung der Oxidationskinetik

mit einem lichten Durchmesser von 32 mm geweitet. An dieses Volumen ist als Reaktorhauptaussgang ein Normkegelschliff der Größe NS 7 angesetzt, an den die Leitung zu den Gasanalysegeräten angeschlossen ist. Den oberen Abschluß des Reaktors bildet eine 60 mm lange Zone mit einem auf 6 mm verengten Innendurchmesser und ein Flansch zur Abdichtung beim Übergang zum Wägegehäuse. Die Querschnittsverengung ist nötig um auch bei geringem Gasstrom zu gewährleisten, daß keine Umgebungsluft von oben in den Reaktor eindringen kann.

Zur Bestimmung des Oxidationsverlaufs ist neben einer Gasanalyse auch die Aufzeichnung der Probenmasse vorgesehen. Zu diesem Zweck wird der Probentiegel über zwei Aluminium-Zwischenstücke, die ein freies Hängen des Tiegels ermöglichen, in die Unterflurwägeeinrichtung einer Semimikrowaage der Fa. Sartorius, Modell BP 210 D, eingehängt. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Führung der Ausgleichsleitungen des sich im Aufhängestab des Tiegels befindenden Thermoelements, die den Wägevorgang nicht beeinflussen dürfen. Sie werden über lose eingehängte u-förmig gebogene Ausgleichsstücke mit dem wandfesten System verbunden. Die Wägedaten werden über eine RS 232-Datenschnittstelle direkt an einen PC zur Aufzeichnung übertragen.

Zur quantitativen Analyse der Gaszusammensetzung wird ein Teil des Gasstroms durch eine Membranpumpe der Fa. KNF Neuberger, Modell N86 KN.18, über den Hauptaussgang aus dem Reaktor abgezogen. Dieser Volumenstrom wird am Ausgang der Gasanalysegeräte mittels eines Seifenblasenanemometers und einer Stoppuhr gemessen und über ein der Pumpe vorgeschaltetes Feindosierventil der Fa. Whitey, Modell B-21RS-4, geregelt. Der Gasstrom passiert zunächst den internen Glasfaser-Rundfilter eines CO-ND-IR-Analysators der Fa. Maihak, Modell UNOR 6 N mit einem Meßbereichsendwert von 3000 ppm, und nach der CO-Analyse einen CO₂-ND-IR-Analysator der Fa. Leybold, Modell BINOS 1.2 mit einem Meßbereichsendwert vom 5000 ppm.

Während einiger Versuche wird ein zusätzlicher, kleiner Teilstrom über eine 1000 mm lange, beheizbare Edelstahlkapillare, mit einem Innendurchmesser von 0,15 mm, durch eine Drehschiebervakuumpumpe der Fa. Pfeiffer, Modell DUO 1,5 A, aus der Hauptaussgangsleitung des Reaktors abgezogen. Über ein ebenfalls beheizbares Gaseinlaßventil der Fa. Balzers, Modell GEV 010, und eine Edelstahlfritte, mit einem Leitwert für Luft von $1,26 \cdot 10^{-3}$ l/s, erreicht ein noch kleinerer Teilstrom den Rezipienten eines Quadrupolmassenspektrometers der Fa. Balzers, Modell QMG 420, mit einem Stabsystem QMA 410. Der Rezipient wird während der Messungen durch einen aus einer Drehschieber- und einer Turbomolekularpumpe aufgebauten Pumpstand der Fa. Pfeiffer, Modell TSU 332, auf einen Druck von ca. 10^{-6} mbar evakuiert. Die Aufzeichnung der Daten und die Steuerung des Massenspektrometers erfolgt durch einen separaten PC.

Des Weiteren sieht der Versuchsaufbau einige Bypass- und Spülleitungen, z. B. für die Kalibrierung der Gasanalysegeräte während der Vorbehandlung der Feststoffprobe, vor. Diese nicht näher beschriebenen Leitungen bestehen aus 1/8" und 6 mm Kupferrohr, am Reaktorausgang wird ein 1/8"-Edelstahlrohr verwendet, im Bereich der Gasmischpumpen kommen auch PVC- und Silikon-Schläuche zum Einsatz. Zur Verbindung der Rohrleitungen und Armaturen werden ausschließlich Verschraubungselemente der Fa. Swagelok verwendet. Die eingebauten Hähne und Ventile sind Produkte der Fa. Whitey.

4.3.2 Durchführung der Oxidationsversuche

Zunächst wird die Pyrolysatprobe auf 0,01 mg genau in den Probeniegel eingewogen, der Probenhalter in den Reaktor eingeführt und an die Unterflurwägeeinrichtung der Semimikrowaage gehängt. Beim Verbinden der Anschlußleitungen des Probenthermoelements mit den Ausgleichsleitungen zur Meß- und Aufzeichnungseinheit ist darauf zu achten, daß der Probenhalter frei und zentriert im Reaktor hängt. Ist dies geschehen, wird der Reaktor durch den zylindrischen Einsatz, siehe Abbildung ??, am unteren Ende verschlossen und die in Kapitel ?? beschriebene Vorbehandlung der Probe wird durchgeführt.

Die Ausgangssignale der eingesetzten Gasanalysatoren für CO und CO₂ werden vor Beginn der Versuchsreihe linearisiert und vor jedem Versuch einer Zwei-Punkt-Kalibrierung (Justierung des Nullpunkts und des Meßbereichsendwerts) unterzogen. Die dabei verwendeten Gasgemische werden durch Gasmischpumpen hergestellt. Ebenfalls vor jedem Versuch wird der zur Gasanalyse abgezogene Gasstrom auf 227 ml/min (mit einer Toleranz von $\pm 0,5$ ml/min) eingestellt.

Nach Abschluß der Vorbehandlung wird der Oxidationsversuch durch Umschalten auf sauerstoffhaltige Atmosphäre gestartet. Da die Probenmasse zunächst aufgrund der Adsorption von Sauerstoff ansteigt, wird die maximale angezeigte Masse als Bezugs- masse gewählt und dort der Abbrand gleich null gesetzt. Dieses Vorgehen hat sich als zweckmäßig erwiesen, da die Wahl einer zu einem früheren Zeitpunkt gemessenen Bezugs- masse in der Startphase des Versuchs negative Abbrandwerte zur Folge hätte. Darüber hinaus ist zu beachten, daß bei der Bestimmung des Abbrandes im weiteren Verlauf der Oxidationsversuche die Proben stets mit adsorbiertem Sauerstoff beladen sind.

Nach anfänglicher Temperatursteigerung wird die Proben- temperatur durch manuelle Regelung auf $\pm 0,5$ K konstant gehalten. Eine genauere Regelung der Proben- temperatur ist mit dem verwendeten Temperaturregler nicht möglich. Der Oxidations- verlauf kann am PC für die Datenaufzeichnung anhand der Meßwerte der Gasanalysatoren und der Waage kontinuierlich verfolgt werden, so daß die Messung der reaktiven inneren Oberfläche gezielt bei den Abbrandstufen 9,7 %, 28,1 %, 46,5 %, 64,9 % und 83,4 % eingeleitet werden

kann.

4.3.3 Bestimmung der reaktiven inneren Oberfläche

Die Messung der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche (RSA) erfolgt während der Oxidationsversuche durch Umschalten des oxidierenden Gasstroms auf einen gleich großen Argonstrom und die Aufzeichnung des abklingenden CO- und CO₂-Stoffmengenanteils, siehe Kapitel ???. Da diese Stoffmengenanteile auch nach mehrstündigem Spülen mit Argon nicht ganz den Nullpunkt erreichen, wird die Aufzeichnung nach einer bestimmten Zeit abgebrochen. Die Abbruchzeit bei einem Gasstrom von 648 ml/min beträgt 40 min, bei 456 ml/min 45 min und bei 360 ml/min 50 min.

Ein solches Abbruchkriterium ist sinnvoll, da einerseits mit zunehmender Spüldauer mehr und mehr stabile Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe desorbieren, die für die Reaktionsgeschwindigkeit eine untergeordnete Rolle spielen, vgl. Kapitel ???. Die Wahl des Abbruchzeitpunktes ist willkürlich und wird in Kapitel ??? zur Diskussion gestellt.

Da die RSA aus der Differenz der Integrale einer während des Oxidationsversuchs gemessenen Abklingkurve und einer Abklingkurve für den Reaktor ohne Kohlenstoffprobe berechnet wird, ist die Bestimmung dieses Bezugs- oder Leerversuchsintegrals von großer Bedeutung. Dazu wird eine Quarzglasschüttung in den Reaktor eingesetzt und dieser auf 348 °C temperiert. Für einen Argonstrom von 648 ml/min werden Abklingkurven bei 13 verschiedenen CO- und CO₂-Konzentrationsstufen aufgenommen, für die anderen Gasströme bei mindestens 19 verschiedenen Konzentrationsstufen. Die über dem jeweils anfänglichen Stoffmengenanteil aufgetragenen Integrale der Abklingkurven ergeben deutliche Ursprungsgeraden, siehe Abbildung ???.

Die Bestimmung der Bezugsintegrale für die Abklingkurven während der Messungen erfolgt folgendermaßen: Zunächst wird der Anfangsstoffmengenanteil für die jeweilige Abklingkurve als arithmetischer Mittelwert des entsprechenden Gas-Stoffmengenanteils zwischen dem Umschaltpunkt und dem ersten deutlichen Abfall des Stoffmengenanteils ermittelt. Dies ist nötig, da die Gaskonzentration während der Oxidationsversuche in diesem Zeitintervall i. a. nicht konstant ist und die Integration der Abklingkurven am signifikantesten Punkt der Messung, dem Umschaltpunkt, beginnt. Der Zeitpunkt des ersten deutlichen Abfalls des Stoffmengenanteils ist wesentlich schwieriger und weniger genau zu bestimmen als der Umschaltpunkt, obwohl Messungen zeigen, daß das Zeitintervall zwischen den beiden Punkten bei gleichen Gasströmen konstant ist. Ist der Anfangsstoffmengenanteil bestimmt, so wird der Wert des Bezugsintegrals mittels der aus den o. a. Leerversuchen ermittelten Ursprungsgeraden berechnet.

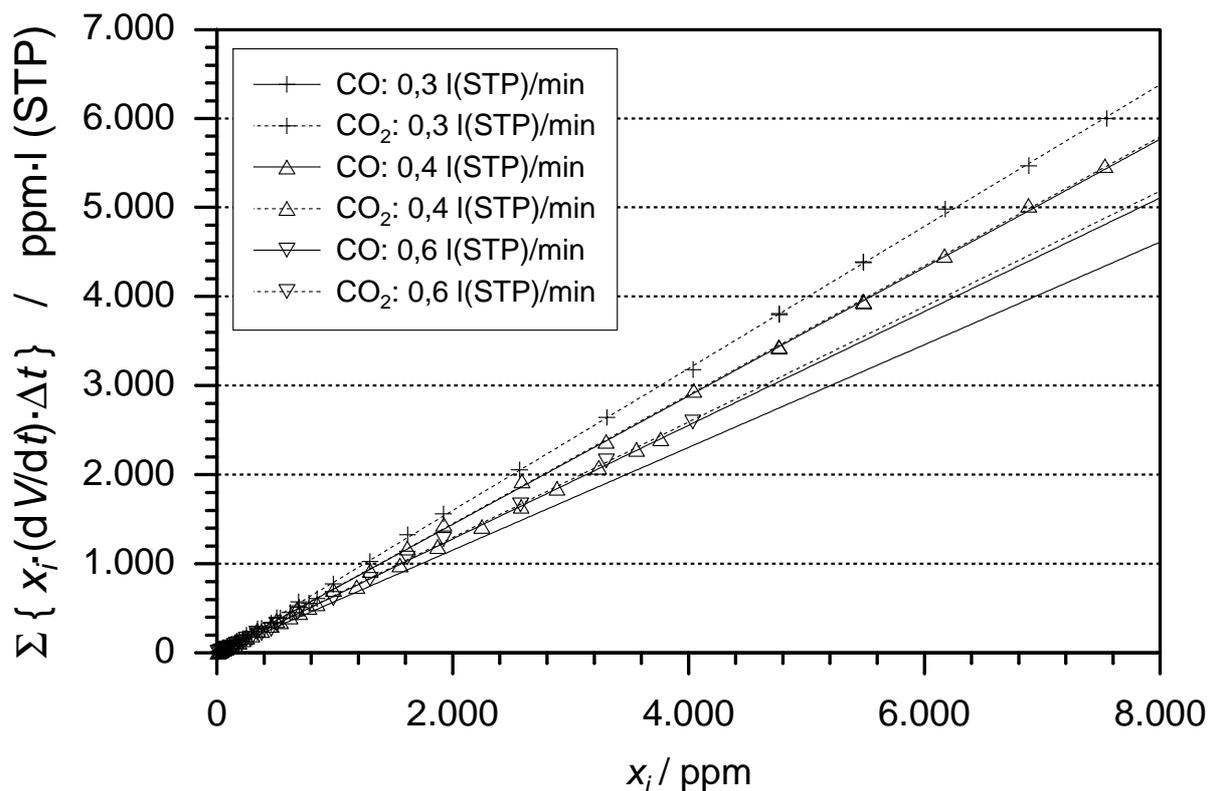


Abbildung 4.6: Bestimmung der Bezugsintegrale aus den Ergebnissen der Leerversuche

Um aus der Differenz der o.g. Integrale die RSA zu bestimmen, wird anhand des Gasstroms die Stoffmengen­differenz des desorbierten CO bzw. CO₂ berechnet. Die Umrechnung in eine Flächeneinheit erfolgt nach Laine et al. [?] unter der Annahme, daß ein Kohlenstoffoberflächenatom eine Fläche von 0,083 nm² belegt. Abbildung ?? zeigt exemplarisch eine während eines Oxidationsversuchs gemessene Abklingkurve und die dazugehörige Abklingkurve eines Leerversuchs.

4.4 Ergebnisse der Oxidationsversuche

4.4.1 Bewertung der Bildung von Wasser und der Emission von Stickstoff

Wie die Elementaranalysen der eingesetzten und der teiloxidierten Proben zeigen, enthält das Pyrolysat aus Mais einen sich über den Verlauf der Oxidation verändernden Anteil an Wasserstoff und Stickstoff, vgl. Tabelle ?. Es ist davon auszugehen, daß der in der Probe enthaltene Wasserstoff in Wasser umgewandelt wird, während der enthaltene Stickstoff als molekularer Stickstoff emittiert. Die Bildung von Stickoxiden kann aufgrund der Ergebnisse der TPD-Versuche, vgl. Kapitel ?, und die Emission der Pyrolyseprodukte NH₃ und HCN aufgrund der Probenvorbehandlung vernachlässigt werden.

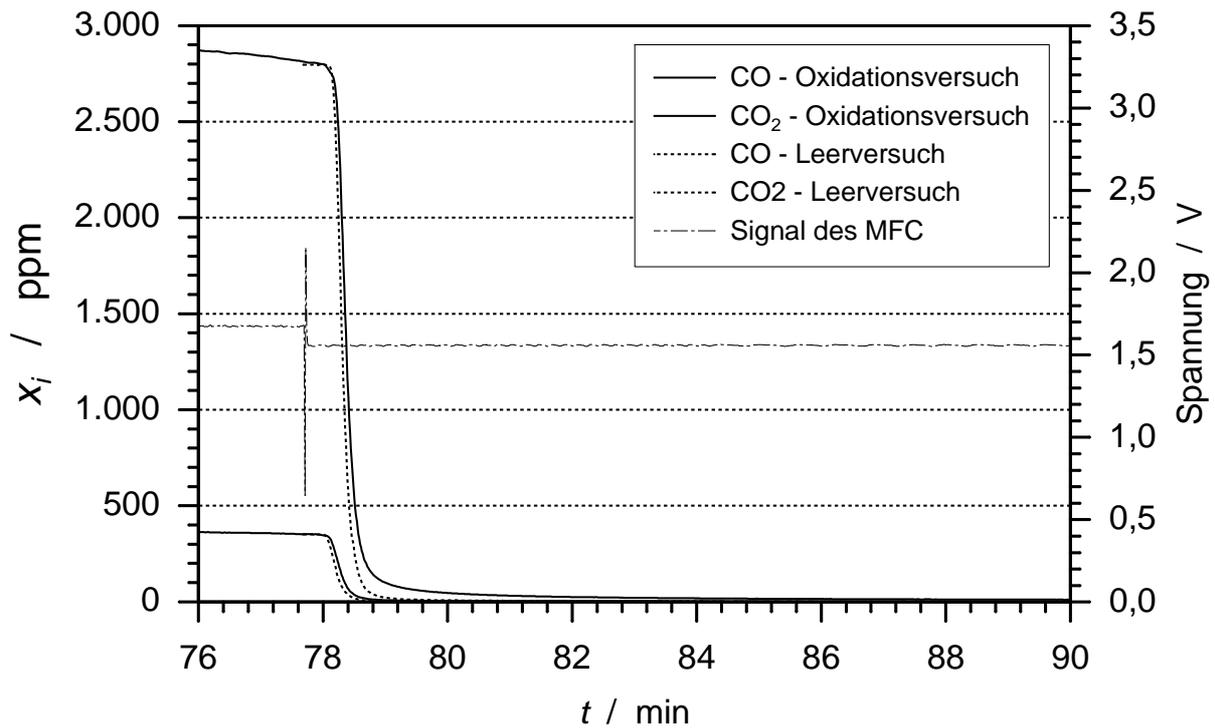


Abbildung 4.7: Verwendetes Meßprinzip für die Bestimmung der RSA

Abbildung ?? zeigt die Aufzeichnungen der Meßwerte des Massenspektrometers während eines Vorversuchs bei einer festen Ofentemperatur von 340°C und einem O_2 -Stoffmengenanteil von 10%. Zu beachten ist, daß die Meßwerte noch nicht basislinienbereinigt sind, d.h. der Konzentrations-Nullpunkt ist nicht korrigiert, da sich so die einzelnen Stoffmengenverläufe im Diagramm besser verfolgen lassen. Da CO wie auch N_2 eine Molmasse von ca. 28 g/mol aufweisen, können beide Stoffmengenanteile nicht direkt aus ihrem massenspektrometrischen Hauptpeak berechnet werden, zumal auch CO_2 hier einen Nebenpeak besitzt. Dadurch ist das starke Rauschen im CO- und N_2 -Signal des Massenspektrometers zu erklären, das üblicherweise eine Nachweisgrenze von einem ppm erreicht. Das gleiche Problem tritt bei Wasser auf, da das Trägergas Argon einen Nebenpeak bei 18 g/mol bildet.

Offensichtlich ist jedoch, daß sowohl die Bildung von Wasser, wie auch die Emission von Stickstoff, in einer Größenordnung liegen, die eine quantitative Kinetik-Auswertung mit den vorhandenen technischen Mitteln unmöglich macht. Im Falle der Stickstoffemission kann das Absinken des Wertes nicht eindeutig von einer Basisliniendrift unterschieden werden und auch der Einfluß der Bildung von Wasser auf die Massenänderung der Probe wird die Ergebnisse für die Umsatzberechnungen für Kohlenstoff nicht nennenswert beeinflussen. Daher wird im folgenden lediglich der Stoffmengenanteil von CO und CO_2

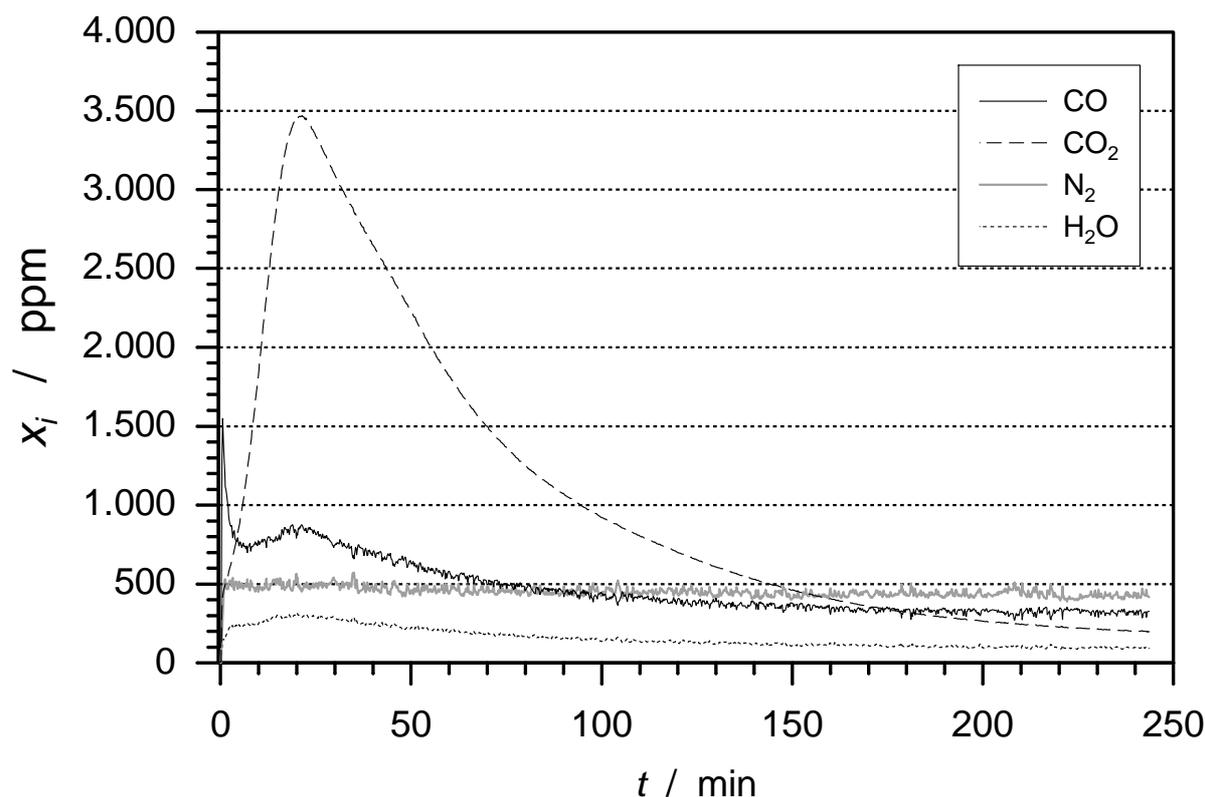


Abbildung 4.8: Massenspektrometrische Gasanalyse eines Testversuchs mit einem Sauerstoff-Stoffmengenanteil von $x_{O_2} = 0,1$ bei einer festen Ofentemperatur von 340°C

gemessen und ausgewertet.

4.4.2 Reproduzierbarkeit und Vergleich der simultan gemessenen Werte für die Feststoffmasse und die Gaskonzentration

Um die Plausibilität der gemessenen Daten zu überprüfen, wird zunächst die Reproduzierbarkeit des gemessenen Reaktionsstroms bzw. der Konzentration der gebildeten Gase kontrolliert. Die Abbildungen ?? und ?? zeigen den Stoffmengenanteil des während des Oxidationsversuchs gebildeten CO und CO₂ über der Zeit von zwei Experimenten mit nahezu identischer Probenmasse (Anfangsdifferenz 0,5 %) bei gleichem Gasstrom (15 % O₂, 456 ml (STP)/min) und einer Proben­temperatur von $352 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Auffällig ist vor allem die starke Temperaturabhängigkeit der Gasbildung. So bedingt der Temperaturunterschied von 1 K zum Zeitpunkt des Maximums eine Differenz von etwa 7 % der Bildungsgeschwindigkeit von CO und CO₂. Aus den Werten für die Gaskonzentration an den Stellen, an denen die Proben­temperatur in beiden Versuchen nahezu gleich ist, kann gefolgert werden, dass die Übereinstimmung der Meßwerte bis zu einer Oxidationszeit von 50 min, der Abbrand beträgt zu diesem Zeitpunkt etwa 54 %,

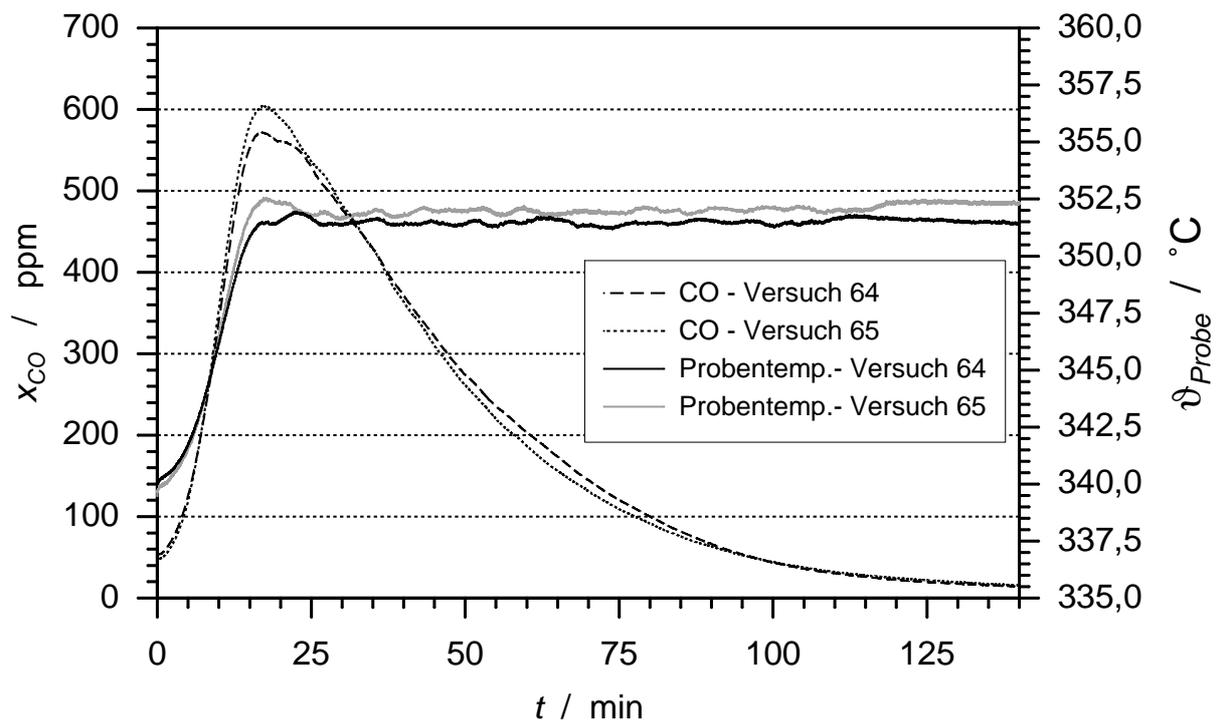


Abbildung 4.9: Kontrolldiagramm - Gemessene CO-Konzentration am Reaktorausgang während zweier Oxidationsversuche mit annähernd gleichen Reaktionsbedingungen

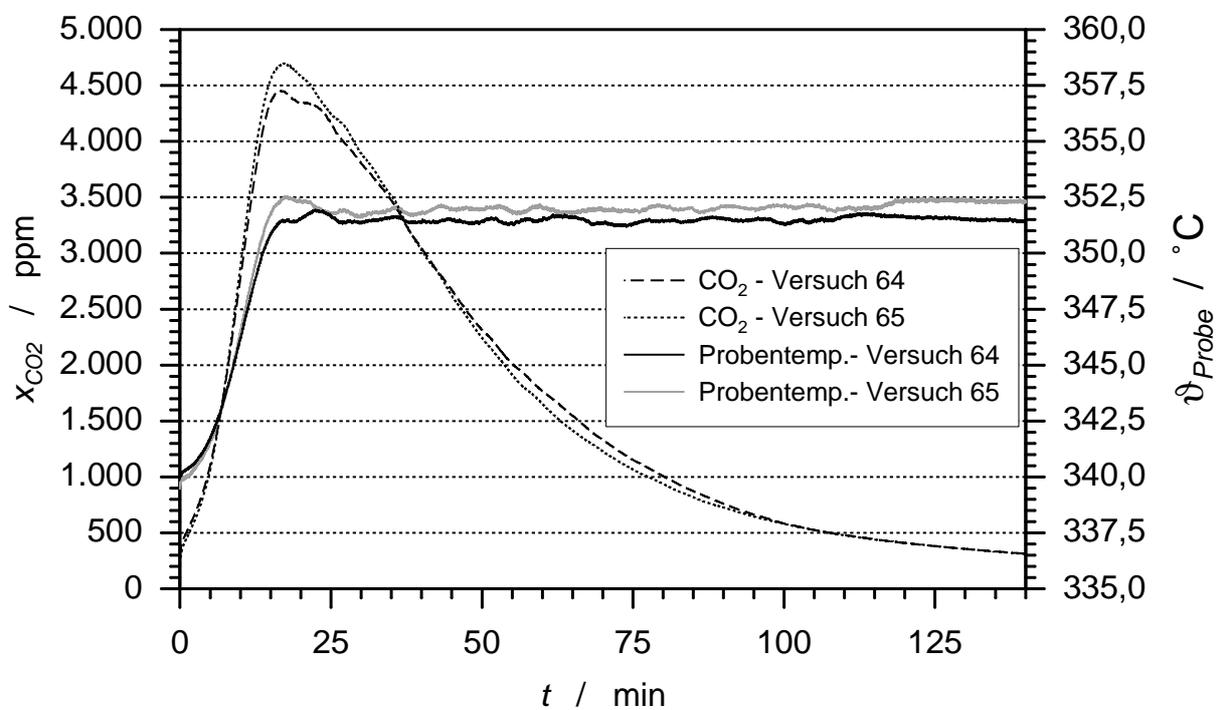


Abbildung 4.10: Kontrolldiagramm - Gemessene CO_2 -Konzentration am Reaktorausgang während zweier Oxidationsversuche mit annähernd gleichen Reaktionsbedingungen

innerhalb eines Bereichs von $\pm 2\%$ liegt. Für ein derart heterogenes Ausgangsmaterial wie das Pyrolysat kompletter Maispflanzen ist ein solcher Wert sehr zufriedenstellend. Diese aus den Abbildungen ?? und ?? ermittelte Folgerung wird auch durch den Vergleich von Meßwerten untermauert, die an weiteren Stellen der Versuchsreihe in verschiedenen Experimenten bei gleichen Bedingungen gemessen werden.

Im weiteren Verlauf der Oxidation, also oberhalb eines Abbrandes von 54 %, steigt die Differenz der Meßwerte für die Bildungsgeschwindigkeit von CO und CO₂ auf bis zu 20 %. Dieser Effekt tritt auch während der Betrachtungen in den folgenden Kapiteln deutlich zutage und erschwert eine Auswertung der Meßergebnisse in diesem Bereich stark.

Eine weitere Erkenntnis aus den Auftragungen in den Abbildungen ?? und ?? ist, daß die Verlaufskurve eines Oxidationsversuchs einen deutlichen Peak aufweist, der bei konstanter Temperatur glatt und ohne Schulter verläuft. Alle Abweichungen von dieser Form sind auf Temperaturschwankungen zurückzuführen. Diese Schwankungen sind aufgrund der Schwierigkeiten bei der Temperaturregelung (sehr träges System; der Regler kann nur auf ganzzahlige °C-Werte eingestellt werden) unvermeidbar.

Zur Plausibilitätsbetrachtung der Meßwerte gehört die Anwendung der Kontrollgleichung ?? bzw. ?? auf die gemessenen Versuchsdaten. Dies kann zum einen darin bestehen, daß zu jeder Zeit die Summe der gemessenen Bildungsgeschwindigkeit von CO und CO₂ der negativen Steigung des Massensignals entsprechen muß. In diesem Fall wird die Annahme gemacht, daß der Massenverlust der Probe während der Oxidation allein aus dem Kohlenstoffverbrauch resultiert. Zum anderen muß die aus den Zeit-Integralen der gemessenen CO- und CO₂-Konzentration errechnete verbrauchte Kohlenstoffmasse der gemessenen Massendifferenz zwischen Versuchsbeginn und dem Auswerteende (83,4 % Abbrand), korrigiert durch die Ergebnisse der Elementaranalyse, entsprechen.

Abbildung ?? zeigt den Verlauf des aus dem Massensignal und der Gasanalyse berechneten Kohlenstoffumsatzes über der Zeit für den o.g. Oxidationsversuch Nr. 65. Die Auftragung zeigt im vorderen Versuchsteil geringfügig höhere Werte für den Kohlenstoffumsatz, der aus der Gaskonzentration gemessen wird. Die Ursache dafür liegt in der begrenzten Aussagekraft des Summenparameters Probenmasse. Bei der Messung des Massenverlustes überlagern sich mehrere Effekte, so daß z. B. der Massenverlust durch den Umsatz von Kohlenstoff einer Massenzunahme durch Sorptionseffekte entgegensteht. Zu Beginn jedes Oxidationsversuchs sorgt somit die Adsorption von Sauerstoff an der Probe für die beobachtete Differenz zwischen den beiden unterschiedlich berechneten Kohlenstoffumsätzen. Für die Gegenüberstellung der auf die zwei o.g. Arten ermittelten verbrauchten Kohlenstoffmasse, werden alle Versuche herangezogen, in denen

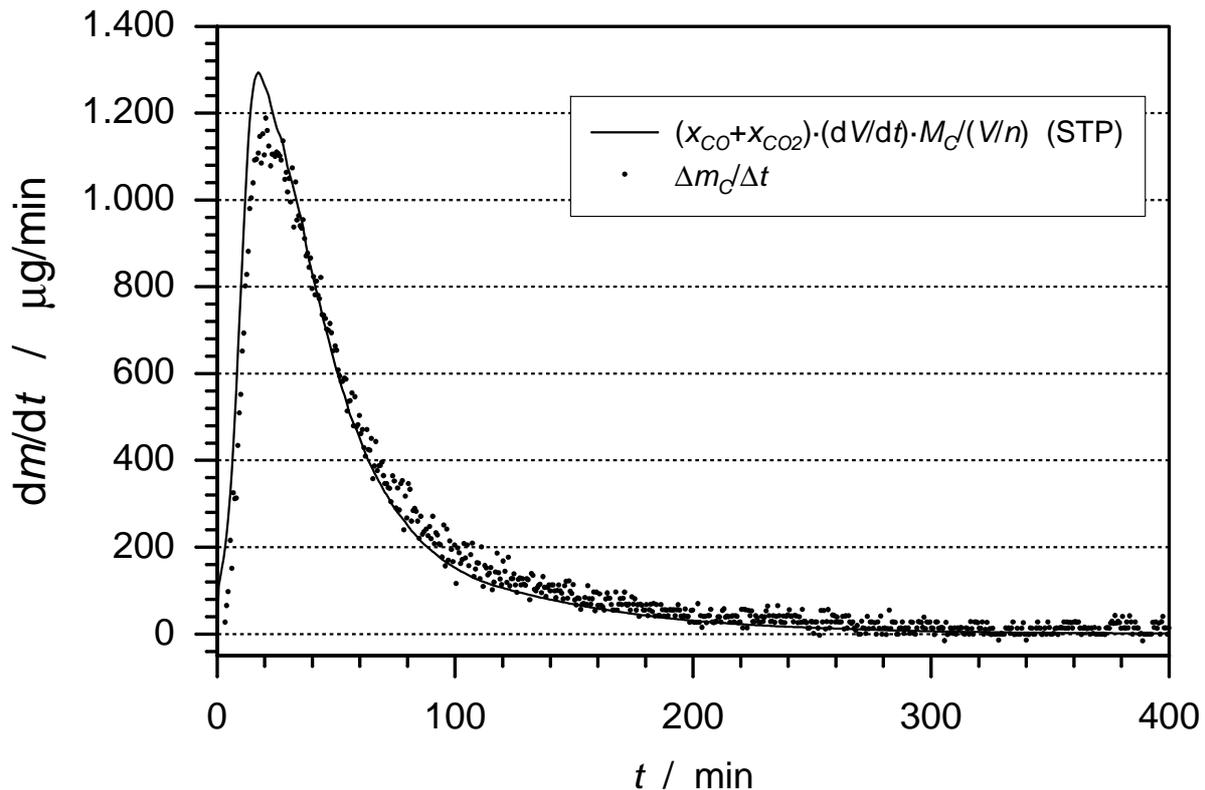


Abbildung 4.11: Kontrolldiagramm - Massenänderung aus Waagensignal und aus Gasanalyse berechnet

keine Zugabe von CO oder CO₂ zum Reaktionsgas erfolgt. Die maximale Differenz der auf diese beiden Arten ermittelten verbrauchten Kohlenstoffmasse liegt unterhalb von 5 %.

In Anbetracht der zum Teil langen Versuchszeiten (bis zu 12 Stunden) und der damit verbundenen Drift der empfindlichen Semimikrowaage durch Erschütterungen, Temperatur- und Raumklimaänderungen sowie der Schwierigkeiten bei der Differentiation des Waagensignals, können die Ergebnisse der beiden Kontrollkriterien positiv bewertet werden. Der Fehler, der durch die Probleme bei der Wägung für die Versuchsauswertung in den folgenden Kapiteln entsteht, ist vernachlässigbar, da das Waagensignal lediglich für die Bestimmung des Abbrandes verwendet wird und diese Probleme erst nach längerer Versuchsdauer signifikant werden. Mit zunehmender Versuchsdauer werden jedoch auch die Änderungen des Reaktionsstroms und die Reproduzierbarkeit geringer, so daß sich die Wägeprobleme nicht auf die Aussagefähigkeit der Meßergebnisse auswirken.

4.4.3 Spezifische reaktive innere Oberfläche (RSA)

Zunächst soll der Einfluß der Proben­temperatur auf die Meß­er­geb­nisse der RSA be­trach­tet werden. Die Abbildungen ?? und ?? zeigen die aus der abklingenden CO- und

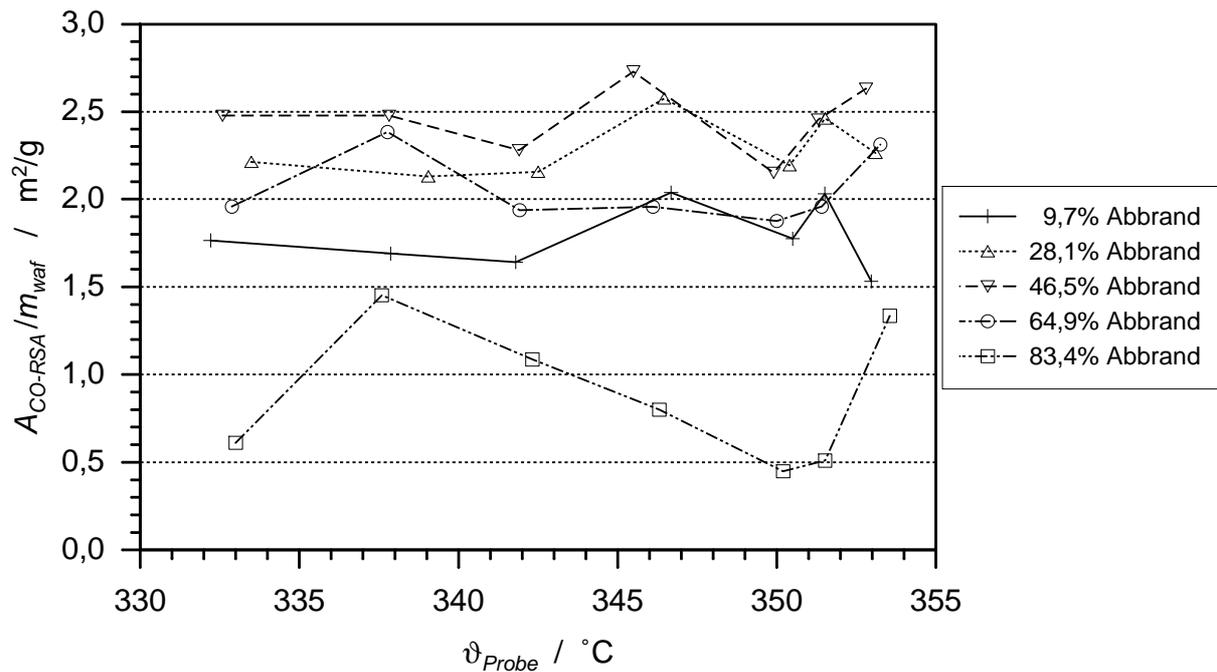


Abbildung 4.12: CO-RSA mit Bezug auf die momentane wasser- und aschefreie Masse bei Variation der Temperatur

CO₂-Konzentration berechneten Werte für die spezifische reaktive innere Oberfläche (CO- und CO₂-RSA), die auf die momentane wasser- und aschefreie Probenmasse bezogen ist, über der Proben temperatur.

Für die einzelnen Abbrandstufen zeigen die Abbildungen ?? und ?? unterschiedliche Werte für die RSA. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit läßt sich jedoch aus diesen Diagrammen kein eindeutiger Trend ableiten. Es kann also davon ausgegangen werden, daß im betrachteten Temperaturintervall bei gleichem Abbrand keine Abhängigkeit der RSA von der Temperatur besteht.

Eine deutliche Abhängigkeit der RSA von der Sauerstoffkonzentration zeigen die Abbildungen ?? und ?. Für die einzelnen Abbrandstufen lassen sich die Meßwerte durch eine Funktion vom Langmuir-Hinshelwood-Typ gut darstellen, die Werte für die Konstanten K_1 und K_2 sind in Tabelle ?? verzeichnet:

$$A_{RSA} = \frac{K_1 \cdot x_{O_2}}{K_2 + x_{O_2}} \quad (4.3)$$

In Abbildung ?? sind die gemessenen Werte für die aus der abklingenden CO₂-Konzentration berechneten RSA bei der Variation der CO-Konzentration aufgetragen. Ähnlich den Resultaten der Temperaturvariation, sind auch hier deutlich unterschiedliche Werte für die verschiedenen Abbrandstufen zu erkennen, ein eindeutiger Einfluß der CO-Konzentration auf den Wert der CO₂-RSA zeigt sich nicht. Der Streubereich,

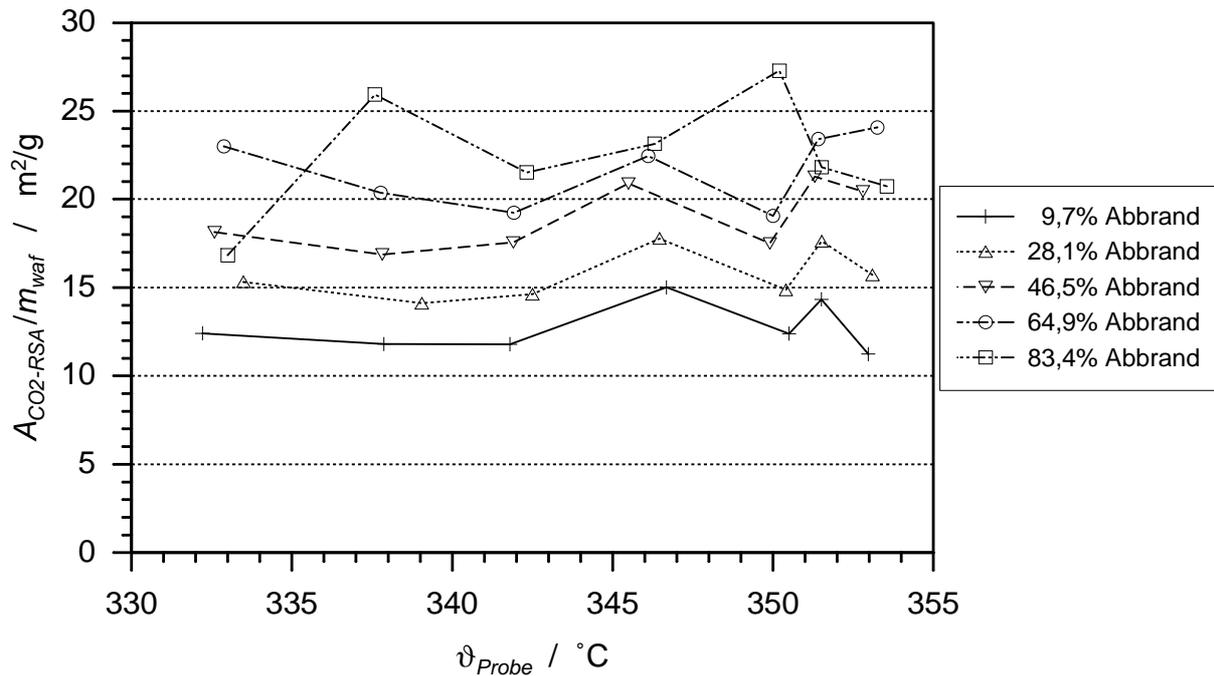


Abbildung 4.13: CO₂-RSA mit Bezug auf die momentane wasser- und aschefreie Masse bei Variation der Temperatur

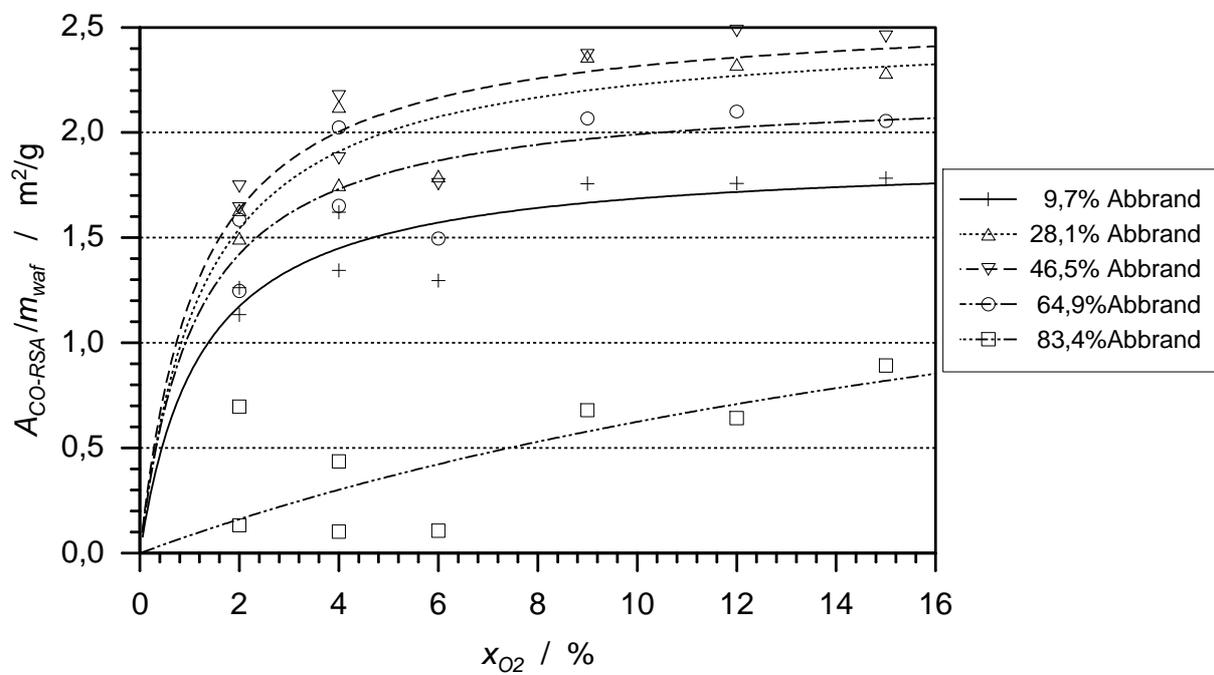


Abbildung 4.14: CO-RSA mit Bezug auf die momentane wasser- und aschefreie Masse bei Variation der Sauerstoffkonzentration

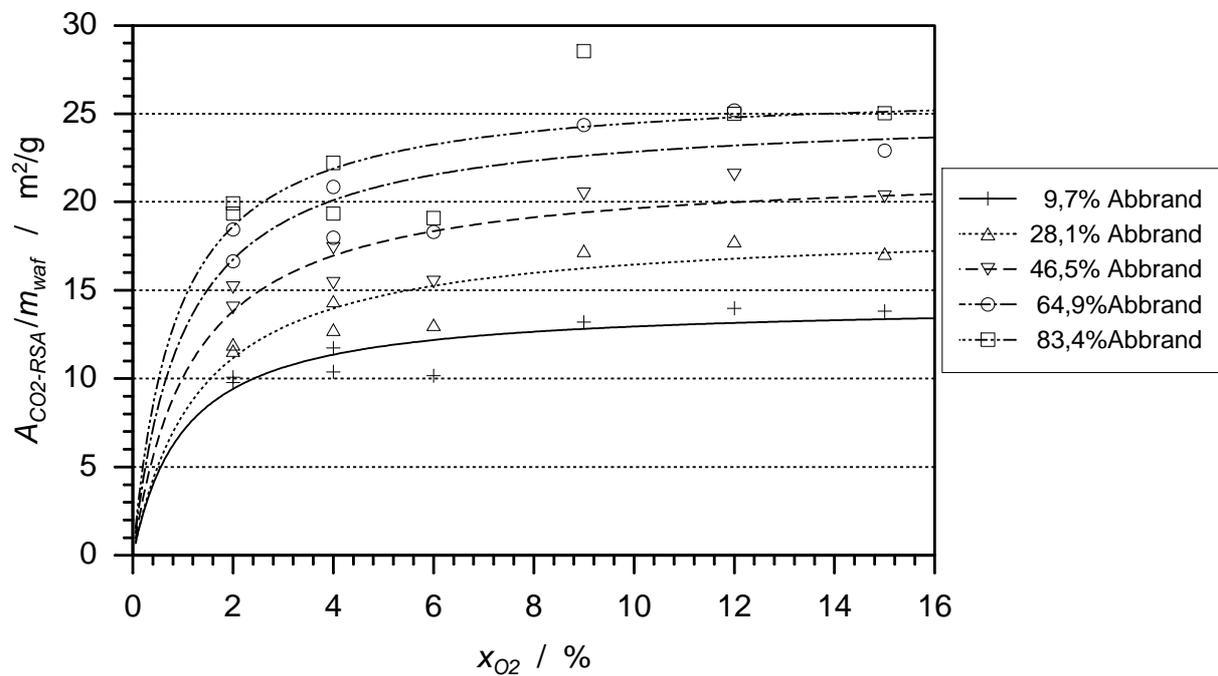


Abbildung 4.15: CO_2 -RSA mit Bezug auf die momentane wasser- und aschefreie Masse bei Variation der Sauerstoffkonzentration

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Korrelation der Abhängigkeit der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche vom Stoffmengenanteil des Sauerstoffs gemäß Gleichung ??

Abbrand	$A_{CO-RSA,waf}(x_{O_2})$			$A_{CO_2-RSA,waf}(x_{O_2})$		
	$K_1 / (m^2/g)$	$K_2 / 10^{-2}$	Korr.koeff.	$K_1 / (m^2/g)$	$K_2 / 10^{-2}$	Korr.koeff.
9,7 %	1,892	1,225	0,863	14,29	1,032	0,871
28,1 %	2,507	1,252	0,887	18,66	1,342	0,925
46,5 %	2,585	1,163	0,865	21,94	1,177	0,887
64,9 %	2,211	1,112	0,773	25,12	1,002	0,832
86,1 %	2,188	25,05	0,792	26,54	0,851	0,728

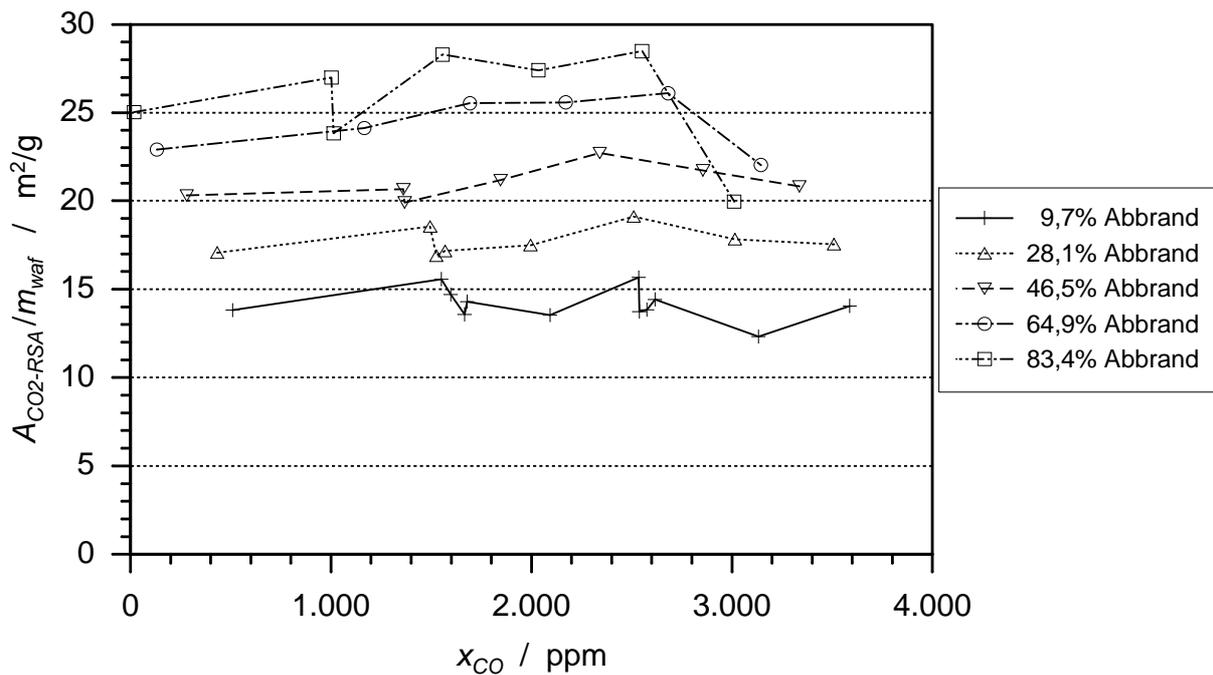


Abbildung 4.16: CO_2 -RSA mit Bezug auf die momentane wasser- und aschefreie Masse bei Variation der Kohlenmonoxidkonzentration

der Werte für die CO_2 -RSA bei Variation der CO -Konzentration entspricht dem der Temperaturvariation.

Eine Auswertung der CO -RSA bei Variation der CO -Konzentration ist nicht sinnvoll. Die berechneten Werte streuen zu stark und liegen teilweise im negativen Bereich. Dies ist auf das bei Zugabe von CO stark steigende Verhältnis der aufgezeichneten Integrale zu den auszuwertenden Integraldifferenzen zurückzuführen. Dieses Verhältnis steigt zusätzlich mit dem Abbrand. Trotzdem geben die Werte die Tendenz und die Größenordnung der Ergebnisse für die CO -RSA aus der Temperaturvariation wieder. Diese Sachverhalte gelten auch für die CO_2 -RSA bei Variation der CO_2 -Konzentration.

Für die CO -RSA zeigt sich in Abbildung ?? eine leichte Abhängigkeit von der CO_2 -Konzentration. Für die einzelnen Abbrandstufen werden die Meßwerte näherungsweise durch folgende Funktion dargestellt:

$$A_{RSA} = K_1 - \frac{K_2 \cdot x_{CO_2}}{K_3 + x_{CO_2}} \quad (4.4)$$

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die beiden Arten der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche, CO -RSA und CO_2 -RSA, nach den folgenden Regeln berechnet:

- Die RSA ist unabhängig von der Temperatur,
- sie ist ebenfalls unabhängig von der CO -Konzentration,

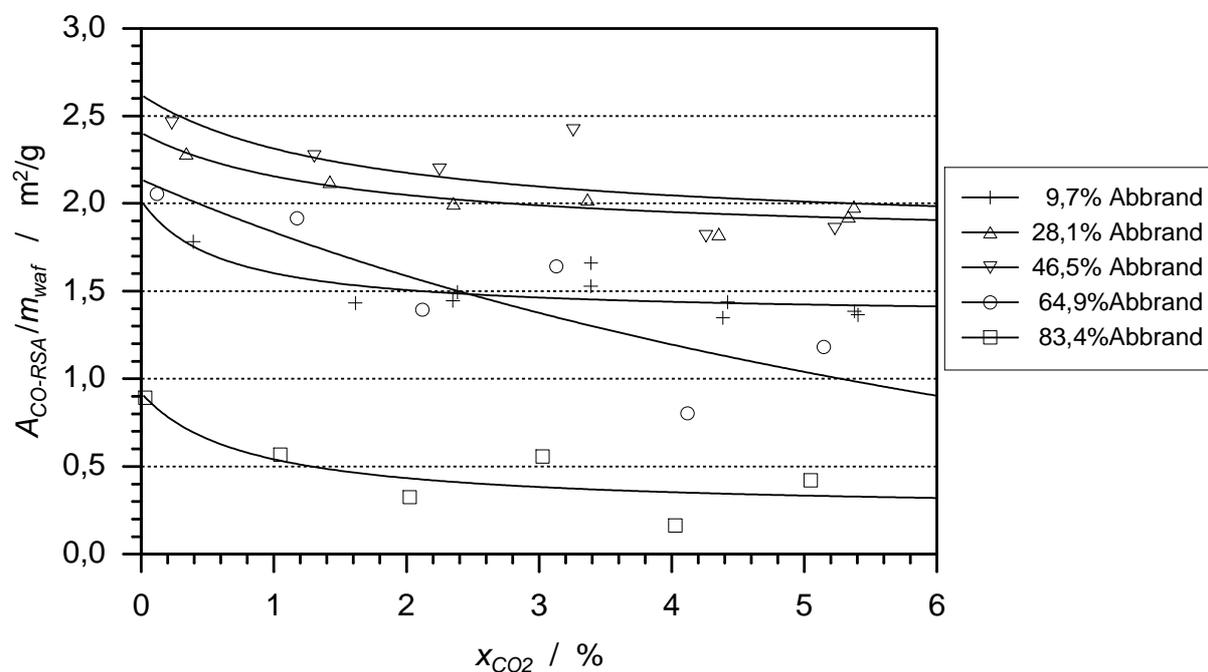


Abbildung 4.17: CO-RSA mit Bezug auf die momentane wasser- und aschefreie Masse bei Variation der Kohlendioxidkonzentration

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Korrelation der Abhängigkeit der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche vom Stoffmengenanteil des Kohlendioxids gemäß Gleichung ??; $x_{O_2} = 0,15$

Abbrand	$A_{CO-RSA,waf}(x_{CO_2})$			Korr.koeff.
	$K_1 / (m^2/g)$	$K_2 / (m^2/g)$	$K_3 / 10^{-2}$	
9,7%	2,016	0,664	0,607	0,773
28,1%	2,403	0,623	1,515	0,915
46,5%	2,620	0,809	1,630	0,700
64,9%	2,136	3,263	9,882	0,855
86,1%	0,919	0,678	0,793	0,849

- die CO₂-RSA ist unabhängig von der CO₂-Konzentration,
- die CO-RSA für einen Sauerstoffanteil von 15 % wird aus den Meßwerten der Temperaturvariation für die einzelnen Abbrandstufen arithmetisch gemittelt,
- die CO₂-RSA für einen Sauerstoffanteil von 15 % wird aus den Meßwerten der Variation von Temperatur und CO-Konzentration für die einzelnen Abbrandstufen arithmetisch gemittelt,
- die Abhängigkeit der RSA von der Sauerstoffkonzentration wird durch Regression (Minimierung der Fehlerquadratsumme) unter der Verwendung des Funktionstyps aus Gleichung ?? bestimmt,
- die Abhängigkeit der CO-RSA von der CO₂-Konzentration wird durch Regression (Minimierung der Fehlerquadratsumme) unter der Verwendung des Funktionstyps aus Gleichung ?? bestimmt,
- alle nicht besonders gekennzeichneten Werte für die RSA sind auf die momentane wasser- und aschefreie Probenmasse bezogen.

Um den Verlauf der RSA-Werte während der Oxidationsreaktion darzustellen, werden in den Abbildungen ?? und ?? die Meßwerte der zur Mittelwertbildung verwendeten Versuche über dem Abbrand aufgetragen. Dabei zeigen die Verläufe der CO- und der CO₂-RSA unterschiedliche Formen. Während die CO₂-RSA mit dem Abbrand kontinuierlich ansteigt, sinken die Werte für die CO-RSA ab ca. 40 % Abbrand deutlich. Die berechneten Mittelwerte für die RSA bei einem Sauerstoffanteil von 15 % sind in Tabelle ?? eingetragen.

Da in der Literatur die Werte für die spezifische innere Oberfläche fast ausschließlich auf die momentane wasserfreie Masse bezogen werden, sind in Tabelle ?? aus Vergleichbarkeitsgründen ebenfalls auf die momentane wasserfreie Probenmasse bezogene Werte verzeichnet. In den Abbildungen ?? und ?? sind die auf die momentane wasserfreie Masse bezogenen RSA-Meßwerte der zur Mittelwertbildung verwendeten Versuche über dem Abbrand aufgetragen.

Wie traditionell für Verbrennungs- und Vergasungsprozesse üblich, wird für die weiteren Berechnungen in dieser Arbeit jedoch die wasser- und aschefreie Masse als Bezugsgröße gewählt, da die mineralischen Bestandteile i. a. nicht während der o. g. Prozesse umgesetzt werden. Vor diesem Hintergrund ist ein Bezug der RSA auf die wasserfreie Masse hier nicht sinnvoll.

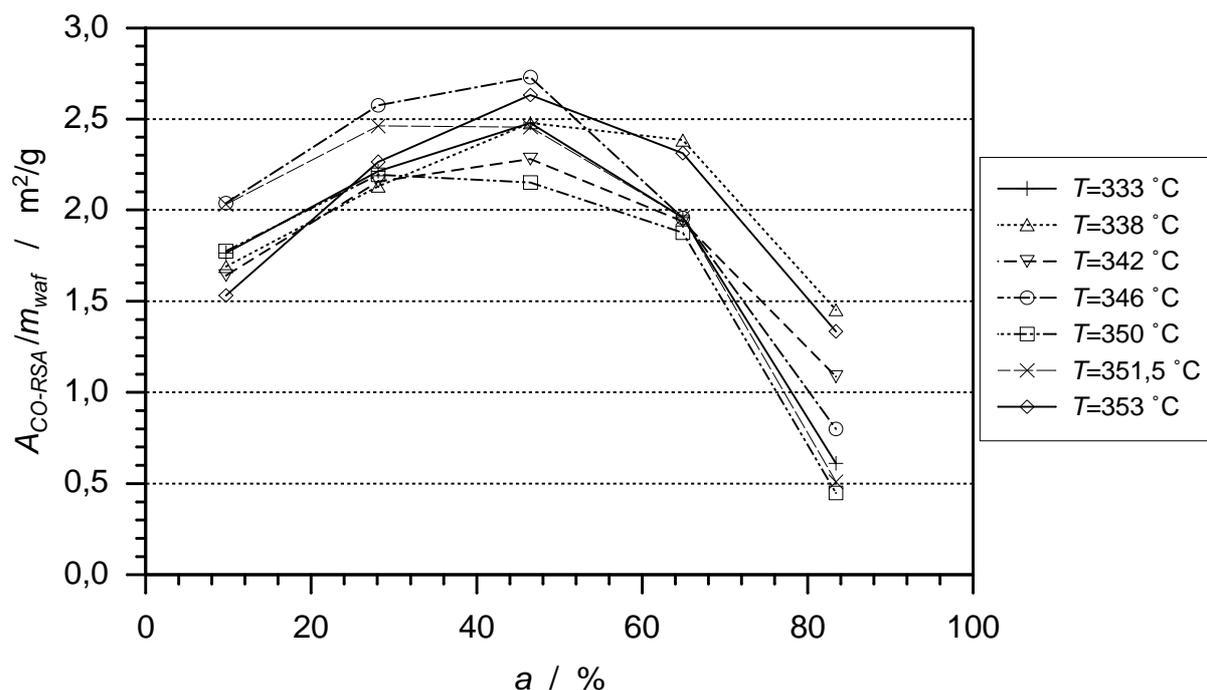


Abbildung 4.18: CO-RSA mit Bezug auf die momentane wasser- und aschefreie Masse zur Mittelwertberechnung

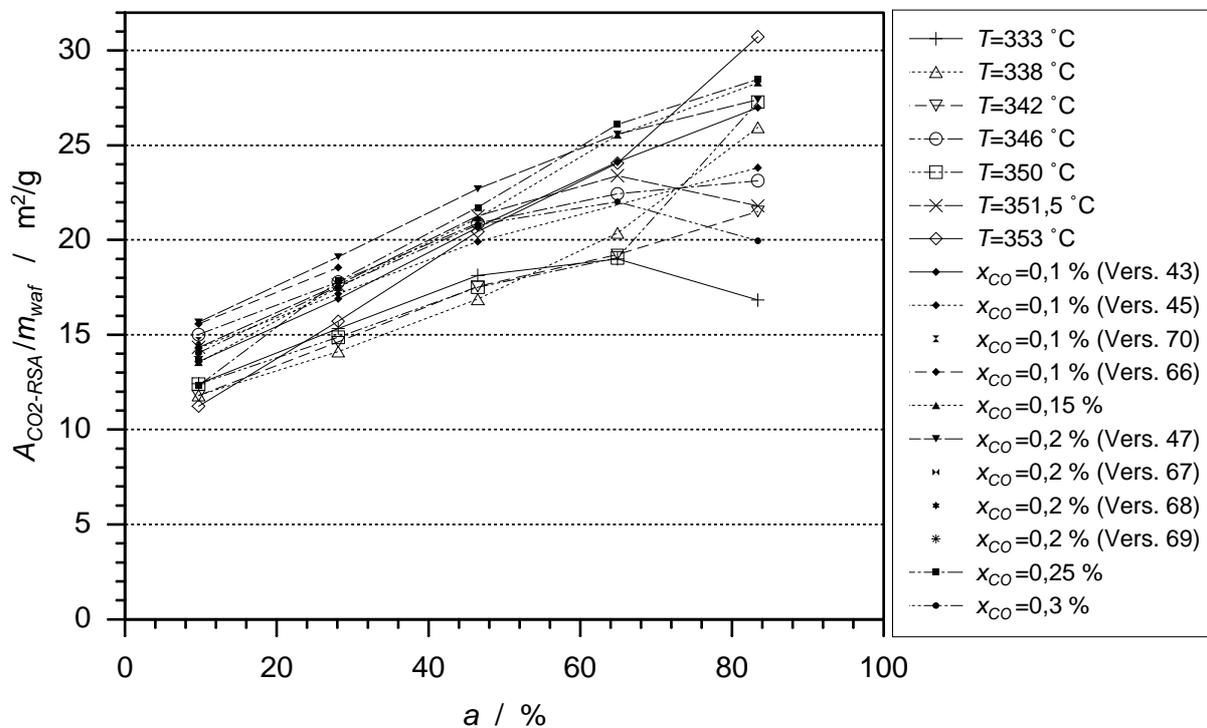


Abbildung 4.19: CO₂-RSA mit Bezug auf die momentane wasser- und aschefreie Masse zur Mittelwertberechnung

Tabelle 4.7: Mittelwerte der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche (RSA) bezogen auf die wasserfreie Probenmasse

Abbrand	$\frac{A_{CO-RSA}/m_{wf}}{m^2/g}$	$\frac{A_{CO_2-RSA}/m_{wf}}{m^2/g}$
9,7 %	1.32	10.26
28,1 %	1.59	11.89
46,5 %	1.55	12.80
64,9 %	1.08	12.10
83,4 %	0.31	8.67

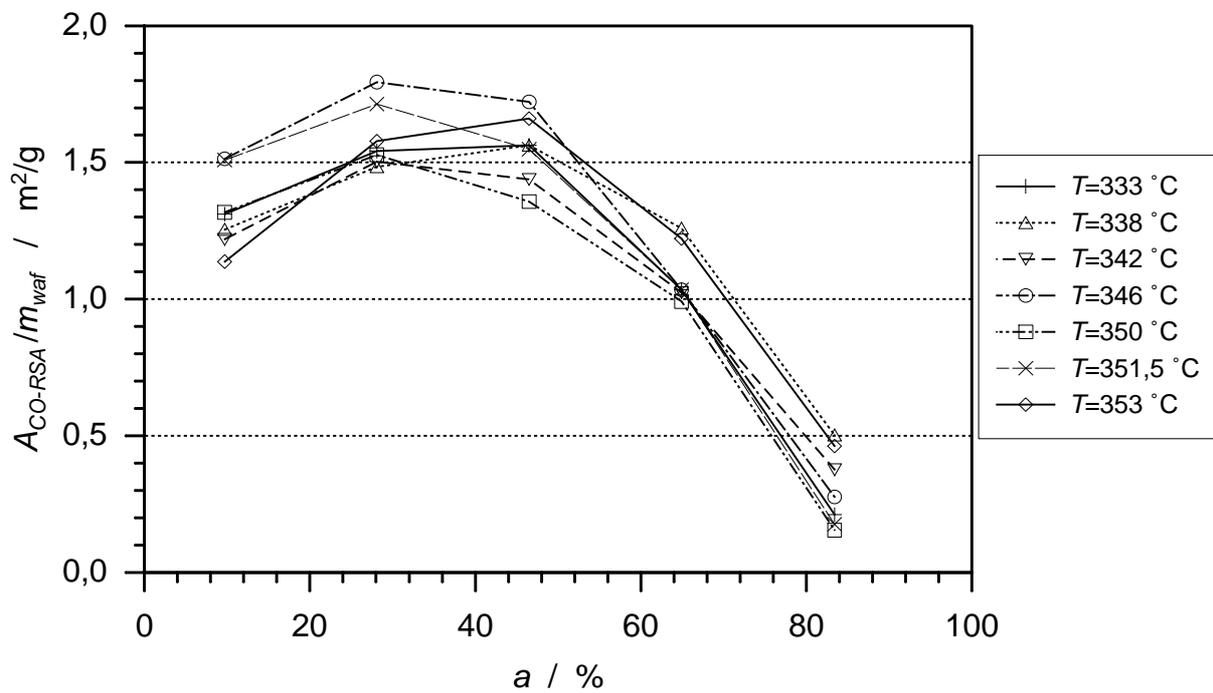


Abbildung 4.20: CO-RSA mit Bezug auf die momentane wasserfreie Masse zur Mittelwertberechnung

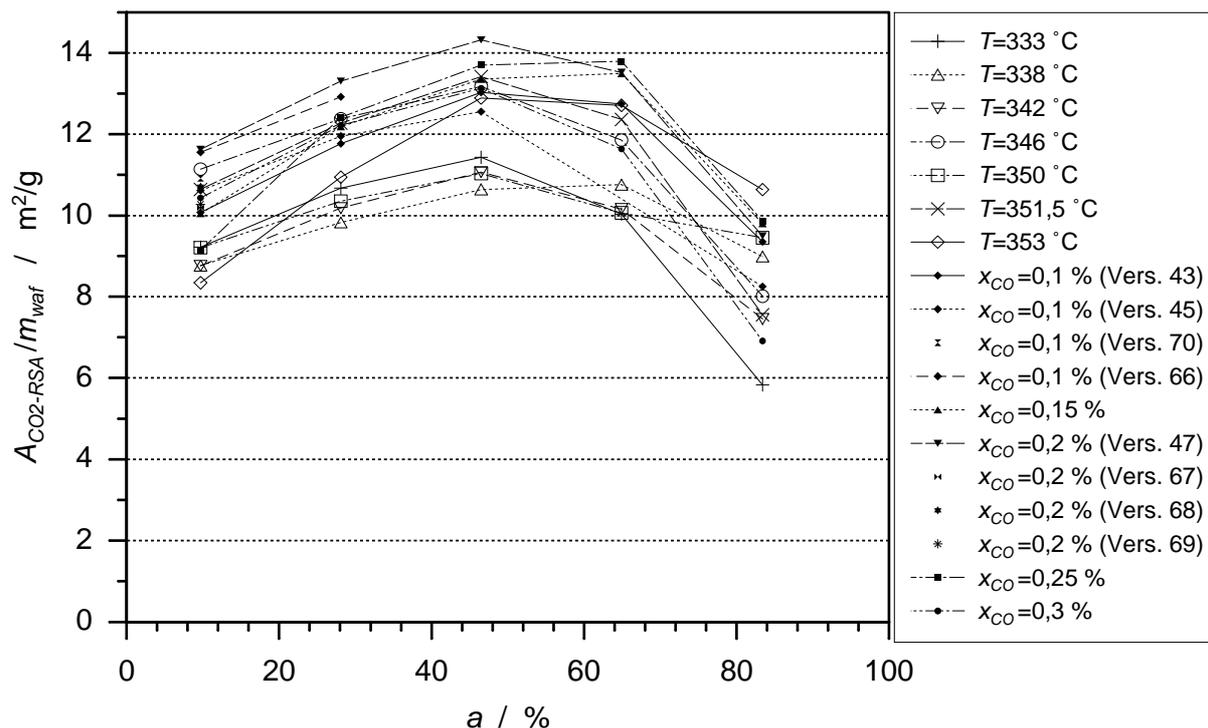


Abbildung 4.21: CO_2 -RSA mit Bezug auf die momentane wasserfreie Masse zur Mittelwertberechnung

Die Abbildung ?? zeigt den Vergleich der gemessenen spezifischen BET-Oberfläche (TSA) und der gemittelten spezifischen reaktiven Oberfläche über dem Abbrand, wobei alle Oberflächenwerte auf die wasserfreie Probenmasse bezogen werden. Dieses Diagramm zeigt deutlich unterschiedliche Verläufe für die verschiedenen Oberflächengrößen und unterstreicht damit die bereits in Kapitel ?? getroffene Annahme, die TSA sei als Reaktionsort für die Oxidation von Kohlenstoffmaterialien mit Sauerstoff ungeeignet.

4.4.4 Variation der Temperatur und Einfluß von Transportprozessen

Wie in Kapitel ?? erläutert, ergibt sich in einem Arrhenius-Diagramm durch die logarithmische Auftragung des Reaktionsstroms \mathcal{R} über der reziproken absoluten Temperatur T^{-1} im kinetisch bestimmten Bereich und bei gleichbleibender Eduktkonzentration eine Gerade mit der Steigung $(-E_A/R)$.

Die Abbildung ?? zeigt ein solches Arrhenius-Diagramm, in dem zunächst der Reaktionsstrom $\mathcal{R}_{m,C}$ aus der Masse des zu CO und CO_2 umgesetzten Kohlenstoffs, bezogen auf die eingesetzte wasser- und aschefreie Anfangsprobenmasse $m_{\text{waf},0}$, berechnet wird. Eine solche Darstellung ist in der wissenschaftlichen Literatur sehr verbreitet und dient in dieser Arbeit der Vergleichbarkeit der Werte mit fremden Untersuchungsergebnissen, vgl. Kapitel ?. Im weiteren Verlauf wird der Reaktionsstrom zur Bildung von CO und

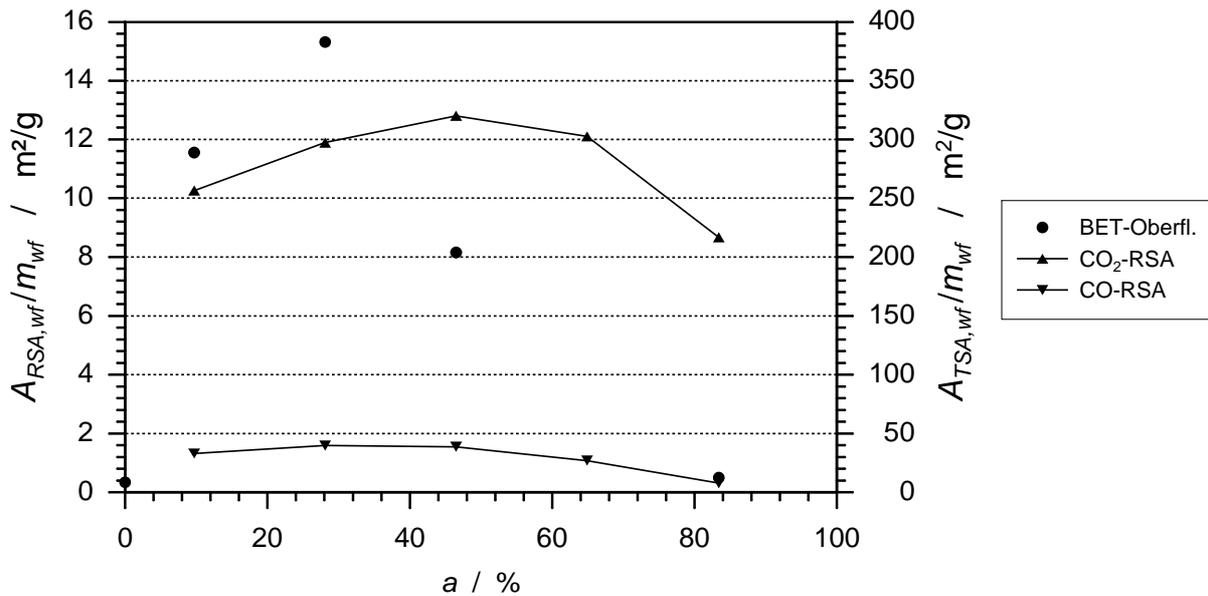


Abbildung 4.22: Vergleich der gemessenen Werte für die BET-Oberfläche und die RSA mit Bezug auf die momentane wasserfreie Masse über dem Abbrand

CO₂ unterschieden und auch andere Bezugsgrößen werden verwendet.

Für die einzelnen Abbrandstufen ergeben sich in Abbildung ?? nahezu parallele Geraden. Mit zunehmendem Abbrand sinkt der Reaktionsstrom $\mathcal{R}_{m,C}$ deutlich. Bei den letzten beiden Abbrandstufen ($a \geq 64,5 \%$) ist dagegen eine deutliche Zunahme der Abweichung der Meßwerte von der Ausgleichsgeraden zu beobachten.

Zur Kontrolle, daß die Oxidationsversuche im kinetisch bestimmten Bereich verlaufen, werden folgende Versuchsparametervariationen vorgenommen:

- Probeneinwaage zwischen 29,27 (Einschichtbedeckung des Tiegelbodens) und 159,07 mg (voller Tiegel),
- Korndurchmesser zwischen 0,315 und 3,15 mm,
- Gasstrom zwischen 360 (kleinstmöglicher Gasstrom, bei dem ein Eindringen von Umgebungsluft in den Reaktor ausgeschlossen werden kann) und 648 ml(STP)/min (maximale Fördermenge der Gasmischpumpe und nahe der Grenze ab der ein Feststoffaustrag aus dem Proben Tiegel erfolgt).

Die Übereinstimmung der in Abbildung ?? eingetragenen Meßwerte der Versuche mit Parametervariation und der dazugehörigen Ausgleichsgeraden ist für einen Abbrand bis 46,5% gut, bei höherem Abbrand liegen die Differenzen im Rahmen der allgemeinen Streuung. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die Parameter Korngröße,

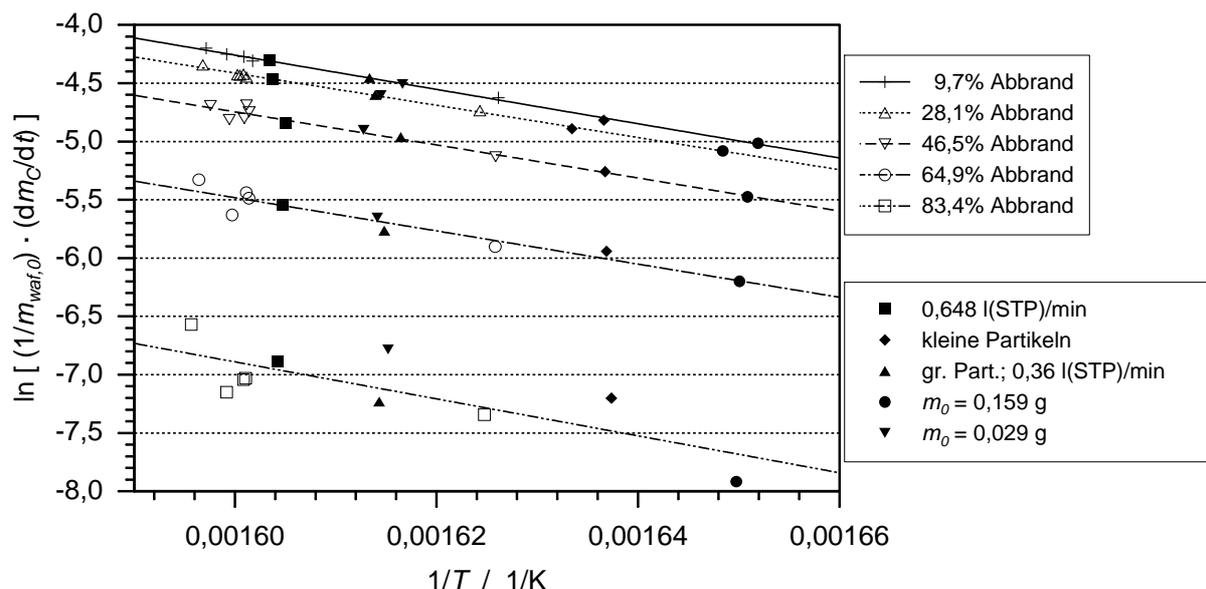


Abbildung 4.23: Arrhenius-Diagramm - Der Reaktionsstrom des umgesetzten Kohlenstoffs wird auf die wasser- und aschefreie Anfangsmasse bezogen

Schütthöhe und Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases im Reaktor keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Somit findet die Reaktion im kinetisch bestimmten Bereich statt.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des kinetisch bestimmten Bereichs ist die in Kapitel ?? aufgeführte Berechnung des Nutzungsgrades η . Um diese Berechnung durchzuführen, bedarf es jedoch zunächst der Ermittlung eines Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bzw. der reaktionskinetischen Parameter k_0 und E_A . In der Literatur, vgl. Kapitel ??, findet sich häufig ein einfacher massenbezogener Reaktionsgeschwindigkeitsansatz der Form:

$$da/dt = k_{0,m} \exp(-E_{A,m}/RT) c_{O_2} (1 - a) \quad . \quad (4.5)$$

Wird dieser Reaktionsgeschwindigkeitsansatz zugrunde gelegt, ergeben sich für die einzelnen Abbrandstufen die in Tabelle ?? aufgeführten kinetischen Parameter.

Auffallend ist hier die gute Übereinstimmung der kinetischen Parameter für die Abbrandstufen von 28,1% bis 64,9%. Die Aussagekraft der von diesen Werten abweichenden kinetischen Parameter bei einem Abbrand von 83,4% muß, aufgrund der stark streuenden Meßwerte in Abbildung ??, infrage gestellt werden. Dagegen deutet die gute Übereinstimmung der Meßwerte bei 9,7% mit der Ausgleichsgeraden in Abbildung ?? darauf hin, daß die auch hier abweichenden kinetischen Parameter ihre Ursache in unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zu diesem Zeitpunkt der Oxidation haben.

Tabelle 4.8: Kinetische Parameter für den massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeitsansatz gemäß Gleichung ??, ermittelt aus Abbildung ??

Abbrand	$E_{A,m}$ kJ/mol	$k_{0,m}$ m ³ /(mol · min)	<u>Korrelationskoeffizient</u> 1
9,7 %	122,3	$6,30 \cdot 10^6$	0,9987
28,1 %	114,9	$1,63 \cdot 10^6$	0,9983
46,5 %	118,0	$2,82 \cdot 10^6$	0,9876
64,9 %	118,4	$2,23 \cdot 10^6$	0,9596
83,4 %	131,8	$1,54 \cdot 10^7$	0,7883

Anhand der kinetischen Parameter aus Tabelle ?? kann nun eine Berechnung des Nutzungsgrads η erfolgen. Für die Abschätzung, ob die Oxidationsversuche im kinetischen Bereich durchgeführt werden, wird der Nutzungsgrad für den ungünstigsten Fall ermittelt, d. h. bei maximalem Stoffumsatz und dabei hemmenden Bedingungen für den Stofftransport.

Der Nutzungsgrad η berechnet sich nach Thiele [?] für kugelförmige Partikel aus der Damköhler-II-Zahl $Da_{II} = k_V \cdot L_K^2 / D_{eff}$, vgl. Damköhler [?] sowie Dialer und Löwe [?]:

$$\eta = \frac{3}{\sqrt{Da_{II}}} \cdot \left(\frac{1}{\tanh \sqrt{Da_{II}}} - \frac{1}{\sqrt{Da_{II}}} \right) = 0.952 \quad . \quad (4.6)$$

Der Ausgangspunkt der Berechnung des volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_V ist der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz für die umgesetzte gasförmige Spezies:

$$-\frac{1}{V_K} \cdot \frac{dn_{O_2}}{dt} = k_V \cdot c_{O_2} \quad . \quad (4.7)$$

Zunächst muß die linke Seite der Gleichung ?? umformuliert werden, um einen Ausdruck für den Stoffumsatz von Sauerstoff, bezogen auf das Gesamtpartikelvolumen V_K zur erhalten:

$$da/dt = -\frac{M_C}{V_K \cdot \rho_{schein} \cdot (1 - w_W) \cdot (1 - w_{Asche})} \cdot \frac{dn_{O_2}}{dt} \quad . \quad (4.8)$$

Werden nun die rechten Seiten der Gleichungen ?? und ?? gleichgesetzt, so folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Sauerstoff:

$$-\frac{1}{V_K} \cdot \frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{V_K \rho_{schein} (1 - w_W) (1 - w_{Asche})}{M_C} k_{0,m} \exp(-E_{A,m}/RT) c_{O_2} (1 - a) \quad . \quad (4.9)$$

Die maximale, während der Versuchsreihe gemessene Temperatur liegt knapp unter dem für diese Berechnung angesetzten Wert $T_{max} = 627$ K. Es ergibt sich somit ein maximaler

Wert für $k_V = 0,0749 \text{ s}^{-1}$.

Zur Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} erfolgt die Berechnung des binären Gasdiffusionskoeffizienten nach VDI-Wärmeatlas [?] zu $D_{Ar,O_2} = 7,232 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, die des Diffusionskoeffizienten für die Poren- oder Knudsen-Diffusion nach Hill [?]:

$$D_{Kn,O_2} = \frac{\overline{L_D}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_{O_2}}} = 4,269 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} . \quad (4.10)$$

Der aus Gas- und Porendiffusion kombinierte effektive Diffusionskoeffizient wird nach Bosanquet [?] bestimmt:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_K}{\tau} \left(\frac{1}{D_{Ar,O_2}} + \frac{1}{D_{Kn,O_2}} \right)^{-1} = 9,719 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} . \quad (4.11)$$

Dabei ist für den Porendurchmesser $L_D = 1 \text{ nm}$, nach Satterfield [?] für den Labyrinthfaktor $\tau = 4$ und für die Porosität ε_K der Wert der unbehandelten Probe angesetzt worden. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Porosität im Laufe eines Oxidationsversuchs stetig steigt, somit ist der minimale und ungünstigste Wert für die Berechnung ausgewählt worden.

Schließlich kann die Damköhler-II-Zahl und damit der Nutzungsgrad für kugelförmige Partikeln mit einem Durchmesser von 2 mm zu $\eta = 0,952$ berechnet werden. Dieser Wert liegt somit knapp über dem den kinetischen Bereich limitierenden Grenzwert von 0,95. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die realen Verhältnisse während der Kinetik-Experimente weitaus deutlicher im kinetischen bestimmten Bereich liegen, da sämtliche für die Berechnung eingesetzten Werte die ungünstigste Variante darstellen. Deutlich wird dies in der Wahl der Partikelgeometrie. Nur ein sehr kleiner Teil der Partikeln besitzt eine kugelhähnliche Form. Diese Partikeln sind die Überreste der wenigen Maiskörner. Der weitaus größte Teil des Probenmaterials ist aus Halmmaterial entstanden und deutlich weniger als 1 mm stark. So ergeben die Berechnungen für den Nutzungsgrad für eine Platte der Stärke 0,5 mm einen Wert von 0,985.

Die großen Abstände zwischen den ausgleichenden Geraden in Abbildung ?? deuten darauf hin, daß die Bezugsgröße für den Reaktionsstrom $\mathcal{R}_{m,C}$ nicht sinnvoll gewählt ist, oder daß sich die Reaktionsbedingungen im Verlauf der Oxidation stark ändern. Eine weitere, in der Literatur vielfach gewählte Bezugsgröße ist die momentane wasser- und aschefreie Probenmasse m_{waf} . Die Abbildungen ?? und ?? zeigen Arrhenius-Diagramme, in denen der Reaktionsstrom für die Bildung von CO bzw. CO₂ auf die momentane wasser- und aschefreie Probenmasse bezogen wird. Es sei angemerkt, daß der weitaus größte Teil des umgesetzten Kohlenstoffs zu CO₂ reagiert und somit der Reaktionsstrom

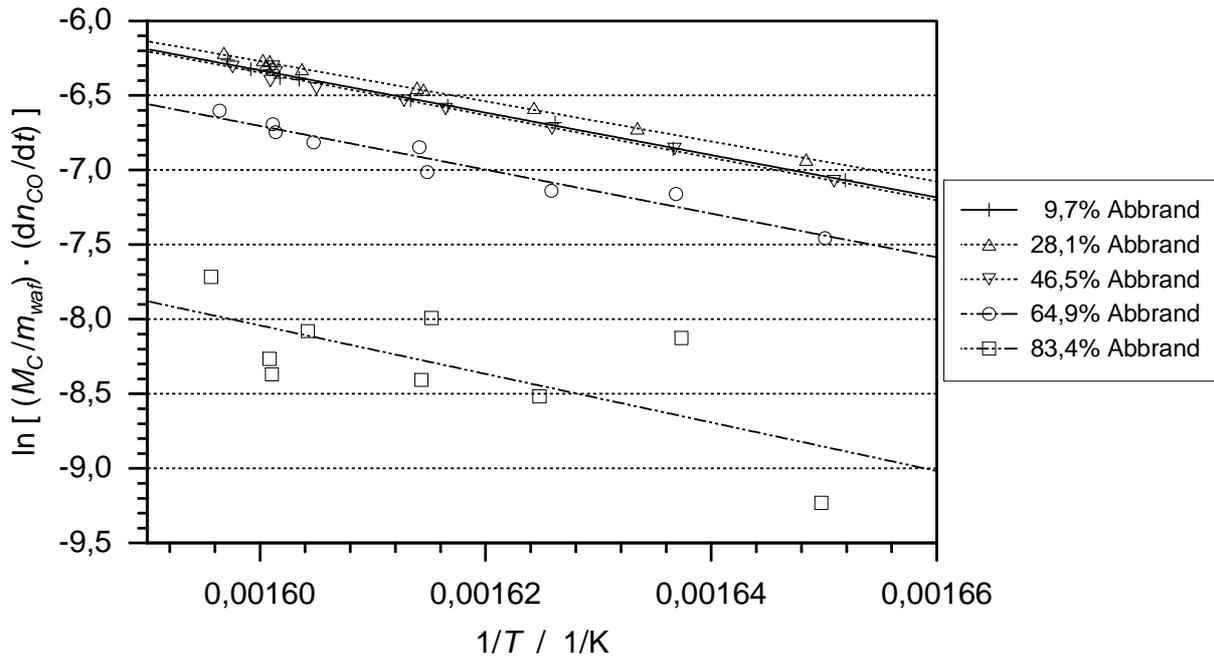


Abbildung 4.24: Arrhenius-Diagramm - Der Reaktionsstrom des gebildeten Kohlenmonoxids wird auf die momentane wasser- und aschefreie Masse bezogen

des umgesetzten Kohlenstoffs dem des zu CO_2 umgesetzten Kohlenstoffs weitgehend entspricht.

Die sich ergebenden Geraden für die ersten drei Abbrandstufen liegen in den Abbildungen ?? und ?? sehr dicht zusammen, die beiden Geraden für die folgenden Abbrandstufen wie in Abbildung ?? deutlich darunter. Eine Diskussion dieses Ergebnisses bezüglich der Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erfolgt nach der Betrachtung der weiteren Variationsversuche in Kapitel ??.

Bei getrennter Betrachtung der Bildung von CO und CO_2 können für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit folgende Ansätze verwendet werden, wobei $m_{C,i}$ für die zur Bildung von CO bzw. CO_2 umgesetzte Kohlenstoffmasse steht:

$$\frac{1}{m_{waf}} \cdot \frac{dm_{C,CO}}{dt} = k_{0,CO} \exp\left(\frac{-E_{A,CO}}{RT}\right) c_{O_2} (1 - a) \quad , \quad (4.12)$$

$$\frac{1}{m_{waf}} \cdot \frac{dm_{C,CO_2}}{dt} = k_{0,CO_2} \exp\left(\frac{-E_{A,CO_2}}{RT}\right) c_{O_2} (1 - a) \quad . \quad (4.13)$$

Werden diese Reaktionsgeschwindigkeitsansätze zugrunde gelegt, ergeben sich für die einzelnen Abbrandstufen die in Tabelle ?? verzeichneten kinetischen Parameter.

Auch hier zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung der Werte für die Abbrandstufen bis

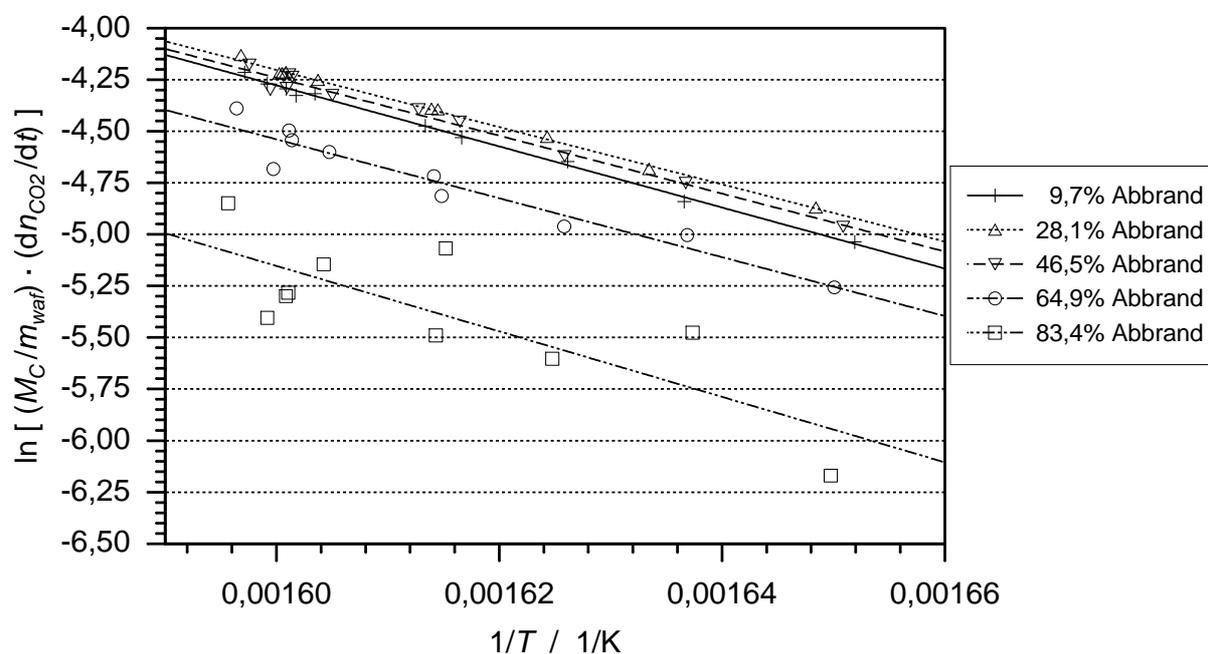


Abbildung 4.25: Arrhenius-Diagramm - Der Reaktionsstrom des gebildeten Kohlendioxids wird auf die momentane wasser- und aschefreie Masse bezogen

Tabelle 4.9: Kinetische Parameter gemäß Gleichungen ?? und ?? für die Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, ermittelt aus den Abbildungen ?? und ??

Abbrand	$E_{A,CO}$	$k_{0,CO}$	Korr.koeff.	E_{A,CO_2}	k_{0,CO_2}	Korr.koeff.
	kJ/mol	$m^3/(mol \cdot min)$		1	kJ/mol	
9,7 %	118,1	$3,51 \cdot 10^5$	0,9979	123,1	$7,14 \cdot 10^6$	0,9985
28,1 %	111,8	$1,39 \cdot 10^5$	0,9981	115,3	$2,18 \cdot 10^6$	0,9982
46,5 %	118,7	$6,61 \cdot 10^5$	0,9963	116,7	$3,69 \cdot 10^6$	0,9920
64,9 %	122,1	$1,34 \cdot 10^6$	0,9757	118,7	$6,14 \cdot 10^6$	0,9625
83,4 %	135,2	$9,35 \cdot 10^6$	0,7006	132,0	$8,93 \cdot 10^7$	0,8029

64,9% und eine deutliche Abweichung zu höheren Werten bei einem Abbrand von 83,4%.

Für die große Streuung der Meßwerte bei hohem Abbrand können mehrere Effekte verantwortlich sein:

- Die Heterogenität des Feststoffs, deren Einfluß auf die Reaktion mit dem Abbrand steigt,
- die bei hohem Abbrand doch sehr geringen verbliebenen Probenmengen, die zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der immer weiter sinkenden CO- und CO₂-Konzentration führen,
- die lange Versuchsdauer, die Ungenauigkeiten des Waagensignals, siehe Kapitel ??, und somit des Abbrandes zur Folge hat.

4.4.5 Variation der Sauerstoffkonzentration

Um den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln, wird der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs zwischen 2 und 15% variiert. Die Probertemperatur beträgt bei allen Versuchen $351,5^\circ\text{C} \pm 0,5\text{K}$ und es werden ausschließlich Proben aus der Siebfraktion zwischen den Sieben der Maschenweiten 1 und 2 mm verwendet.

Die Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen ?? und ?? dargestellt. Die Meßwerte für die einzelnen Abbrandstufen in den $\mathcal{R}_{m,i}-x_{O_2}$ -Diagrammen lassen sich gut durch Geraden approximieren, die die Ordinate alle deutlich oberhalb des Ursprungs schneiden. Dies erklärt sich dadurch, daß bei der Bildung von CO und CO₂ konkurrierende Reaktionen von Bedeutung sind. Zum einen läßt sich aus der Geradenform ein Einfluß des Gasphasen-Sauerstoffs ableiten, zum anderen steht der Ordinatenabschnitt für eine Reaktion ohne direkte Beteiligung des Gasphasen-Sauerstoffs.

Soll der Reaktionsstrom auf die RSA bezogen werden, so ist zunächst unklar welche Form der RSA zu wählen ist: CO-RSA, CO₂-RSA oder die Summe beider. In Abbildung ?? wird der Reaktionsstrom des gebildeten CO auf die CO-RSA bezogen, da eine direkte Bildung von CO aus C(O₂)-Oberflächenkomplexen nicht wahrscheinlich und in der Literatur, siehe Kapitel ??, nicht erwähnt ist. Die Abbildung ?? unterstreicht diese Entscheidung, da die resultierenden Geraden nun nach dem Abbrand geordnet sind und den gleichen Ordinatenabschnitt aufweisen. Dabei sinkt die Reaktivität mit steigendem Abbrand, lediglich die Werte für die letzte Abbrandstufe fallen aus dem Rahmen, jedoch so stark, daß diese Werte für weitere Betrachtungen nicht herangezogen werden. Dieser Effekt muß auf die ungenaue Messung der CO-RSA an diesem Punkt, vgl. Kapitel ??,

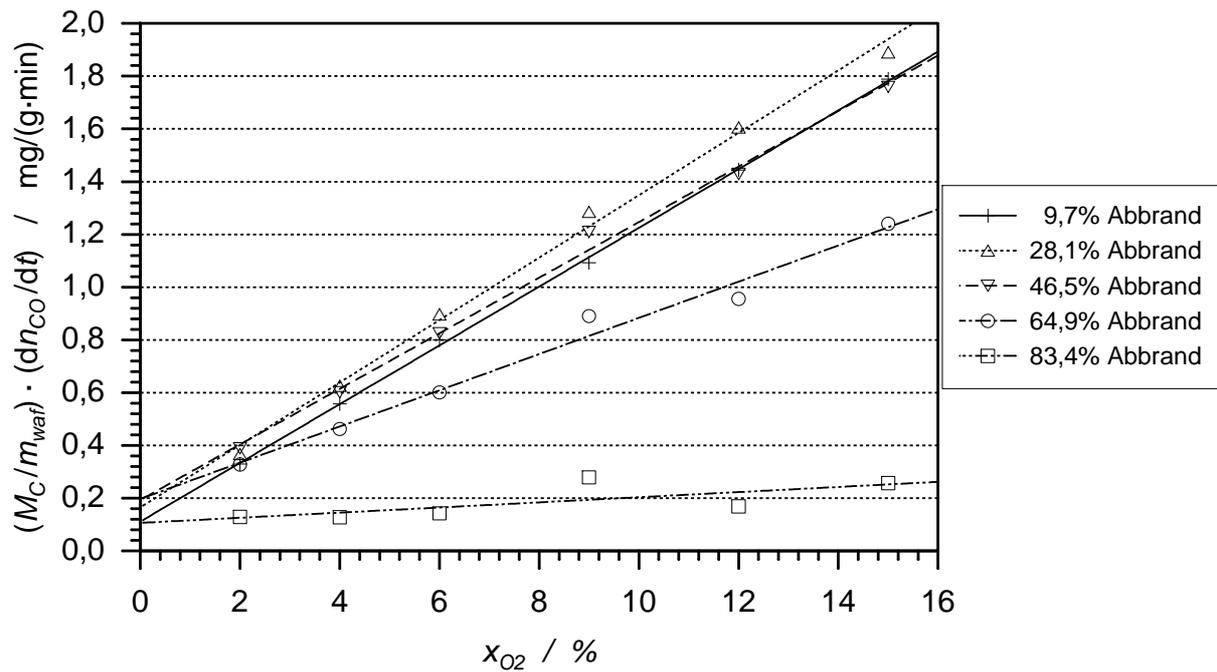


Abbildung 4.26: Der auf die wasser- und aschefreie Probenmasse bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlenmonoxids bei einer Probertemperatur von $351,5^\circ\text{C}$, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs

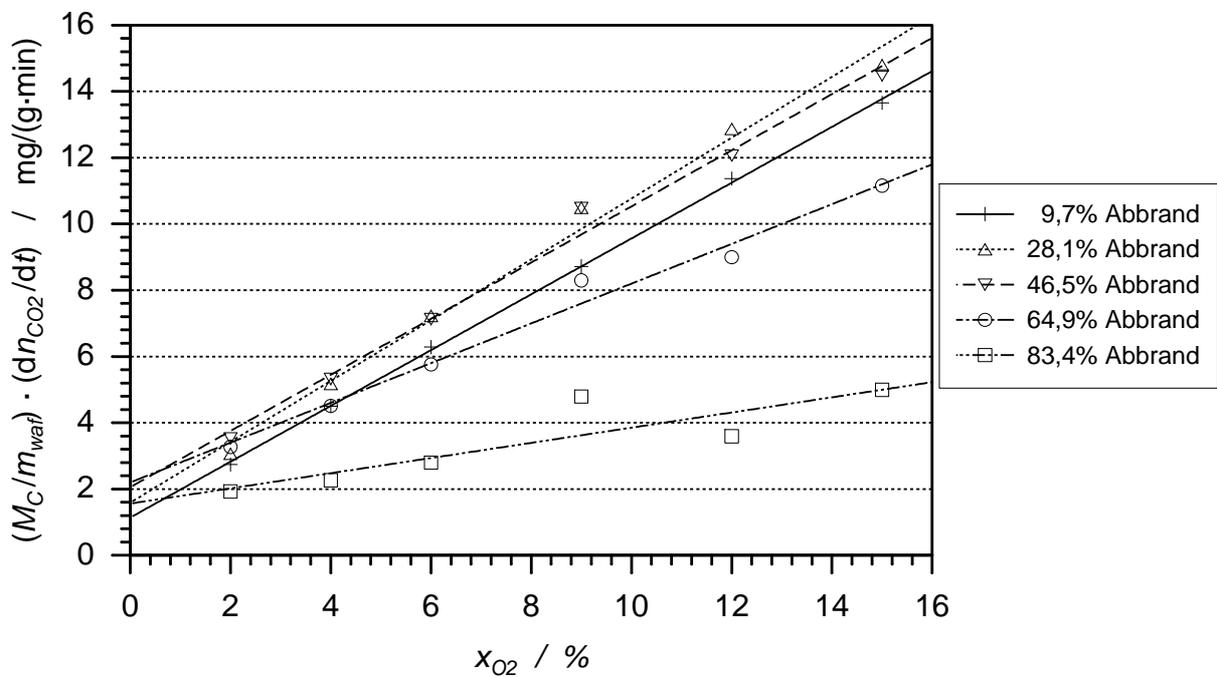


Abbildung 4.27: Der auf die wasser- und aschefreie Probenmasse bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlendioxids bei einer Probertemperatur von $351,5^\circ\text{C}$, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs

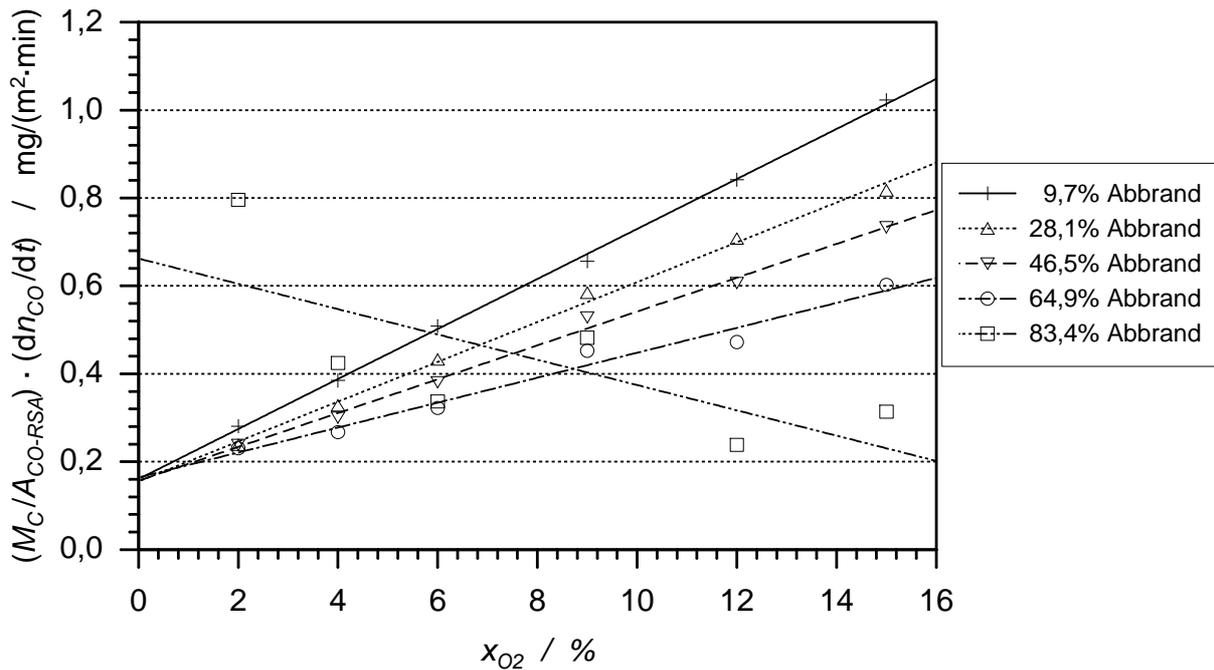


Abbildung 4.28: Der auf die CO-RSA bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlenmonoxids bei einer Proben­temperatur von $351,5^{\circ}\text{C}$, aufgetragen über dem Stoffmengen­anteil des Sauerstoffs

und das Ergebnis ihrer Approximation zurückgeführt werden.

Die Wahl der Bezugsgröße für den Reaktionsstrom des gebildeten CO_2 kann nicht eindeutig getroffen werden. Die Abbildungen ?? und ?? zeigen die Auftragung der Reaktionsstromgrößen $\mathcal{R}_{\text{CO}_2\text{-RSA},\text{CO}_2}$ und $\mathcal{R}_{\text{CO-RSA},\text{CO}_2}$ über dem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs. Aufgrund der, gegenüber der CO-RSA, etwa zehnfachen Größe der CO_2 -RSA, gleichen die Ergebnisse der Verwendung der Summe aus CO- und CO_2 -RSA (Σ -RSA) als Bezugsgröße denen für die CO_2 -RSA. Aus diesem Grund wird auf die Abbildung eines $\mathcal{R}_{\Sigma\text{-RSA},\text{CO}_2}\text{-}x_{\text{O}_2}$ -Diagramms verzichtet.

Bei der Betrachtung der Abbildungen ?? und ?? ist zunächst auffallend, daß bei der Verwendung der CO-RSA als Bezugsgröße für den Reaktionsstrom der Bildung von CO_2 , wie schon bei der Bildung von CO, sich die Werte für die letzte Abbrandstufe bei $a = 83,4\%$ völlig von den übrigen unterscheiden. Dies bekräftigt die Annahme, daß die Ursache in der CO-RSA-Messung an diesem Punkt liegt, da die relativ steile Approximationskurve, siehe Abbildung ??, auch hier zu einer negativen Steigung im $\mathcal{R}_{\text{CO-RSA},i}\text{-}x_{\text{O}_2}$ -Diagramm führt.

Die resultierenden Geraden für die übrigen Abbrandstufen zeigen in den beiden Ab­bildungen ?? und ?? keinen einheitlichen Ordinatenabschnitt. Es muß daher weiterhin

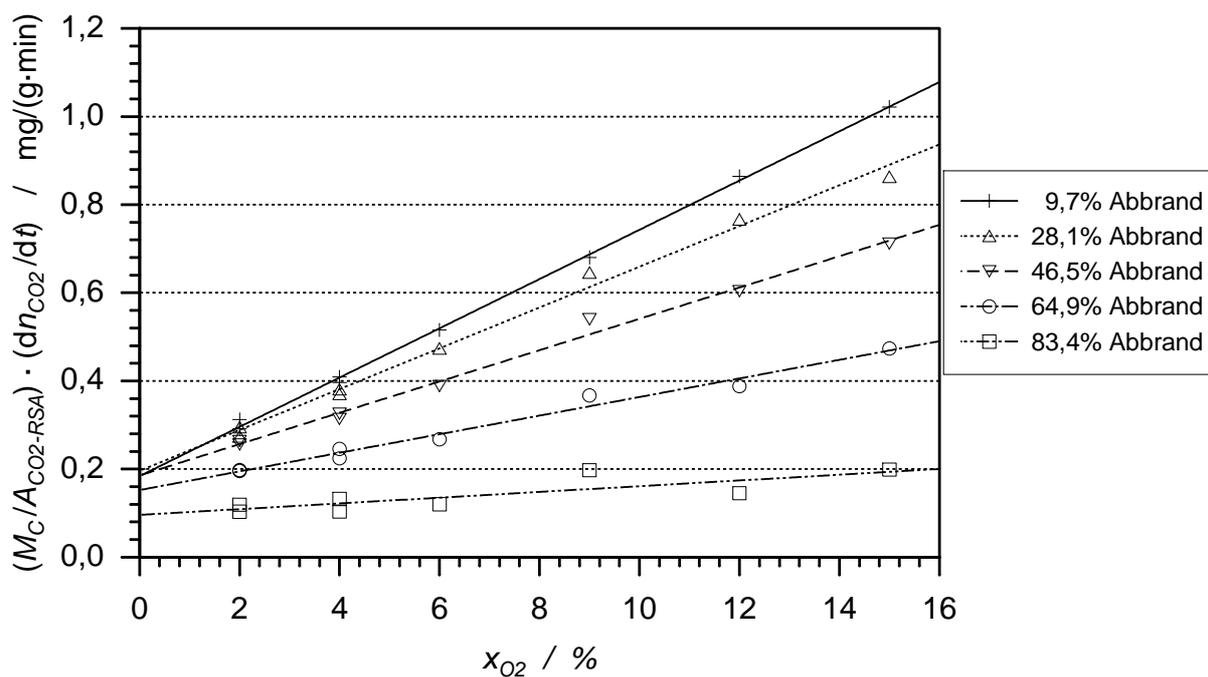


Abbildung 4.29: Der auf die CO₂-RSA bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlendioxids bei einer Proben­temperatur von 351,5 °C, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs

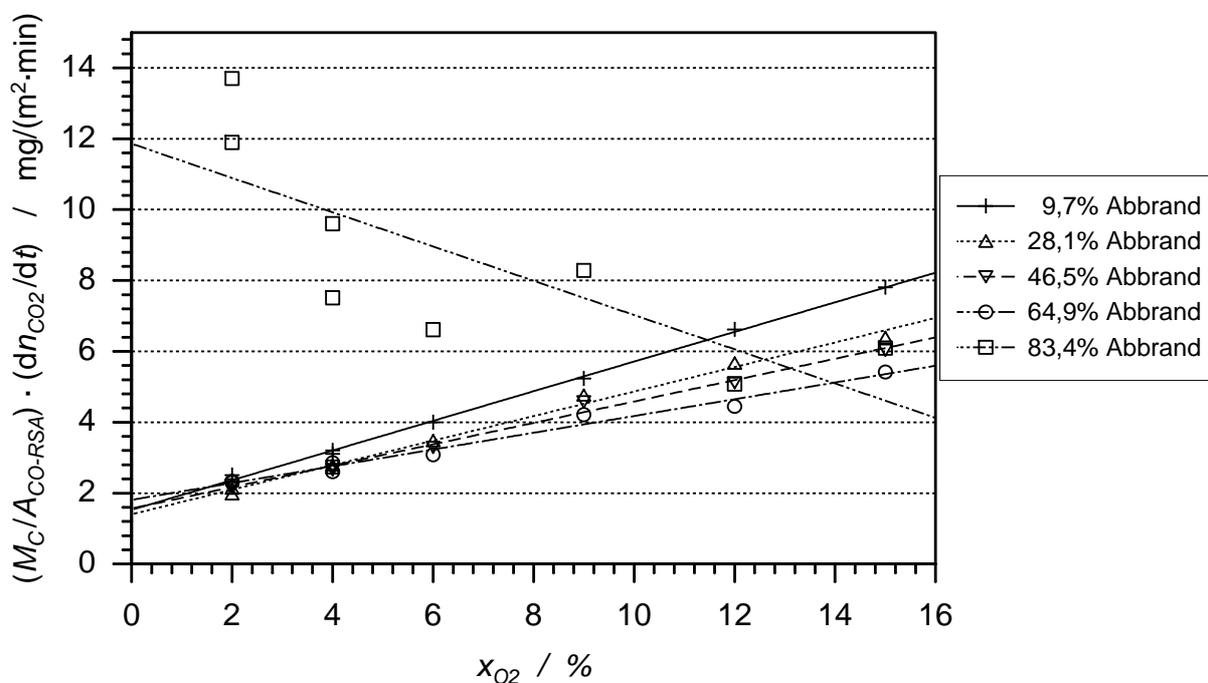


Abbildung 4.30: Der auf die CO-RSA bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlendioxids bei einer Proben­temperatur von 351,5 °C, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Sauerstoffs

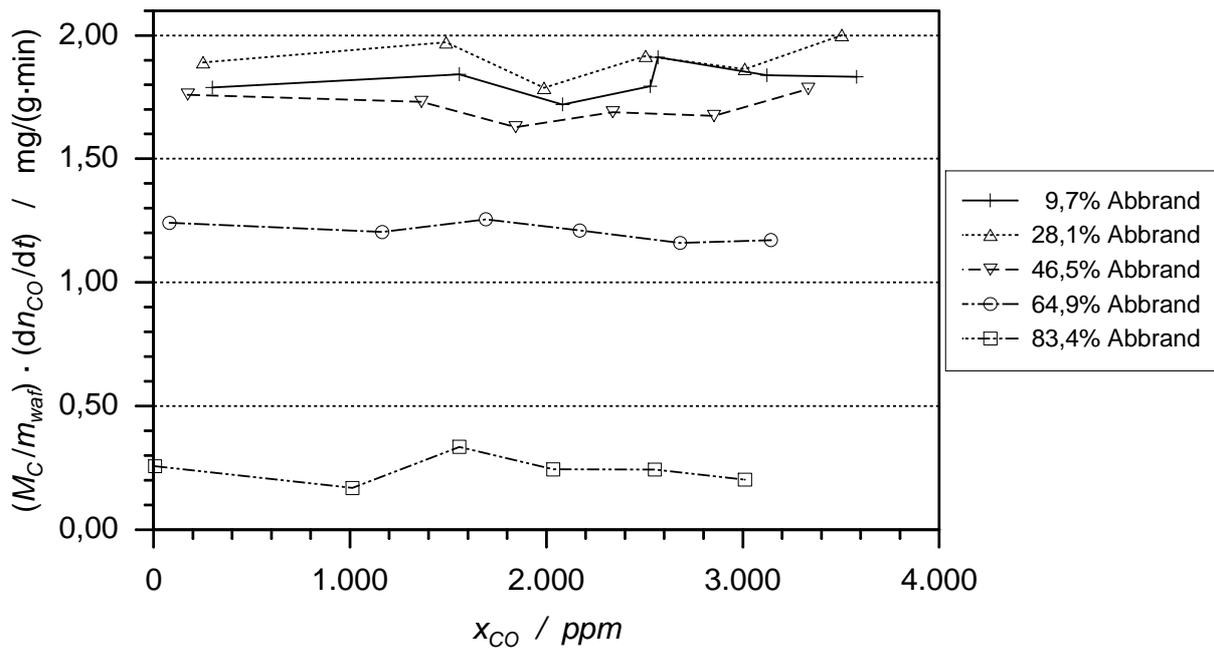


Abbildung 4.31: Der auf die wasser- und aschefreie Probenmasse bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlenmonoxids bei einer Probertemperatur von $351,5^\circ\text{C}$, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Kohlenmonoxids am Reaktorausgang

angenommen werden, daß sowohl der CO -RSA wie der CO_2 -RSA eine Bedeutung während der CO_2 -Bildung zukommt. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß die Bildung von CO_2 simultan über $\text{C}(\text{O})$ - wie über $\text{C}(\text{O}_2)$ -Oberflächenkomplexe verläuft. Des weiteren ist davon auszugehen, daß aufgrund der Geradenform und der Ordinatenabschnitte die CO_2 -Bildung über konkurrierende Reaktionen mit und ohne Beteiligung von Gasphasen-Sauerstoff verläuft.

4.4.6 Variation der Kohlenmonoxidkonzentration

Um den Einfluß der Kohlenmonoxidkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wird dem Reaktionsgas während der Oxidationsversuche CO mit einem Stoffmengenanteil von bis zu 3000 ppm zudosiert. Somit variiert der CO -Stoffmengenanteil am Reaktorausgang bei einem Abbrand von 9,7% zwischen 300 und 3580 ppm und bei einem Abbrand vom 83,4% zwischen acht und 3010 ppm. Für die Probertemperatur während der Oxidation und die Auswahl der Siebfraktion für die Proben gelten die gleichen Vorgaben wie bei der Variation der Sauerstoffkonzentration. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Abbildungen ?? und ?? dargestellt.

Entscheidendes Kriterium für die Beurteilung, ob eine Tendenz in den Graphen zu erkennen ist, sei, daß diese Tendenz auch nach dem Entfernen der Meßpunkte eines einzelnen

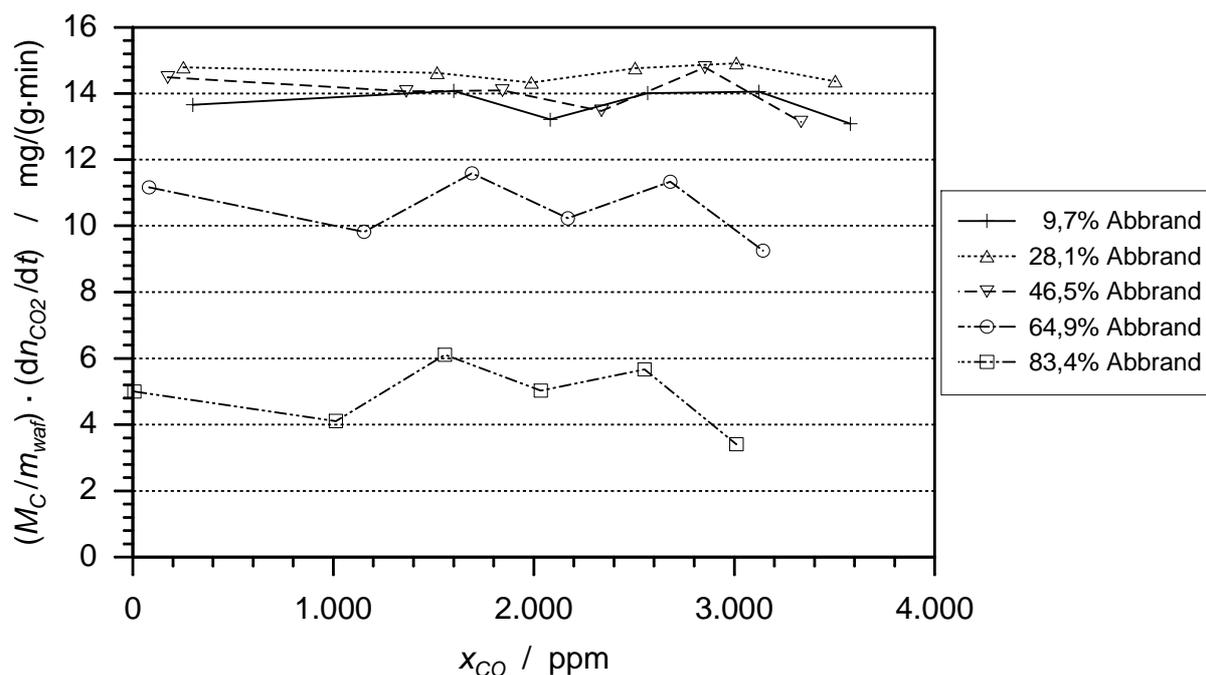


Abbildung 4.32: Der auf die wasser- und aschefreie Probenmasse bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlendioxids bei einer Probertemperatur von $351,5^\circ\text{C}$, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Kohlenmonoxids am Reaktorausgang

Oxidationsversuchs weiterhin deutlich sichtbar ist. Aufgrund der Heterogenität des Probenmaterials und der Meßungenauigkeiten wäre eine Aussage über Einflußtendenzen, die sich auf die Ergebnisse eines einzelnen Versuchs stützte nicht zu vertreten. Somit kann aus der Betrachtung der beiden Abbildungen ?? und ?? kein eindeutiger Einfluß der CO -Konzentration auf die Reaktionen zur Bildung von CO und CO_2 festgestellt werden.

4.4.7 Variation der Kohlendioxidkonzentration

Um den Einfluß der Kohlendioxidkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wird dem Reaktionsgas während der Oxidationsversuche CO_2 mit einem Stoffmengenanteil von bis zu 5% zudosiert. Somit variiert der CO_2 -Stoffmengenanteil bei einem Abbrand von 9,7% zwischen 0,23 und 5,4% sowie bei einem Abbrand vom 83,4% zwischen 0,015 und 5,04%. Auch hier gelten für die Probertemperatur während der Oxidation und die Auswahl der Siebfraktion für die Proben die gleichen Vorgaben wie bei der Variation der Sauerstoffkonzentration. Die Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen ?? und ?? dargestellt.

In den beiden $\mathcal{R}_{m,i}-x_{\text{CO}_2}$ -Diagrammen, Abbildungen ?? und ??, ist erwartungsgemäß

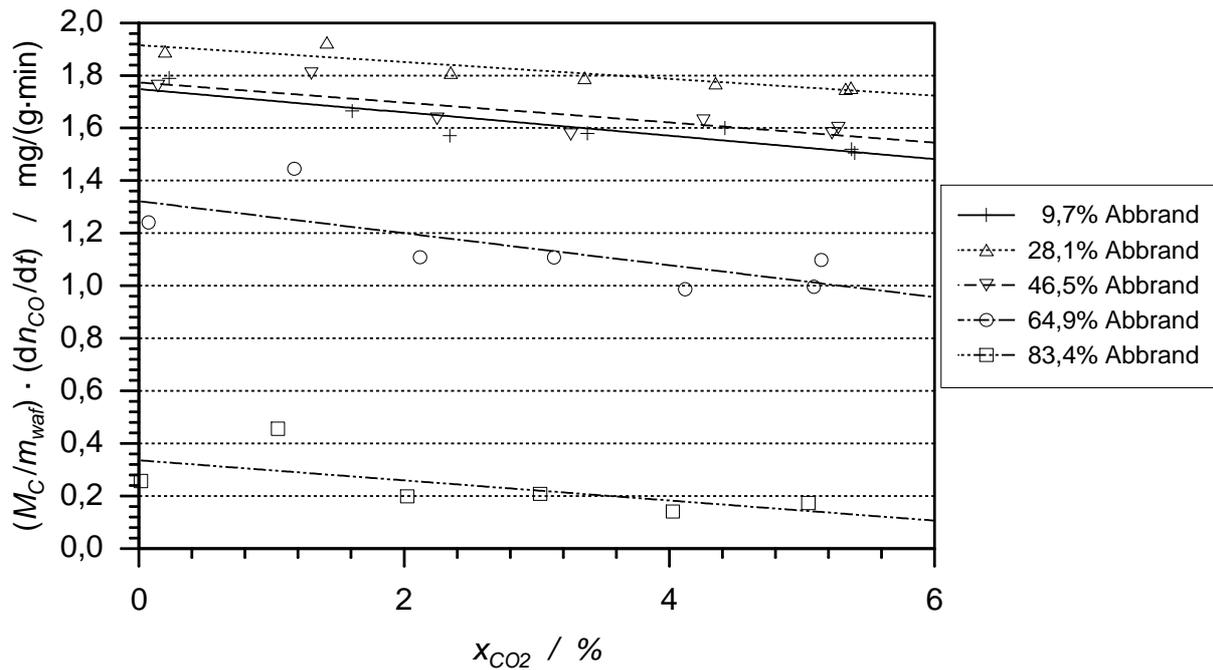


Abbildung 4.33: Der auf die wasser- und aschefreie Probenmasse bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlenmonoxids bei einer Proben­temperatur von $351,5^\circ\text{C}$, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Kohlendioxids am Rektorausgang

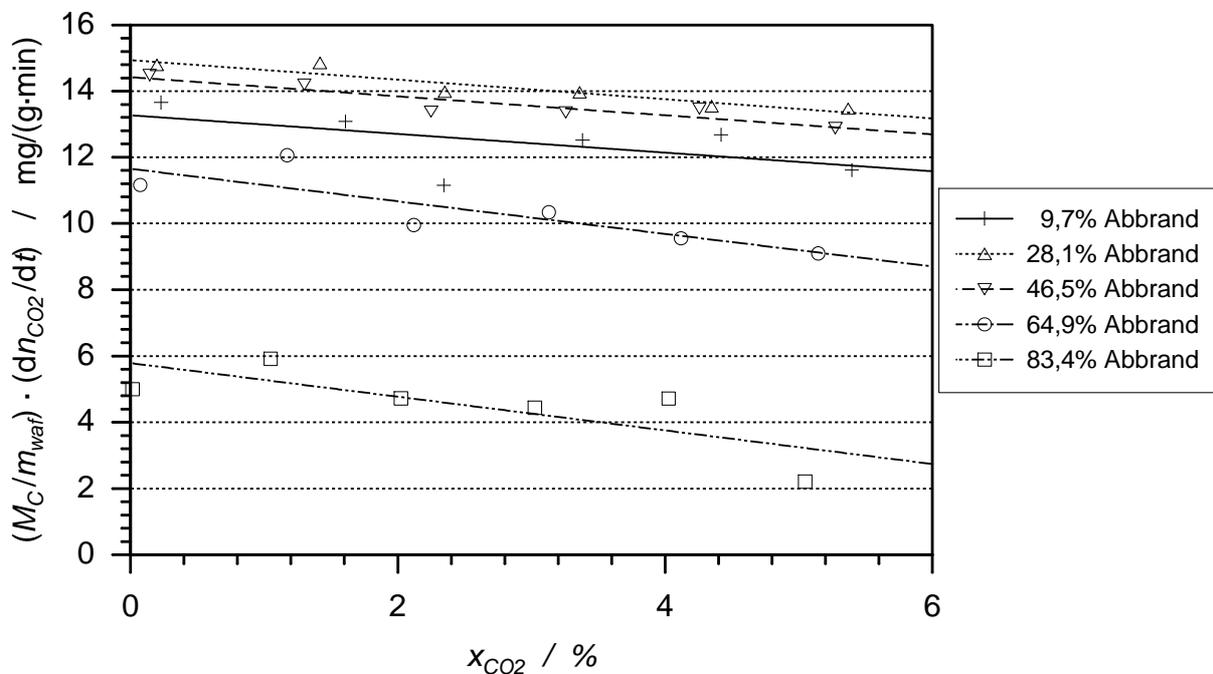


Abbildung 4.34: Der auf die wasser- und aschefreie Probenmasse bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlendioxids bei einer Proben­temperatur von $351,5^\circ\text{C}$, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Kohlendioxids am Rektorausgang

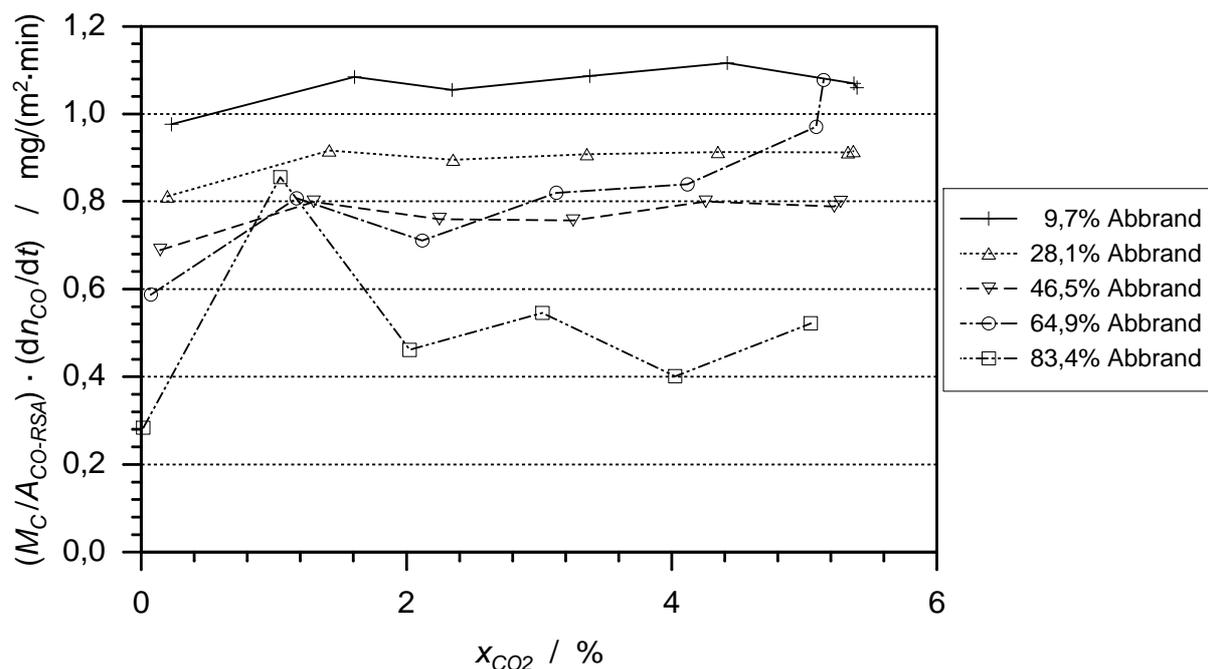


Abbildung 4.35: Der auf die CO-RSA bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlenmonoxids bei einer Proben­temperatur von $351,5^\circ C$, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Kohlendioxids am Rektorausgang

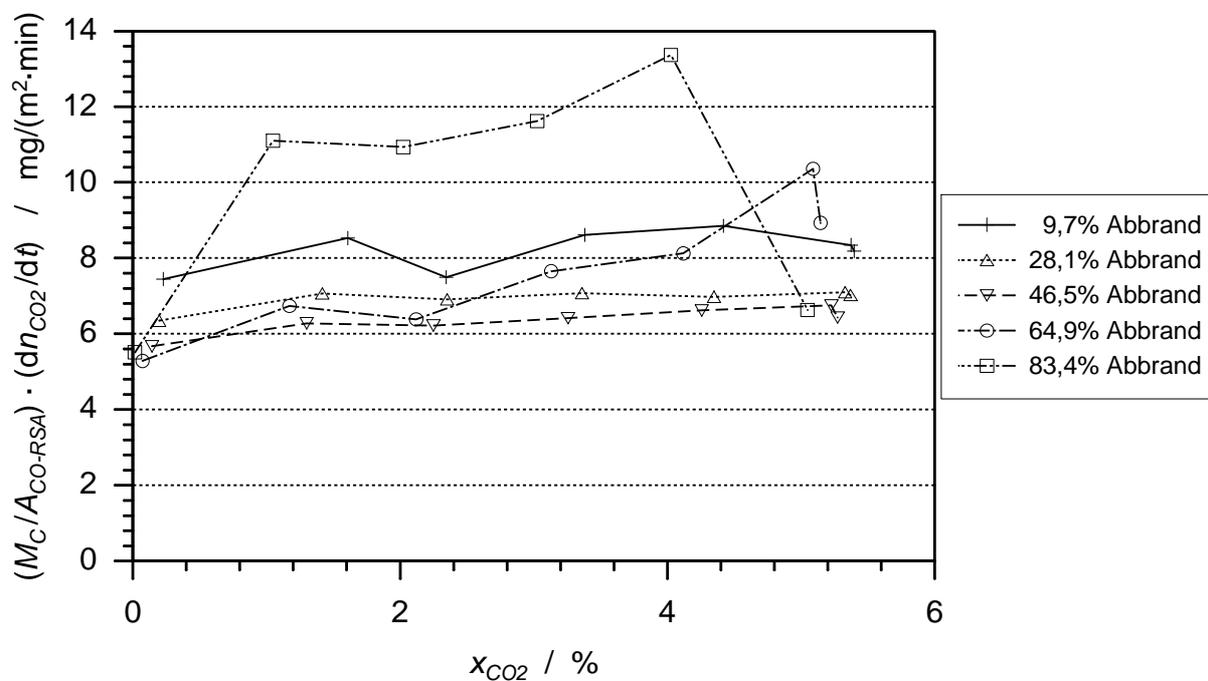


Abbildung 4.36: Der auf die CO-RSA bezogene Reaktionsstrom des gebildeten Kohlendioxids bei einer Proben­temperatur von $351,5^\circ C$, aufgetragen über dem Stoffmengenanteil des Kohlendioxids am Rektorausgang

ein leichtes Absinken des Reaktionsstroms mit steigender CO_2 -Konzentration zu beobachten. Dies erklärt sich aus dem bereits in Kapitel ?? beschriebenen Einfluß der CO_2 -Konzentration auf die CO-RSA. Zur Unterstützung dieser Annahme wird in den Abbildungen ?? und ?? der auf die CO-RSA bezogene Reaktionsstrom über dem Stoffmengenanteil des Kohlendioxids aufgetragen. Folgerichtig zeigen die beiden $\mathcal{R}_{\text{CO-RSA},i}-x_{\text{CO}_2}$ -Diagramme kein Abfallen des Reaktionsstroms bei ansteigendem CO_2 -Stoffmengenanteil. Der Eindruck eines Anstiegs des Reaktionsstroms mit dem CO_2 -Stoffmengenanteil beruht vor allem auf den Werten des Versuchs ohne CO_2 -Zudosierung zum Reaktionsgas und den Ergebnissen bei einem Abbrand von 64,9%. Aus diesem Grund, und da der Einfluß der CO_2 Konzentration auf die Werte für die CO_2 -RSA nicht ermittelt werden kann, ist aus den Diagrammen keine weitere Aussage abzuleiten.

5 Reaktionsmodell für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion

Die Stoffumwandlungen während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Oxidationsexperimente verlaufen, wie in Kapitel ?? nachgewiesen, unabhängig von den beteiligten Transportprozessen. So können die Versuchsergebnisse ohne die Berechnung von Stoff- und Wärmetransport zur Bildung eines Modells für den Quellterm der Stoffbilanz verwendet werden.

Zunächst wird aus den in Kapitel ?? vorgestellten Ergebnissen ein Reaktionsmechanismus mit sechs Elementarreaktionen entwickelt. Mit Hilfe eines Optimierungsalgorithmus auf Basis der Evolutionsstrategie werden für die einzelnen Teilreaktionen kinetische Parameter ermittelt. Schließlich werden die Ergebnisse der Berechnungen der Bildungsgeschwindigkeit für CO und CO₂ aus den ermittelten kinetischen Parametern der Teilreaktionen und aus den Konzentrationsmessungen verglichen.

5.1 Formulierung des Reaktionsmechanismus anhand der experimentell ermittelten Daten

Eine wichtige Rolle bei der Formulierung des Reaktionsmechanismus kommt der Unterscheidung verschiedener Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe zu. Wie in Kapitel ?? ausgeführt, läßt sich aus den Ergebnissen der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) ableiten, daß eine Unterscheidung in zwei verschiedene Arten angemessen ist. Diese beiden Arten von Oberflächenkomplexen sind einerseits diejenigen, die als Kohlenmonoxid (CO), andererseits jene, die als Kohlendioxid (CO₂) desorbieren. Ihnen wird ein einzelnes, an der Kohlenstoffoberfläche chemisorbiertes Sauerstoffatom (C(O)-Komplex) bzw. zwei am gleichen aktiven Zentrum chemisorbierte Sauerstoffatome (C(O₂)-Komplex) zugeordnet. Diese Betrachtung geht auf die Untersuchungen von Zhuang et al. [?] mit verschiedenen Sauerstoff-Isotopen zurück.

Die Elementarreaktion der Sorption eines Sauerstoffmoleküls unter Bildung eines C(O₂)-Komplexes,



ist ein Bestandteil fast aller in der Literatur dokumentierten Reaktionsmechanismen. Diese Art der Bildung von C(O₂)-Komplexen wird auch durch die vorliegenden Meßergebnisse nicht in Zweifel gezogen, zumal die Anpassung der Abhängigkeit der C(O₂)-Konzentration vom Sauerstoffpartialdruck durch eine Langmuir-Isotherme gute Ergebnisse liefert.

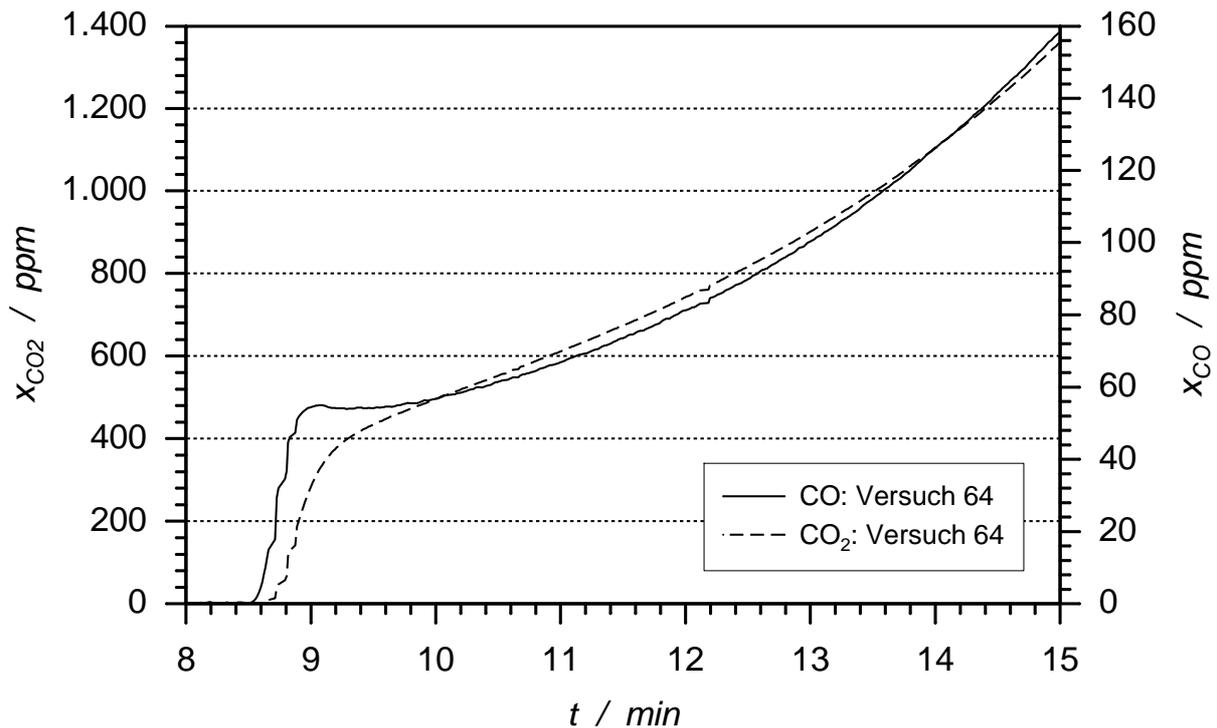


Abbildung 5.1: Stoffmengenanteil von CO und CO₂ am Reaktorausgang während der Einlaufphase der Oxidation

Um den Reaktionsmechanismus nicht zu ausführlich zu formulieren, also die Anzahl der Elementarreaktionen zu begrenzen, soll die Bildung von C(O)-Komplexen lediglich auf zwei verschiedenen Wegen möglich sein. Die Elementarreaktion zur Bildung zweier C(O)-Komplexe durch Dissoziation eines C(O₂)-Komplexes ist Bestandteil aller dokumentierten Reaktionsmechanismen, in denen zwischen C(O) und C(O₂)-Komplexen differenziert wird und wird daher auch in den hier entwickelten Reaktionsmechanismus aufgenommen:



Zwei weitere Elementarreaktionen zur Bildung von C(O)-Oberflächenkomplexen sind die dissoziative Chemisorption eines Sauerstoffmoleküls unter gleichzeitiger Bildung eines C(O)-Komplexes und eines CO-Moleküls sowie die direkte Bildung zweier C(O)-Komplexe aus der Reaktion der Kohlenstoffoberfläche mit einem Sauerstoffmolekül:



Die in Gleichung ?? dargestellte Elementarreaktion wird jedoch nur in Reaktionsmechanismen verwendet, in denen lediglich C(O)-Komplexe auftauchen. Dagegen wird die Annahme der simultanen Bildung eines C(O)-Komplexes und eines CO-Moleküls, vgl.

Gleichung ??, durch den Verlauf des CO-Stoffmengenanteils während der Einlaufphase der Oxidation gestützt.

Die Abbildung ?? zeigt den Verlauf des Stoffmengenanteils von CO und CO₂ während der Startphase eines Oxidationsversuchs. Die leichte Zeitverzögerung im ersten Anstieg für den CO₂-Stoffmengenanteil resultiert aus der Anordnung der Gasanalysatoren. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, daß, im Gegensatz zum CO₂, der Verlauf des Stoffmengenanteils des CO zunächst ein Maximum erreicht, dann leicht abfällt und schließlich analog zum CO₂-Signal ansteigt. Unter Verwendung eines Massenspektrometers zur Gasanalyse ist dieser Effekt wesentlich deutlicher zu erkennen, vgl. Abbildung ?? Dieser Verlauf kann durch die Teilreaktion ?? erklärt werden.

Da zu Beginn eines Oxidationsversuchs, bzw. nach Abschluß der Probenvorbehandlung, keine reaktiven Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe auf der Probenoberfläche verblieben sind, müssen diese zunächst gebildet werden, um eine weitere Reaktion zu CO oder CO₂ zu ermöglichen. Daneben kann angenommen werden, daß zu diesem Zeitpunkt auf der C(O)- und C(O₂)-freien Oberfläche die Bildung solcher Komplexe zunächst recht schnell abläuft. So läßt sich der Verlauf der CO-Konzentration anhand der Teilreaktion ?? aus der spontanen Bildung von C(O)-Komplexen, die dann jedoch etwas nachläßt, erklären. Daher erhält diese Elementarreaktion den Vorzug vor der in Gleichung ?? dargestellten.

Ahmed und Back [?] führten 1985 folgende Elementarreaktion zur Bildung von CO₂ unter Beteiligung eines C(O)-Komplexes und eines Sauerstoffmoleküls ein:



Diese Teilreaktion wird auch in späteren Arbeiten von Floess et al. [?] sowie Hurt und Calo [?] verwendet und durch Untersuchungen von Crick et al. [?] mit verschiedenen Sauerstoffisotopen nachgewiesen. Die in Gleichung ?? dargestellte Teilreaktion erklärt die Abhängigkeit der CO₂-Bildungsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Verliefe die Bildung von CO₂ lediglich über die Schritte Sorption / Oberflächenreaktion / Desorption, wären so deutliche Geraden in den Reaktionsstrom- x_{O_2} -Diagramm, siehe Abbildungen ??, ?? und ??, nicht zu erwarten. Die gleiche Funktion erfüllt die Teilreaktion ?? für die Bildung von CO, vgl. Abbildungen ?? und ??.

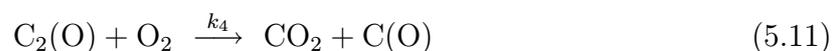
Komplettiert wird der Reaktionsmechanismus durch die Desorptionsreaktionen der C(O)- und C(O₂)-Oberflächenkomplexe zu CO und CO₂:



Zusätzlich zur Desorption der C(O₂)-Komplexe ist die Teilreaktion ?? als Hin- und Rückreaktion formuliert. Die Rückreaktion, also die Chemisorption von CO₂ unter Bildung von C(O₂) erklärt die leicht verringerte CO- und CO₂-Bildung, die zum großen Teil über C(O)-Komplexe verläuft, bei Zugabe von gasförmigem CO₂, vgl. Kapitel ?? und ??.

Für die Formulierung des Reaktionsmechanismus zur reaktionskinetischen Auswertung werden im folgenden mehrere an einer Elementarreaktion beteiligte und zur festen Probe gehörende Kohlenstoffatome zusammengefaßt, so wird beispielsweise C+C zu C₂ und C+C(O) zu C₂(O). Dies hat den Hintergrund, daß die zum Feststoffkörper gehörenden Kohlenstoffatome nicht mobil sind. Streng genommen müßte für die Teilreaktion ?? von einer Reaktionsordnung von zwei bezüglich Kohlenstoff ausgegangen werden. Sogenannte freie Kohlenstoffatome müssen aber nicht zwangsläufig ein aktives Zentrum zur Bildung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexen darstellen, sondern können durch die Reaktion des benachbarten Kohlenstoffatoms in dessen Reaktion einbezogen bzw. gebildet werden. So gesehen verfügt jede reaktive Kohlenstoff-Oberflächenstelle über eine benachbarte „freie“ Kohlenstoffstelle. Die Reaktionsordnung bezüglich Kohlenstoff in Teilreaktion ?? muß dann eins sein.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit läßt sich, zusammengefaßt, der vorgestellte Reaktionsmechanismus für die Reaktion von gasförmigem Sauerstoff mit einem Kohlenstoffmaterial folgendermaßen formulieren:



5.2 Mathematischer Ansatz und Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter

Jeder Elementarreaktion j kann ein Ansatz für die äquivalente Reaktionsgeschwindigkeit gemäß Kapitel ?? zugeordnet werden:

$$r_j = \frac{r_{i,j}}{\nu_{i,j}} = \frac{1}{\nu_{i,j} \mathcal{O}} \cdot \frac{dn_{i,j}}{dt} = k_j \cdot \prod_e^{\text{Edukte}} \left(\frac{n_e}{\mathcal{O}} \right)^{\nu_{e,j}} = k_{0,j} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,j}}{RT}\right) \cdot \prod_e^{\text{Edukte}} \left(\frac{n_e}{\mathcal{O}} \right)^{\nu_{e,j}}. \quad (5.14)$$

In dieser Gleichung ergeben sich der stöchiometrische Koeffizient $\nu_{i,j}$ der Spezies i sowie die beteiligten Edukte e und deren stöchiometrische Koeffizienten $\nu_{e,j}$ direkt aus der Formulierung der betrachteten Elementarreaktion j . Da die Temperatur T und die Konzentration aller beteiligten Spezies, mit Ausnahme der voreingestellten Sauerstoffkonzentration, gemessen werden, fehlt lediglich die Bestimmung des Reaktionsorts \mathcal{O} .

Wie in Kapitel ?? beschrieben, wird in den letzten Jahren allgemein die spezifische reaktive innere Oberfläche (RSA) der Kohlenstoffmaterialien als Reaktionsort für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion verwendet. In diesen Arbeiten wird jedoch lediglich ein summarischer RSA-Wert benutzt, der den oft stark unterschiedlichen Werten für die CO- und CO₂-RSA nicht gerecht wird. Darüber hinaus konnte in Kapitel ?? nachgewiesen werden, daß auch das Verhältnis von CO-RSA zu CO₂-RSA im Verlauf der Oxidation nicht konstant ist. Aus diesem Grund scheidet eine summarische Größe aus CO- und CO₂-RSA für die Beschreibung des Reaktionsortes aus. Da allerdings allen Elementarreaktionen der gleiche Reaktionsort zugeordnet werden soll, ist es nicht angemessen, eine einzelne Form der RSA als Reaktionsort zu verwenden.

Für die Wahl des Reaktionsorts empfiehlt es sich vielmehr, eine an die gesamte, der Reaktion zur Verfügung stehende Kohlenstoffmenge gebundene Größe zu benutzen. Daher wird im folgenden das Volumen der zum betrachteten Zeitpunkt in der Probe vorhandenen Kohlenstoffmenge V_C als Reaktionsort \mathcal{O} verwendet. Somit werden während der Modellrechnung alle auftretenden Stoffmengen und Stoffmengenänderungen auf dieses Volumen bezogen.

$$\mathcal{O} = V_C = m_{waf} \cdot w_C \cdot \frac{1}{\rho_{Graphit}} \quad (5.15)$$

Zur Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter werden zunächst die während der Oxidationsversuche gebildeten und kontinuierlich gemessenen Stoffmengen der Spezies Kohlenmonoxid CO und Kohlendioxid CO₂ bilanziert. Dabei wird aufgrund der in Kapitel ?? getroffenen Annahmen für die Spezies der festen Phase im weiteren Verlauf der Index „2“ für den Kohlenstoff weggelassen. Aus den in Kapitel ?? diskutierten Gründen gelte:

$$c_{C_2(O)} = c_{C(O)} , \quad c_{C_2(O_2)} = c_{C(O_2)} , \quad c_{C_2} = c_C . \quad (5.16)$$

Die Stoffmengenbilanzgleichungen für CO und CO₂ können also geschrieben werden als:

$$\frac{\partial c_{CO}}{\partial t} = r_{CO,\Sigma} = k_3 \cdot c_C \cdot c_{O_2} + k_5 \cdot c_{C(O)} , \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial c_{CO_2}}{\partial t} = r_{CO_2,\Sigma} = k_4 \cdot c_{C(O)} \cdot c_{O_2} + k_6 \cdot c_{C(O_2)} - k_7 \cdot c_{CO_2} . \quad (5.18)$$

Die Auswertung der Sauerstoffbilanzgleichung erscheint aufgrund der sehr geringen Änderung des O₂-Stoffmengenanteils ($\Delta x_{O_2}/x_{O_2} < 0,05$) unpraktikabel, weshalb während der Oxidationsversuche auf die kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration verzichtet worden ist. Eine Auswertung der Kohlenstoffbilanzgleichung, die über die aufgezeichnete Massenänderung verlaufen könnte, ist ebenfalls nicht zweckmäßig. Wie in Kapitel ?? gezeigt wird, entspricht die so ermittelte Änderung der Kohlenstoffmasse näherungsweise der Summe des im gleichen Zeitraum durch Bildung von CO und CO₂ umgesetzten Kohlenstoffs. Somit ist die Kohlenstoffbilanz linear abhängig von den Gleichungen ?? und ??.

Für eine weitere Bilanzierung von beteiligten Spezies verbleiben lediglich die Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe. Da deren Bildungsgeschwindigkeit annähernd der Verbrauchsgeschwindigkeit entspricht, kann die Bodensteinsche Quasistationaritätsbedingung angewendet werden. Die beiden Bilanzgleichungen lauten also:

$$C(O) - \text{Komplex} : \quad 2k_2 \cdot c_{C(O_2)} + k_3 \cdot c_C \cdot c_{O_2} - k_5 \cdot c_{C(O)} \approx 0 \quad (5.19)$$

$$C(O_2) - \text{Komplex} : \quad k_1 \cdot c_C \cdot c_{O_2} - k_2 \cdot c_{C(O_2)} - k_6 \cdot c_{C(O_2)} + k_7 \cdot c_{CO_2} \approx 0 \quad (5.20)$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_j aus dem Produkt des dazugehörigen präexponentiellen Faktors $k_{0,j}$ und dem temperaturabhängigen Term $\exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ bestehen, lautet das zur Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter verwendete Gleichungssystem:

$$\frac{\partial c_{CO}}{\partial t} = k_{0,3} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,3}}{RT}\right) \cdot c_{C_2} \cdot c_{O_2} + k_{0,5} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,5}}{RT}\right) \cdot c_{C(O)} \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial t} = & k_{0,4} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,4}}{RT}\right) \cdot c_{C_2(O)} \cdot c_{O_2} + k_{0,6} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,6}}{RT}\right) \cdot c_{C(O_2)} \\ & - k_{0,7} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,7}}{RT}\right) \cdot c_{CO_2} \end{aligned} \quad (5.22)$$

$$\begin{aligned}
0 = & 2 k_{0,2} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,2}}{RT}\right) \cdot c_{C_2(O_2)} + k_{0,3} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,3}}{RT}\right) \cdot c_{C_2} \cdot c_{O_2} \\
& - k_{0,5} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,5}}{RT}\right) \cdot c_{C(O)}
\end{aligned} \tag{5.23}$$

$$\begin{aligned}
0 = & k_{0,1} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,1}}{RT}\right) \cdot c_C \cdot c_{O_2} - k_{0,2} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,2}}{RT}\right) \cdot c_{C_2(O_2)} \\
& - k_{0,6} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,6}}{RT}\right) \cdot c_{C(O_2)} + k_{0,7} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,7}}{RT}\right) \cdot c_{CO_2}
\end{aligned} \tag{5.24}$$

Alle vier Bilanzgleichungen sind für jeden Meßpunkt jedes Oxidationsversuchs ansetzbar, d. h. auch, daß aus zwei beliebigen Versuchsreihen bei verschiedener Temperatur alle 14 Parameter bestimmt werden könnten. Für die Parameteroptimierung werden neun Oxidationsversuche in einem Temperaturbereich von 332 und 353 °C ausgewählt. Für jeden dieser Versuche werden zunächst die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_j(T)$ aus den Messungen bei den ersten drei Abbrandstufen durch die Minimierung der Fehlerquadratsumme für die Lösung des o. g. Gleichungssystems, Gleichungen ?? bis ??, optimiert.

Zur numerischen Minimumsuche wird ein Algorithmus von Lawrenz und Ahmed [?] nach der in den 1960er Jahren entwickelten und seit den 1990er Jahren verstärkt im technischen Bereich eingesetzten Evolutionsstrategie verwendet.

Die Evolutionsstrategie ist eine stochastische Suchmethode und basiert auf dem Grundprinzip, daß aus gegebenen Parametersätzen, sogenannten Eltern, unter Verwendung eines Zufallsgenerators neue Parametersätze, sogenannte Nachkommen, erzeugt werden, von denen durch Abgleich mit der Zielfunktion Eltern für die nächste Generation ausgewählt werden. Während dieses Prozesses wird sowohl die Suchrichtung wie auch die Schrittweite optimiert.

Unterscheidungsmerkmale verschiedener Evolutionsstrategien sind vor allem die Anzahl der Eltern einer Generation, die Anzahl der Eltern die jeweils für die Generierung eines Nachkommen ausgewählt werden und die Anzahl der pro Generation erzeugten Nachkommen. Zusätzlich wird zwischen sogenannten Komma-Strategien, deren Eltern grundsätzlich aus Nachkommen der vorhergehenden Generation bestehen und sogenannten Plus-Strategien, bei denen auch die Eltern einer Generation in die Auswahl für die Eltern der nächsten Generation einbezogen werden können.

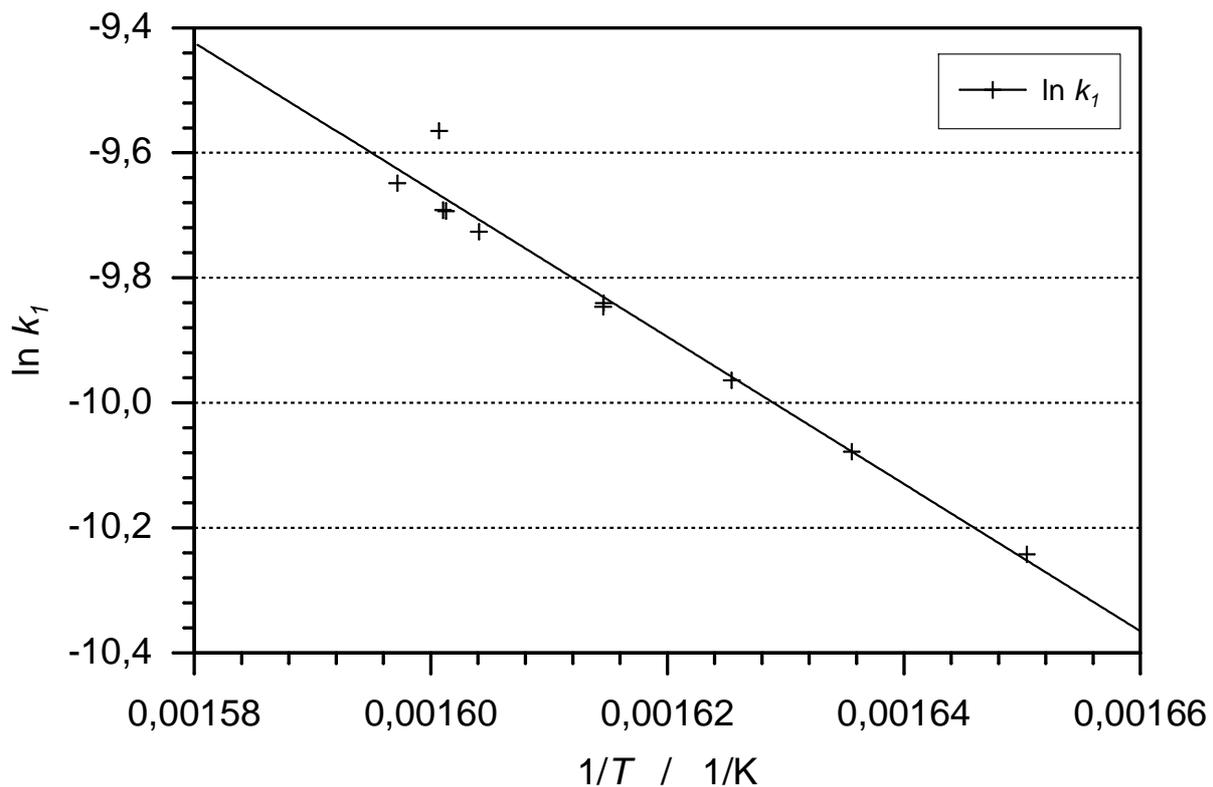


Abbildung 5.2: Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter $k_{0,j}$ und $E_{A,j}$ im $\ln k_j$ - $1/T$ -Diagramm am Beispiel der ersten Elementarreaktion ($j = 1$)

Eine Übersicht über die Grundlagen und die technischen Einsatzmöglichkeiten von evolutionären Optimierungsalgorithmen geben Rechenberg [?], Schwefel [?] sowie Dasgupta und Michalewicz [?].

Für die in dieser Arbeit durchgeführte Parameteroptimierung ergibt eine in Fortran 99 programmierte sogenannte (6/6,25)-Evolutionstrategie gute Ergebnisse. Diese Komma-Strategie verwendet pro Generation 6 Eltern, wobei die 25 Nachkommen einer Generation durch Rekombination aller 6 Eltern gebildet werden.

Die Logarithmierung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_j(T)$ liefert:

$$\ln k_j(T) = \ln k_{0,j} - \frac{E_{A,j}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.25)$$

Wird also der natürliche Logarithmus der optimierten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_j(T)$ über der dazugehörigen reziproken absoluten Reaktionstemperatur T^{-1} in einem Diagramm aufgetragen, so ergibt sich der präexponentielle Faktor $k_{0,j}$ aus dem Ordinatenabschnitt und die Aktivierungsenergie $E_{A,j}$ aus der Steigung der ausgleichenden Geraden. Die Abbildung ?? zeigt exemplarisch eine solche Bestimmung

Tabelle 5.1: Kinetische Parameter für die Elementarreaktionen des entwickelten Reaktionsmechanismus

j	Elementarreaktion	$k_{0,j}$	$E_{A,j} / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
1	$\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}(\text{O}_2)$	$9,53 \cdot 10^3$	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}}$	97,8
2	$\text{C}_2(\text{O}_2) \longrightarrow 2 \text{C}(\text{O})$	$4,10 \cdot 10^6$	$\frac{1}{\text{min}}$	92,9
3	$\text{C}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}(\text{O}) + \text{CO}$	$1,18 \cdot 10^8$	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}}$	142,6
4	$\text{C}_2(\text{O}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}(\text{O})$	$2,61 \cdot 10^{10}$	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}}$	117,0
5	$\text{C}(\text{O}) \longrightarrow \text{CO}$	$1,71 \cdot 10^9$	$\frac{1}{\text{min}}$	106,4
6	$\text{C}(\text{O}_2) \longrightarrow \text{CO}_2$	$3,96 \cdot 10^{11}$	$\frac{1}{\text{min}}$	151,7
7	$\text{CO}_2 \longrightarrow \text{C}(\text{O}_2)$	$7,94 \cdot 10^6$	$\frac{1}{\text{min}}$	61,7

der reaktionskinetischen Parameter für die erste Elementarreaktion des in Kapitel ?? formulierten Reaktionsmechanismus. Die berechneten Werte der reaktionskinetischen Parameter $k_{0,j}$ und $E_{A,j}$ für die einzelnen Elementarreaktionen sind in Tabelle ?? zusammengefaßt.

Des weiteren lassen sich aus den Gleichungen ?? bis ?? für die Bildung von CO und CO₂ summarische Reaktionsgeschwindigkeitsansätze formulieren. Dabei können unter Verwendung der Gleichungen ?? und ?? die Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe eliminiert werden. Es ergeben sich somit folgende Reaktionsgeschwindigkeitsansätze:

$$r_{\text{CO}} = 2 \left(k_3 + \frac{k_1}{1 + \frac{k_6}{k_2}} \right) c_{\text{C}} \cdot c_{\text{O}_2} + \frac{2 k_7}{1 + \frac{k_6}{k_2}} c_{\text{CO}_2} \quad , \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} r_{\text{CO}_2} = & \frac{k_1}{1 + \frac{k_2}{k_6}} c_{\text{C}} \cdot c_{\text{O}_2} + \frac{k_4}{k_5} \left(k_3 + \frac{2 k_1}{1 + \frac{k_6}{k_2}} \right) c_{\text{C}} \cdot c_{\text{O}_2}^2 \\ & + k_7 \left(\frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_6}} - 1 \right) c_{\text{CO}_2} + \frac{k_4}{k_5} \cdot \frac{2 k_7}{1 + \frac{k_6}{k_2}} c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{O}_2} \quad . \end{aligned} \quad (5.27)$$

Es sei angemerkt, daß die Eliminierung der Konzentration der Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe zu einer Einschränkung des Bereichs führt, in dem Berechnungen unter Verwendung der in Tabelle ?? aufgeführten Parameterwerte zuverlässige Werte liefern. So läßt sich die durch Zumischen von CO₂ reduzierte Bildungsgeschwindigkeit für CO und CO₂ nicht durch die o. g. Reaktionsgeschwindigkeitsansätze beschreiben.

5.3 Validierung des Modells und Diskussion der Ergebnisse für die reaktionskinetischen Parameter

Zur Überprüfung der Aussagekraft der berechneten reaktionskinetischen Parameter wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von CO und CO₂ über einen nicht zur Bestimmung der reaktiven inneren Oberfläche unterbrochenen Oxidationsverlauf bis zu einem Abbrand von 85 % berechnet und mit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit verglichen.

Als Reaktionsort wird dabei das Volumen des in der Probe vorhandenen festen Kohlenstoffs gewählt, da die Auswahl der Feststoffoberfläche als Reaktionsort durch die Unterscheidung zweier verschiedener Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe ungeeignet ist, siehe Kapitel ???. In die Bestimmung für den gemessenen Reaktionsstrom geht die am Reaktorausritt ermittelte Konzentration von CO und CO₂ sowie der den Reaktor durchströmende Gasstrom ein.

Die Ermittlung der berechneten Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt unter Verwendung der Gleichungen ?? und ?. Um für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von CO die Konzentration des festen Kohlenstoffs, die sich indirekt aus dem Wägesignal ergibt, zu eliminieren, wird die Bodenstein-Beziehung für die C(O)-Oberflächenkomplexe, siehe Gleichung ??, genutzt. Die Bodenstein-Beziehung für die C(O₂)-Oberflächenkomplexe, siehe Gleichung ??, wird zur Eliminierung der Kohlendioxid-Konzentration bei der Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit von CO₂ verwendet.

Als Berechnungsparameter für den Reaktionsstrom verbleiben damit lediglich die Proben-temperatur, der Gasstrom im Reaktor, die Sauerstoffkonzentration sowie die Konzentration der Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe. Die Konzentration der Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe wird aus der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche berechnet, deren Verlauf durch eine Approximation mit einem Polynom zweiten Grades, siehe Abbildung ??, angenähert wird:

$$c_{C(O)} = \frac{1}{A_C \cdot N_A} \cdot \frac{A_{CO-RSA}}{m_{waf}} \cdot \frac{\rho_{Graphit}}{w_{C,waf}} \quad (5.28)$$

$$c_{C(O_2)} = \frac{1}{A_C \cdot N_A} \cdot \frac{A_{CO_2-RSA}}{m_{waf}} \cdot \frac{\rho_{Graphit}}{w_{C,waf}} \quad (5.29)$$

Die Ergebnisse des Vergleichs der aus den kinetischen Parametern und der gemessenen Produktgaskonzentration berechneten Reaktionsgeschwindigkeit sind in den Abbildungen ?? und ?? dargestellt.

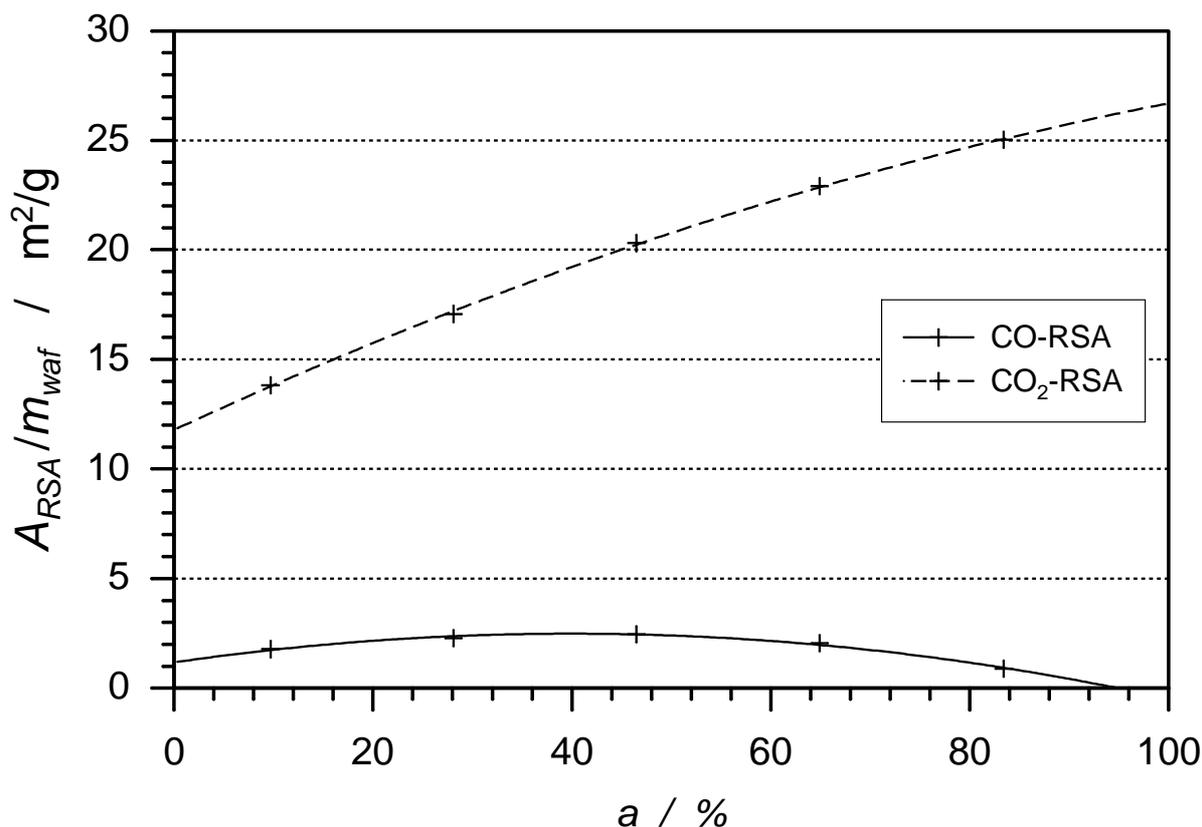


Abbildung 5.3: Approximation des Verlaufs der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche über dem Abbrand durch Polynome 2. Grades

Vor dem Hintergrund der Problematik, die Reaktion eines festen und heterogen aufgebauten Naturstoffs mit einem relativ übersichtlichen chemischen Reaktionsmodell zu beschreiben, zeigen die Diagramme eine sehr gute Übereinstimmung der aus dem Modell berechneten Reaktionsgeschwindigkeit mit den gemessenen Werten. Vor allem die Werte für die Bildung von CO bei höherem Abbrand sind beachtlich, da in die Ermittlung der kinetischen Parameter lediglich Meßwerte aufgenommen worden sind, deren Abbrand maximal 46,5 % beträgt.

Die Schwierigkeiten für die Beschreibung der Meßwerte mit dem vorgestellten Reaktionsmechanismus liegen erwartungsgemäß in der eingeschränkten Reproduzierbarkeit der Anfangs- und der späten Endphase der Oxidation. So wurde der betrachtete Oxidationsversuch bei einem Abbrand von ca. 85 % abgebrochen, doch ist aus den Darstellungen abzuleiten, daß eine Auftragung über diesen Punkt hinaus, weniger gute Übereinstimmung der Werte erzielen würde. Trotz aller Ungenauigkeiten für die Messungen bei so hohem Abbrand, scheint es jedoch deutlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit real flacher und damit wesentlich langsamer abklingend verläuft als in den Modellrechnungen.

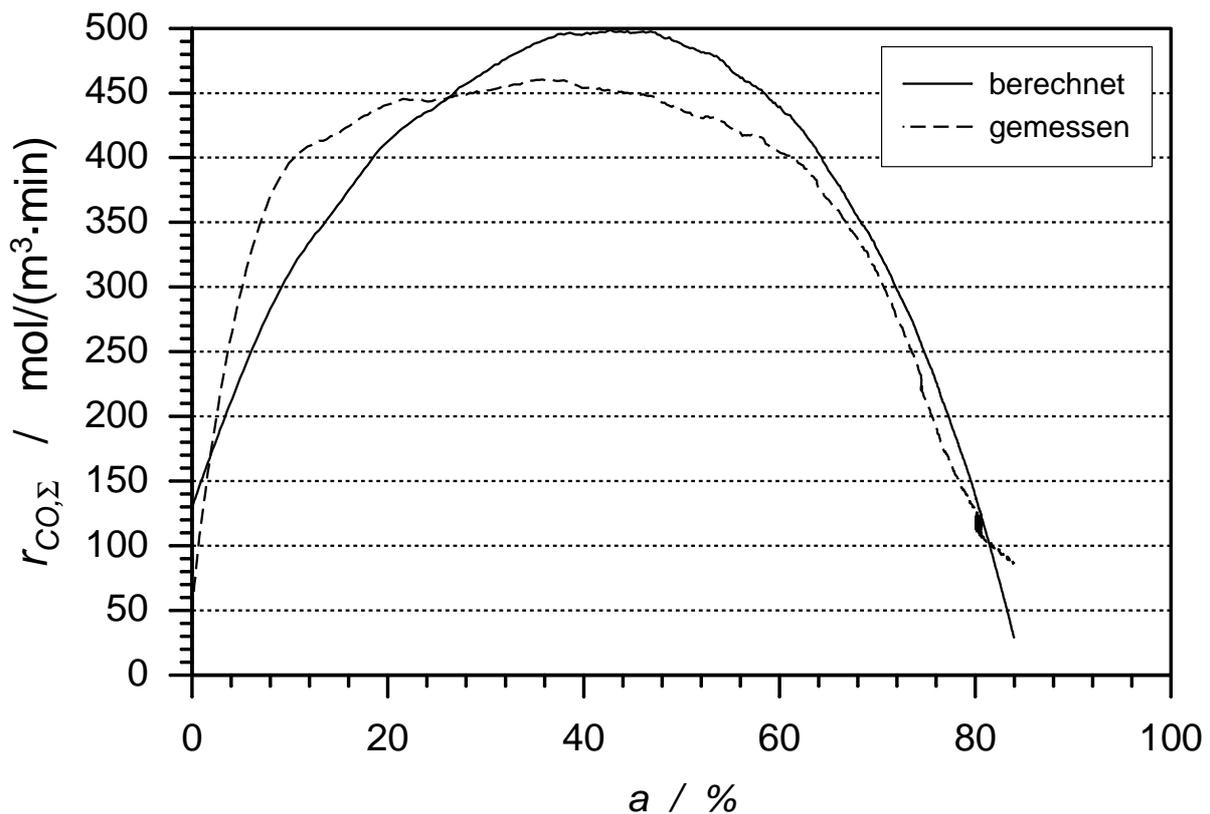


Abbildung 5.4: Gemessene und berechnete Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von CO über dem Abbrand

Das etwas schwerwiegendere Defizit in der Wiedergabe der experimentellen Daten liegt in der fehlenden Übereinstimmung zu Beginn der Oxidation. So ist das Modell nicht in der Lage, die während der Einlaufphase der Oxidation stark ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit abzubilden, ohne dabei im weiteren Verlauf große Differenzen zu produzieren. Zum einen ist die Ursache für die Abbildungsprobleme sowohl in der Einlaufphase wie auch in der Endphase der Oxidation in der im Modell vereinfachten Darstellung der Oberflächenreaktionen zu sehen. Zwar erlauben die Ergebnisse der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) eine reduzierte Einteilung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe in zwei Kategorien, doch beweisen sie durch die Peakverschiebungen auch eine über den Oxidationsverlauf veränderliche Feststoffoberfläche.

Ein weiterer Grund für die Differenzen in der Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit für die frühe und die späte Reaktionsphase ist der Mangel an Werten für die RSA in diesen Bereichen. Die Schwierigkeiten der RSA-Bestimmung bei hohem Abbrand sind bereits in Kapitel ?? diskutiert worden. Ein Problem bei Versuchsstart ist, daß die vorgestellte Methode zur Messung der RSA eine teiloxidierte Probe verlangt. Daneben bergen die sich zu Beginn drastisch ändernden Parameter Temperatur und Produktgas-

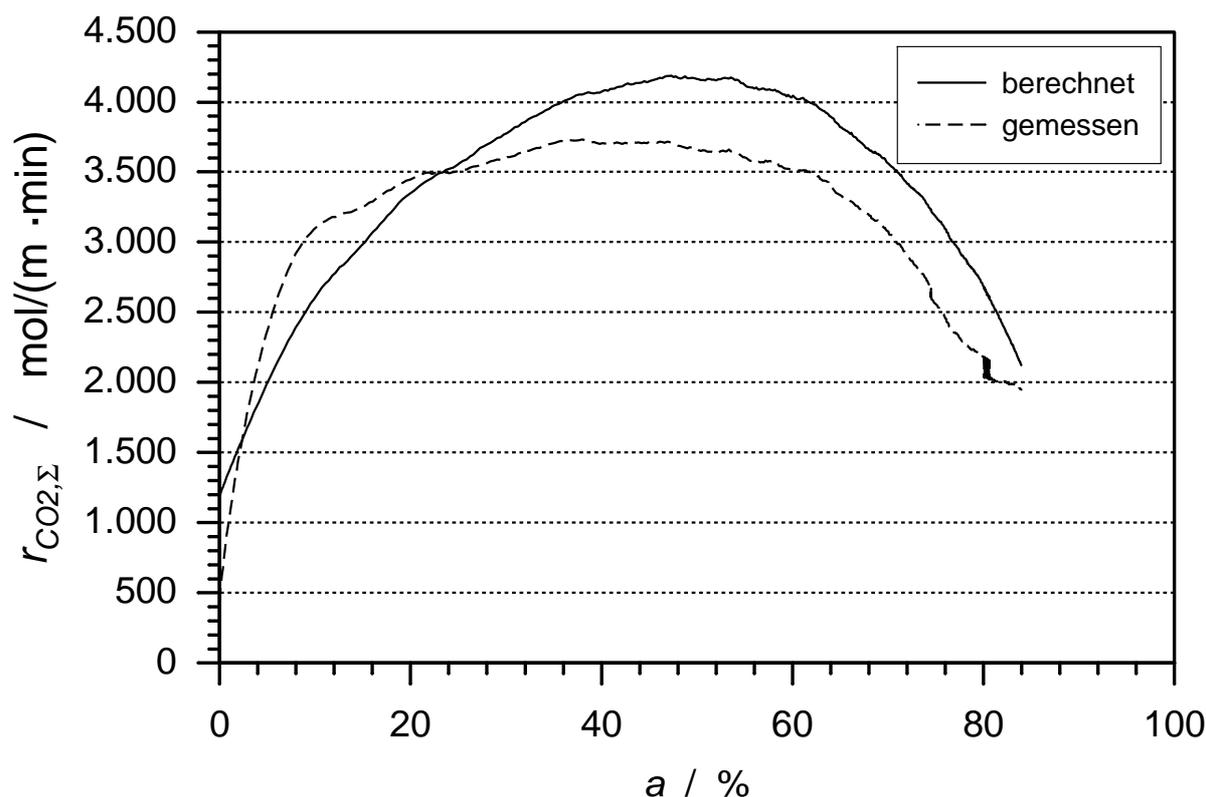


Abbildung 5.5: Gemessene und berechnete Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von CO_2 über dem Abbrand

konzentration sowie die zunächst zu- und im weiteren Verlauf abnehmende Masse große Probleme in sich, einen eindeutigen Zustandspunkt zu definieren. Daher kann die RSA mit dieser Methode nur sinnvoll bestimmt werden, wenn die Einlaufphase der Oxidation beendet ist. Somit ist in dieser Arbeit der Abbrandbereich zur Bestimmung der RSA mit Abbrandstufen zwischen 9,7 und 83,4% voll ausgeschöpft. Es bleibt jedoch das Problem, daß eine Extrapolation der RSA über diese Grenzen hinaus einen größeren Fehler sowohl für die RSA selbst als auch für die aus dem Modell berechnete Reaktionsgeschwindigkeit besitzt.

6 Schlußfolgerungen und Ausblick

Zunächst kann festgestellt werden, daß die für diese Arbeit konstruierte Meßapparatur geeignet ist, um kinetische Untersuchungen der Sauerstoffoxidation von Maispyrolysat ohne Einfluß von Transportprozessen durchzuführen. Bei der Verwendung größerer Probenmengen würden Probleme bezüglich des Abtransports der während der exothermen Reaktion freigesetzten thermischen Energie auftreten. Bei kleineren Probenmengen müßten aufgrund der Heterogenität des Materials feinere Siebfractionen gewählt oder das Material gemahlen werden, was wiederum Probleme in der Handhabung der Proben bedingt. Wegen der großen Porosität bzw. geringen scheinbaren Dichte wird das verwendete Maispyrolysat leicht vom ihn umströmenden Gasstrom mitgerissen oder haftet an elektrostatisch aufgeladenen Flächen. Der Versuch mit der Probe der Siebfraction 0,315 bis 0,5 mm stellt für diese Versuchsreihe einen Sonderfall dar, der gezeigt hat, daß stete Messungen mit Material dieser Siebfraction unpraktikabel wären.

Eine Vernachlässigung der Bildung von Wasser und der Emission von Stickstoff ist, wie durch massenspektrometrische Gasanalyse, vgl. Abbildung ??, und Elementaranalyse, vgl. Tabelle ??, belegt, ohne Einfluß auf des Gesamtergebnis der Untersuchungen. Die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich der kinetischen Parameter fügen sich gut in die bisher publizierten Ergebnisse von Kinetikuntersuchungen zur Sauerstoffoxidation von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse ein, vgl. Abbildung ?. Auch zur Messung der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche (RSA) ist die konstruierte Apparatur geeignet. Dies belegen die gute Abbildung der Meßwerte aus den Leerversuchen durch Ursprungsgeraden und die gute Approximation der Mittelwerte von CO- wie von CO₂-RSA durch einfache Funktionen, vgl. Abbildung ?.

Das in Kapitel ?? entwickelte Reaktionsmodell gibt die Vorgänge während der Oxidationsreaktion weitgehend wieder. Die Optimierung der sieben kinetischen Parameterpaare für die Elementarreaktionen ergibt keine Teilreaktion ohne Einfluß auf den Gesamtkohlenstoffumsatz. Somit kann davon ausgegangen werden, daß alle Elementarreaktionen für die Oxidation von Bedeutung sind. Eine strenge Auswertung der kinetischen Untersuchungen mit festen kinetischen Parametern für die einzelnen Teilreaktionen unabhängig vom Abbrand kann jedoch nie allmähliche Veränderungen der Reaktanden darstellen. Daher ist die Genauigkeit der Reproduktion der vorliegenden Meßergebnisse durch die Modellrechnung begrenzt. Durch die weiter unten diskutierten Veränderungen der Feststoffoberfläche sind Abweichungen in der Einlauf- sowie der späten Endphase der Oxidation unvermeidbar.

Eine Größe für den Reaktionsort einer Reaktion ist korrekterweise so zu wählen, daß sie stets proportional zum Stoffumsatz ist. Daher ist die RSA zur sinnvollen Nutzung als Re-

aktionsort für die Bildung von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) hier nicht geeignet. Die Auswertung der kinetischen Untersuchungen und der daraus abgeleitete Reaktionsmechanismus, vgl. Gleichungen ?? bis ??, zeigen sowohl für die Bildung von CO wie auch von CO₂ eine Beteiligung von C(O)- und C(O₂)-Oberflächenkomplexen. Da die beiden verschiedenen Oberflächenkomplexe jedoch bei der Bildung von CO und CO₂ in unterschiedlichen Verhältnissen als Zwischenprodukte auftreten (während der Bildung von CO spielen die C(O₂)-Komplexe eine geringere Rolle als bei der Bildung von CO₂) und darüber hinaus ihr Verhältnis zueinander veränderlich ist, scheiden sowohl CO-RSA, CO₂-RSA wie auch deren Summe als Größen für den Reaktionsort aus. Darüber hinaus zeigen die Werte von CO-, CO₂-RSA und die spezifische innere Oberfläche nach Brunauer et al. [?] (TSA) unterschiedliche Verläufe über dem Abbrand, so daß auch die TSA als Größe für den Reaktionsort ausscheidet.

Die Wahl eines Volumens, hier des Kohlenstoffvolumens in der Probe, für den Reaktionsort während der Modellrechnung muß als Kompromiß betrachtet werden. Zwar findet die Oxidationsreaktion natürlich stets unter Beteiligung von Kohlenstoff statt, doch kann dies nicht die für die Reaktion entscheidende Größe sein, da nicht alle Kohlenstoffatome für den gasförmigen Sauerstoff zugänglich sind. Streng genommen müßte für jede Elementarreaktion des Reaktionsmechanismus die Entscheidung für die Wahl des Reaktionsorts individuell getroffen werden.

Weitere Aufschlüsse über die Verhältnisse auf der Kohlenstoffoberfläche während der Oxidation könnte die Messung der RSA nach Radovic et al. [?] mittels Differenzbildung aus zwei verschiedenen TPD-Spektren geben, vgl. Kapitel ?. Dabei stiege der experimentelle Aufwand zwar auf das ca. 20-fache, es wäre evtl. jedoch möglich, die Differenz der beiden TPD-Spektren über der Temperatur auszuwerten und damit eine mögliche energetische Heterogenität der reaktiven Oberfläche oder eine Änderung der Stabilität der Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe sichtbar zu machen.

Die Ergebnisse der einfachen TPD deuten zwar auf eine eher homogene reaktive Oberfläche hin, doch darf diese Schlußfolgerung nicht als unumstößlich betrachtet werden. Fest steht jedoch, daß sich der Charakter der Kohlenstoffoberfläche im Verlauf der Oxidation ändert. So verschieben sich die Peaks der TPD-Spektren von CO und CO₂ durch die Oxidation unterschiedlich und das Verhältnis der gebildeten Stoffmengen von CO und CO₂ n_{CO}/n_{CO_2} sinkt nach anfänglichem Anstieg ab einem Abbrand von etwa 13% stetig, zunächst leicht und ab einem Abbrand von ca. 65% stärker. Letzteres könnte wiederum einen Zusammenhang zum Verlauf der in Tabelle ?? dargestellten scheinbaren Aktivierungsenergie für die Bildung von CO und CO₂ darstellen. Eine Auswertung der TPD-Spektrendifferenz ist jedoch mit den in dieser Arbeit konstruierten

Versuchsapparaturen nicht möglich. Hierfür bedarf es einer geometrisch wesentlich kleineren Apparatur, um die Fixierung der reaktiven Oberflächenkomplexe durch schnelles Abkühlen sicherzustellen.

Ein wichtiger Einflußfaktor für die Oxidationsgeschwindigkeit ist die katalytische Wirkung der mineralischen Bestandteile des Maispyrolysats, doch sind quantitative Beschreibungen dieses Effektes bisher nur wenig aussagekräftig geblieben. Um Voraussagen über die Reaktivität von Kohlenstoffmaterialien bezüglich der Reaktion mit Sauerstoff treffen zu können, sind solche Kenntnisse jedoch unentbehrlich. In diesem Zusammenhang gäben mehr kinetische Untersuchungen unterschiedlicher Materialien kombiniert mit Ascheanalysen wertvolle Hinweise.

Zusätzliche Erkenntnisse könnten auch elektronenmikroskopische Untersuchungen des teiloxidierten Probenmaterials liefern, besonders in Bezug auf die Verhältnisse bei hohem Abbrand. So ist ein Einfluß der mineralischen Bestandteile auch aus räumlichen Gesichtspunkten wahrscheinlich, immerhin beträgt der Aschegehalt der Proben für die letzte ausgewertete Abbrandstufe 65 %. Es ist ferner davon auszugehen, daß sich die Mineralien im Verlauf der Oxidation an der Partikeloberfläche anreichern und diese stark verändern. Der Vergleich mit kinetischen Untersuchungen anderer, ebenfalls mineralienreicher Biomassepyrolysate im Arrhenius-Diagramm, vgl. Abbildung ?? ergibt mittlere Werte für das in dieser Arbeit verwendete Maispyrolysate. Lediglich die Werte für die letzte Abbrandstufe liegen unter denen der verglichenen Reaktionsstromwerte, die allerdings alle bei wesentlich geringerem Abbrand gemessen wurden. Die Beobachtung, daß die scheinbare Aktivierungsenergie zum Ende der Oxidation von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse hin deutlich steigt, findet sich in den Arbeiten von Janse et al. [?] sowie Tam und Antal [?] bestätigt.

Abschließend kann festgestellt werden, daß auch diese Arbeit keine endgültigen Antworten bezüglich der genauen Vorgänge während der Sauerstoffoxidation von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse geben kann. Vielmehr soll durch die Ermittlung der verschiedenen kinetischen Parameter sowie der Einflußgrößen der Reaktion, die Einführung der separaten Auswertung der CO- und CO₂-RSA und die Entwicklung eines Reaktionsmechanismus ein Diskussionsbeitrag zum weiteren Verständnis der Oxidationsprozesse gegeben werden.

7 Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der derzeitigen Renaissance der Vergasung von Biomasse zu deren energetischer Nutzung ist auch das wissenschaftliche Interesse an der Oxidationskinetik von Kohlenstoffmaterialien pflanzlicher Herkunft gewachsen. So fehlen zur Modellierung von Vergasungsprozessen noch immer verlässliche Daten für die Reaktionskinetik der Sauerstoffoxidation von Biomassepyrolysaten. Diese Arbeit stellt einen weiteren Beitrag zur genaueren Erforschung des Oxidationsprozesses dar und gibt Anhaltspunkte für die reaktionskinetischen Parameter der Sauerstoffoxidation von Pyrolysaten pflanzlicher Herkunft mit hohem Aschegehalt.

Die Übersicht über die wissenschaftliche Literatur zu reaktionskinetischen Untersuchungen der Sauerstoffoxidation von Pyrolyseprodukten aus Lignin, Cellulose und pflanzlicher Biomasse zeigt sehr unterschiedliche Werte der Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung von Kohlenstoff. Aufgrund der großen Unterschiede der einzelnen Materialien in Form, Struktur, Vorbehandlung und Zusammensetzung sind größere Differenzen zwar zu erwarten, jedoch bleibt es bei einigen Arbeiten ungewiß, ob das Ziel, reaktionskinetische Parameter für die Reaktion im kinetischen Bereich zu ermitteln, erreicht wurde. Um die Ergebnisse der einzelnen Arbeiten vergleichen zu können, sind die wichtigsten Daten in einer Tabelle und einem $\log \mathcal{R}_{m_{w,f,0}}-T^{-1}$ -Diagramm dargestellt. Dabei fügen sich die eigenen Meßwerte gut in das Gesamtbild ein. Reaktionskinetische Parameter für Elementarreaktionen eines Reaktionsmechanismus finden sich nur in einer Arbeit, wobei dort CO_2 das einzige Reaktionsprodukt darstellt. Ein Reaktionsmechanismus, der aus reaktionskinetischen Untersuchungen der Sauerstoffoxidation von Biomassepyrolysaten entwickelt worden ist, findet sich in der Literatur nicht. Ein weiterer Teil der Literaturübersicht ergibt ein recht uneinheitliches Bild der vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen für die Sauerstoffoxidation von Kohlenstoffmaterialien. Selbst die Arbeiten der jüngeren Vergangenheit weisen grundsätzliche Unterschiede auf, so daß auch eine chronologische Betrachtung keine Entwicklungsrichtung für den Reaktionsmechanismus erkennen läßt. Daher kann keine Bewertung für die dargestellten Reaktionsmechanismen erfolgen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit umfaßt zunächst die Charakterisierung der während der Versuche verwendeten Gase und des Feststoffs. Als festes Probenmaterial wird ein Pyrolysat aus getrockneten und zerkleinerten Maispflanzen eingesetzt, das ca. 7 min bei 800°C in einem Drehrohrofen pyrolysiert worden ist. Neben den Ergebnissen der Kurz-, Sieb- und Elementaranalyse wird die spezifische innere Oberfläche des Pyrolysats mit $8,55\text{ m}^2/\text{g}$ angegeben. Zur Charakterisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexe auf der Oberfläche des Ausgangsmaterials und einer teiloxidierten Probe wird

eine Versuchsapparatur zur Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) aufgebaut. Die Auftragung der Stoffmenge der desorbierenden Gase über der Temperatur zeigt, daß näherungsweise für die Desorption von CO und CO₂ von jeweils einem Typ der Oberflächenkomplexe ausgegangen werden kann. Diese beiden Arten werden C(O)- und C(O₂)-Komplexe genannt.

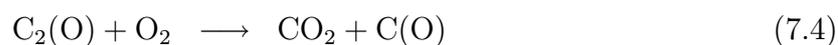
Des weiteren wird die Konzeption und der Aufbau einer Versuchsapparatur zur reaktionskinetischen Messung der Sauerstoffoxidation von etwa 150 mg Pyrolysat sowie zur Ermittlung der spezifischen reaktiven inneren Oberfläche (RSA) nach der Methode der Messung von Übergangskinetiken (TK) beschrieben. Die Analyse einer ersten Meßreihe zeigt die Eignung der Versuchsanlage für die o.g. Untersuchungen sowie die experimentelle und theoretische Ermittlung des reaktionskinetisch bestimmten Bereichs. Die Bestimmung der RSA erfolgt für die Reaktionsprodukte CO und CO₂ getrennt, die entsprechend gemessenen Werte werden CO- und CO₂-RSA genannt. Eine Unterscheidung dieser Größen ist in der Literatur nicht zu finden. Der Anstieg beider Größen mit der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase läßt sich durch eine Funktion des Langmuir-Hinshelwood-Typs beschreiben, ebenso das leichte Absinken der CO-RSA mit der CO₂-Konzentration. Ein Einfluß der Reaktionstemperatur und der CO-Konzentration auf die Bildung beider Arten von Oberflächenkomplexen konnte ebensowenig nachgewiesen werden, wie ein Einfluß der CO₂-Konzentration auf die Bildung von C(O₂)-Komplexen. Die Auftragung der CO- und CO₂-RSA sowie der spezifischen inneren Oberfläche nach der BET-Methode über dem Abbrand für Oxidationsversuche mit einem Sauerstoff-Stoffmengenanteil von 15 % zeigt für alle Größen unterschiedliche Verläufe und somit auch die Notwendigkeit der Unterscheidung von CO- und CO₂-RSA.

Durch Variation der Reaktionstemperatur bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen können reaktionskinetische Parameter für die Bruttoreaktionsgleichungen bestimmt werden. Um mit der wissenschaftlichen Literatur vergleichbare Werte zur Verfügung zu stellen, werden massenbezogene Ansätze für den Gesamtumsatz von festem Kohlenstoff sowie für die Bildung der Oxidationsprodukte CO und CO₂ gewählt. Die Ergebnisse für den Verlauf der scheinbaren Aktivierungsenergie über dem Abbrand lassen für alle betrachteten Bruttoreaktionen eine Veränderung der Reaktionsbedingungen an der Feststoffoberfläche vermuten.

Die Auftragung des auf die CO-RSA bezogenen Reaktionsstroms für die Bildung von CO über dem zwischen 2 und 15 % variierten Stoffmengenanteil von Sauerstoff in der Gasphase ergibt für die einzelnen Abbrandstufen Geraden mit nahezu gleichen Ordinatenschnittpunkten. Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Auftragungen des auf die CO- und die CO₂-RSA bezogenen Reaktionsstroms für die Bildung von CO₂. Zwar streuen

die Werte für die Ordinatenschnittpunkte etwas, beim Bezug auf die CO₂-RSA mehr als bei Bezug auf die CO-RSA, jedoch lassen sich die Meßpunkte auch hier gut durch Geraden approximieren. Aus diesen Ergebnissen wird gefolgert, daß sowohl Reaktionen unter direkter Beteiligung von gasförmigem Sauerstoff wie auch Desorptionsprozesse die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von CO und CO₂ bestimmen. Bezüglich der Konzentration von Kohlenmonoxid in der Gasphase kann kein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von CO und CO₂ nachgewiesen werden. Dagegen kann näherungsweise davon ausgegangen werden, daß sowohl die Bildungsgeschwindigkeit von CO als auch von CO₂ linear leicht mit der CO₂-Konzentration in der Gasphase sinkt.

Aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen wird anhand des Studiums der entsprechenden Literatur folgender Reaktionsmechanismus für die Sauerstoffoxidation von Kohlenstoffmaterialien entwickelt:



Für die einzelnen Elementarreaktionen dieses Reaktionsmechanismus werden unter Verwendung eines Optimierungsalgorithmus auf Basis der Evolutionsstrategie reaktionskinetische Parameter ermittelt. Die Resultate werden durch den Vergleich der Ergebnisse einer Modellrechnung mit denen aus den Experimenten verifiziert.

Den Abschluß der Arbeit bildet eine Darstellung der wichtigsten Schlußfolgerungen und ein Ausblick bezüglich weiterer Untersuchungen zur Oxidationskinetik von Kohlenstoffmaterialien aus Biomasse. Es wird auf die Probleme der Darstellung der sich verändernden Kohlenstoffoberfläche hingewiesen. Dem Versuch, die entscheidenden Größen zu bestimmen und zu messen, sollte gegenüber der Einführung von empirischen Gleichungen, die die Änderungen der Reaktivität vom Abbrand beschreiben, der Vorzug gegeben werden. So wird gezeigt, daß die Größen CO- und CO₂-RSA zwar wichtige Parameter für Oxidation von Kohlenstoffmaterialien darstellen, jedoch nicht in der Lage sind, die Reaktionsneigung eines Kohlenstoffmaterials vorherzusagen. Es muß daher versucht werden, die Idee der RSA weiterzuentwickeln, beispielsweise durch eine differenziertere Auswertung der Temperaturprogrammierten Desorption und eine weitere Erforschung des Einflusses der oft katalytisch wirkenden mineralischen Bestandteile von Kohlenstoffmaterialien natürlicher Herkunft.

8 Anhang: Meßdaten der Oxidationsversuche

Versuch Nr.	32	33	34	35	36	37	38	39
Siebfraktion / mm	1-2	1-2	1-2	0.315-0.5	2-3.15	1-2	1-2	1-2
x_{O_2}	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Gasstrom / l(STP)/min	0.648	0.456	0.456	0.456	0.360	0.360	0.360	0.461
m_0 / g	0.13692	0.12967	0.14844	0.13560	0.14669	0.15907	0.02927	0.13967
$m_{waf,0}$ / g	0.09505	0.09001	0.10304	0.09413	0.10183	0.11042	0.02032	0.09695
$x_{CO,0}$ / 10^{-6}	0	0	0	0	0	0	0	0
$x_{CO_2,0}$ / 10^{-6}	0	0	0	0	0	0	0	0
1. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.08584	0.08096	0.09305	0.08501	0.09196	0.09972	0.01835	0.08755
a	0.097	0.101	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097
ϑ_{Probe} / °C	350.5	353.0	341.8	337.9	346.7	332.2	345.4	351.3
x_{CO} / 10^{-6}	418	633	478	388	696	441	141	512
x_{CO_2} / 10^{-6}	3299	4902	3658	2919	5440	3360	1055	4028
A_{CO-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	1.32	1.14	1.22	1.25	1.51	1.31	—	1.30
A_{CO_2-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	9.20	8.34	8.76	8.76	11.14	9.21	—	10.38
2. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.06834	0.06471	0.07408	0.06767	0.07321	0.07938	0.01461	0.06970
a	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281
ϑ_{Probe} / °C	350.4	353.1	342.5	339.1	346.5	333.5	346.2	351.8
x_{CO} / 10^{-6}	353	530	420	347	541	403	122	453
x_{CO_2} / 10^{-6}	2806	4259	3281	2658	4233	3159	936	3630
A_{CO-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	1.53	1.58	1.50	1.48	1.79	1.54	—	1.62
A_{CO_2-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	10.35	10.95	10.18	9.83	12.38	10.67	—	12.38
3. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.05083	0.04814	0.05510	0.05034	0.05446	0.05905	0.01087	0.05184
a	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465
ϑ_{Probe} / °C	349.9	352.8	341.9	337.8	345.5	332.6	346.9	351.5
x_{CO} / 10^{-6}	231	359	272	230	333	260	87	300
x_{CO_2} / 10^{-6}	1940	3025	2224	1848	2692	2143	697	2532
A_{CO-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	1.36	1.66	1.44	1.56	1.72	1.56	—	1.57
A_{CO_2-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	11.03	12.89	11.07	10.64	13.17	11.43	—	13.57
4. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.03333	0.03172	0.03613	0.03300	0.03556	0.03872	0.00713	0.03399
a	0.649	0.648	0.649	0.649	0.651	0.649	0.649	0.649
ϑ_{Probe} / °C	350.0	353.25	341.92	337.77	346.11	332.88	346.38	351.68
x_{CO} / 10^{-6}	106	177	128	133	131	116	47	132
x_{CO_2} / 10^{-6}	965	1613	1125	1150	1225	1047	397	1238
A_{CO-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	0.99	1.22	1.02	1.26	1.03	1.03	—	1.11
A_{CO_2-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	10.07	12.71	10.16	10.76	11.86	10.03	—	13.31
5. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.01578	0.01523	0.01715	0.01567	0.01695	0.01838	0.00338	0.01615
a	0.834	0.831	0.834	0.834	0.834	0.834	0.834	0.833
ϑ_{Probe} / °C	350.2	353.6	342.3	337.6	346.3	333.0	346.0	351.4
x_{CO} / 10^{-6}	14.1	27.8	14.1	24.1	16.1	9.4	10.7	11.1
x_{CO_2} / 10^{-6}	265	489	259	340	297	200	132	235
A_{CO-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	0.155	0.462	0.376	0.503	0.277	0.212	—	0.222
A_{CO_2-RSA}/m_{waf} / (m ² /g)	9.45	10.64	7.45	8.98	8.01	5.83	—	8.65

Versuch Nr.	40	41	42	43	44	45	46	47
Siebfraktion / mm	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
x_{O_2}	0.09	0.06	0.04	0.15	0.02	0.15	0.15	0.15
Gasstrom / l(STP)/min	0.369	0.374	0.363	0.456	0.363	0.456	0.456	0.456
m_0 / g	0.14620	0.15307	0.16771	0.13679	0.16502	0.13762	0.12349	0.12359
$m_{waf,0}$ / g	0.10149	0.10626	0.11642	0.09496	0.11455	0.09553	0.08572	0.08579
$x_{CO,0}$ / 10^{-6}	0	0	0	1000	0	1002	1537	2021
$x_{CO_2,0}$ / 10^{-6}	0	0	0	0	0	0	0	0
1. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.09165	0.09596	0.10514	0.08576	0.10345	0.08627	0.07741	0.07747
a	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097
ϑ_{Probe} / °C	350.8	351.3	351.4	352.8	351.9	352.2	350.9	349.7
x_{CO} / 10^{-6}	507	384	301	1657	176	1670	2083	2528
x_{CO_2} / 10^{-6}	4046	3016	2432	5202	1461	5216	4188	3960
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	1.304	0.962	0.998	—	0.937	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	9.80	7.54	7.71	10.08	7.48	10.62	10.05	11.63
2. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.07296	0.07639	0.08370	0.06827	0.08235	0.06868	0.06163	0.06168
a	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281
ϑ_{Probe} / °C	352.0	352.0	351.6	350.2	351.3	352.2	351.1	351.6
x_{CO} / 10^{-6}	475	343	269	1518	156	1563	1989	2505
x_{CO_2} / 10^{-6}	3875	2759	2225	4090	1297	4436	3617	3731
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	1.65	1.25	1.22	—	1.14	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	12.00	9.08	8.89	11.77	8.31	11.95	12.18	13.31
3. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.05428	0.05683	0.06226	0.05078	0.06126	0.05109	0.04584	0.04588
a	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465
ϑ_{Probe} / °C	351.2	351.4	351.4	350.2	351.7	351.3	351.6	351.0
x_{CO} / 10^{-6}	333	235	193	1356	123	1364	1843	2338
x_{CO_2} / 10^{-6}	2880	2026	1704	2950	1115	2944	2646	2533
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	1.49	1.11	1.18	—	1.10	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	12.90	9.76	9.71	13.03	9.56	12.56	13.35	14.32
4. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.03559	0.03726	0.04082	0.03330	0.04016	0.03349	0.03005	0.03008
a	0.649	0.649	0.649	0.649	0.649	0.649	0.649	0.649
ϑ_{Probe} / °C	351.1	351.5	351.4	351.5	351.4	350.6	351.4	351.6
x_{CO} / 10^{-6}	161	112	97	1164	68	1153	1692	2170
x_{CO_2} / 10^{-6}	1496	1073	946	1565	677	1347	1426	1260
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	1.092	0.790	0.872	—	0.837	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	12.86	9.67	9.50	12.74	9.74	—	13.49	13.52
5. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.01690	0.01769	0.01938	0.01581	0.01907	0.01590	0.01427	0.01428
a	0.834	0.834	0.834	0.834	0.834	0.834	0.834	0.834
ϑ_{Probe} / °C	351.4	351.8	351.7	351.5	351.4	351.2	351.4	351.5
x_{CO} / 10^{-6}	23.9	12.6	12.7	1002	12.6	1013	1557	2035
x_{CO_2} / 10^{-6}	410	247	226	390	189	268	357	294
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	0.235	0.037	0.151	—	0.241	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	9.89	6.61	6.70	9.35	6.90	8.25	9.80	9.49

Versuch Nr.	48	49	50	51	52	53	54	55
Siebfraktion / mm	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
x_{O_2}	0.15	0.15	0.02	0.15	0.15	0.04	0.15	0.15
Gasstrom / l(STP)/min	0.456	0.456	0.456	0.456	0.456	0.456	0.455	0.455
m_0 / g	0.12395	0.12335	0.12951	0.06568	0.06519	0.14868	0.13354	0.12174
$m_{waf,0}$ / g	0.08604	0.08563	0.08990	0.04559	0.04525	0.10321	0.09270	0.08451
$x_{CO,0}$ / 10^{-6}	2538	2999	0	0	0	0	0	0
$x_{CO_2,0}$ / 10^{-6}	0	0	0	0	0	0	10114	19951
1. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.07770	0.07733	0.08124	0.04177	0.04086	0.09321	0.08372	0.07632
a	0.097	0.097	0.096	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097
ϑ_{Probe} / °C	351.9	351.0	351.3	350.5	351.5	351.4	348.1	350.1
x_{CO} / 10^{-6}	3123	3579	118	286	300	222	523	481
x_{CO_2} / 10^{-6}	4474	4142	972	2140	2286	1761	14131	23787
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	—	—	0.841	—	1.51	1.20	—	1.11
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	9.14	10.43	7.26	—	10.64	8.71	—	—
2. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.06186	0.06156	0.06463	0.03278	0.03253	0.07420	0.06664	0.06076
a	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281
ϑ_{Probe} / °C	351.6	351.6	351.3	351.8	351.5	351.5	351.6	351.4
x_{CO} / 10^{-6}	3010	3504	104	256	252	198	526	451
x_{CO_2} / 10^{-6}	3780	3624	866	1974	1971	1606	14168	23514
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	—	—	1.04	—	1.71	1.48	1.48	1.39
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	12.42	12.22	8.06	—	12.27	10.01	—	—
3. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.04601	0.04579	0.04808	0.02554	0.02420	0.05519	0.04957	0.04519
a	0.465	0.465	0.465	0.440	0.465	0.465	0.465	0.465
ϑ_{Probe} / °C	352.0	351.5	351.4	351.4	351.3	351.6	351.2	351.5
x_{CO} / 10^{-6}	2853	3334	79	191	175	143	367	303
x_{CO_2} / 10^{-6}	2787	2464	712	1532	1436	1240	12997	22489
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	—	—	1.03	—	1.55	1.37	1.43	1.38
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	13.70	13.13	8.84	—	13.42	10.96	—	—
4. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.03017	0.03003	0.03152	—	0.01586	0.03619	0.03250	0.02963
a	0.649	0.649	0.649	—	0.649	0.649	0.649	0.649
ϑ_{Probe} / °C	351.5	351.5	351.7	—	351.4	351.6	351.6	351.5
x_{CO} / 10^{-6}	2681	3143	43	—	81	76	192	135
x_{CO_2} / 10^{-6}	1400	1138	424	—	725	727	11719	21197
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	—	—	0.658	—	1.03	1.07	1.01	0.737
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	13.79	11.64	8.79	—	12.36	11.01	—	—
5. Meßpunkt								
m_{waf} / g	0.01432	0.01426	0.01496	—	0.00753	0.01718	0.01543	0.01407
a	0.834	0.834	0.834	—	0.834	0.834	0.834	0.834
ϑ_{Probe} / °C	351.4	351.5	351.8	—	351.5	351.5	351.5	351.6
x_{CO} / 10^{-6}	2552	3011	9.3	—	7.9	11.9	28.8	11.5
x_{CO_2} / 10^{-6}	333	199	135	—	154	202	10488	20239
$ACO-RSA/m_{waf}$ / (m^2/g)	—	—	0.046	—	0.177	0.036	0.197	0.113
ACO_2-RSA/m_{waf} / (m^2/g)	9.86	6.91	6.70	—	7.55	7.69	—	—

Versuch Nr.	64	65	66	67	68	69	70
Siebfraktion / mm	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
x_{O_2}	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Gasstrom / l(STP)/min	0.455	0.456	0.456	0.456	0.456	0.456	0.456
m_0 / g	0.13082	0.13013	0.12398	0.12382	0.12322	0.12346	0.12359
$m_{waf,0}$ / g	0.09081	0.09033	0.08606	0.08595	0.08554	0.08570	0.08579
$x_{CO,0}$ / 10^{-6}	0	0	989	1959	1970	1962	972
$x_{CO_2,0}$ / 10^{-6}	0	0	0	0	0	0	0
1. Meßpunkt							
m_{waf} / g	0.08201	0.08157	0.07772	0.07762	0.07725	0.07739	0.07747
a	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097
ϑ_{Probe} / °C	351.2	352.2	350.7	350.8	352.2	351.3	352.6
x_{CO} / 10^{-6}	568	599	1543	2529	2606	2568	1589
x_{CO_2} / 10^{-6}	4444	4673	4272	4218	4828	4443	4750
$ACO-RSA/m_{wf}$ / (m^2/g)	—	—	—	—	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{wf} / (m^2/g)	—	—	11.56	10.19	10.71	10.28	10.91
2. Meßpunkt							
m_{waf} / g	0.06529	0.06494	0.06187	—	—	—	—
a	0.281	0.281	0.281	—	—	—	—
ϑ_{Probe} / °C	351.4	351.7	351.7	—	—	—	—
x_{CO} / 10^{-6}	488	488	1489	—	—	—	—
x_{CO_2} / 10^{-6}	3871	3916	3894	—	—	—	—
$ACO-RSA/m_{wf}$ / (m^2/g)	—	—	—	—	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{wf} / (m^2/g)	—	—	12.92	—	—	—	—
3. Meßpunkt							
m_{waf} / g	0.04856	0.04831	—	—	—	—	—
a	0.465	0.465	—	—	—	—	—
ϑ_{Probe} / °C	351.5	352.1	—	—	—	—	—
x_{CO} / 10^{-6}	330	320	—	—	—	—	—
x_{CO_2} / 10^{-6}	2728	2692	—	—	—	—	—
$ACO-RSA/m_{wf}$ / (m^2/g)	—	—	—	—	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{wf} / (m^2/g)	—	—	—	—	—	—	—
4. Meßpunkt							
m_{waf} / g	0.03184	0.03167	—	—	—	—	—
a	0.649	0.649	—	—	—	—	—
ϑ_{Probe} / °C	351.3	352.0	—	—	—	—	—
x_{CO} / 10^{-6}	154	128	—	—	—	—	—
x_{CO_2} / 10^{-6}	1390	1201	—	—	—	—	—
$ACO-RSA/m_{wf}$ / (m^2/g)	—	—	—	—	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{wf} / (m^2/g)	—	—	—	—	—	—	—
5. Meßpunkt							
m_{waf} / g	0.01512	0.01504	—	—	—	—	—
a	0.833	0.833	—	—	—	—	—
ϑ_{Probe} / °C	351.4	352.2	—	—	—	—	—
x_{CO} / 10^{-6}	14.4	13.5	—	—	—	—	—
x_{CO_2} / 10^{-6}	315	277	—	—	—	—	—
$ACO-RSA/m_{wf}$ / (m^2/g)	—	—	—	—	—	—	—
ACO_2-RSA/m_{wf} / (m^2/g)	—	—	—	—	—	—	—

Literatur

- [1] AHMED, S. ; BACK, M. H.: The Role of the Surface Complex in the Kinetics of the Reaction of Oxygen with Carbon. *Carbon* **23** (1985), S. 513–524
- [2] AHMED, S. ; BACK, M. H. ; ROSCOE, J. M.: A Kinetic Model for the Low Temperature Oxidation of Carbon: I. *Combustion and Flame* **70** (1987), S. 1–16
- [3] AHMED, S. ; BACK, M. H. ; ROSCOE, J. M.: Application of computer modeling techniques to the kinetics of the reaction of carbon with oxygen. **In:** *Preprints of Papers* **34(1)**. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1989, S. 63–70
- [4] ANTAL, M. J. ; CROISSET, E. ; DAI, X. ; DEALMEIDA, C. ; MOK, W. S.-L. ; NORBERG, N. ; RICHARD, J.-R. ; AL MAJTHOUB, M.: High-Yield Biomass Charcoal. *Energy & Fuels* **10** (1996), S. 652–658
- [5] BABENKO, V. S. ; MOLCHANOV, V. V. ; KONOVALOVA, T. A.: Effect of the Mechanochemical Activation on the Reactivity of Carbon in the Course of Oxidation with Oxygen. *Kinetics and Catalysis* **39** (1998), S. 56–61
- [6] BAERNS, M. ; HOFFMANN, H. ; RENKEN, A.: Chemische Reaktionstechnik, Band 1 , 2. Aufl. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1992
- [7] BHATIA, S. K. ; PERLMUTTER, D. D.: A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control. *AIChE Journal* **26** (1980), S. 379–386
- [8] BOSANQUET, C. H.: **In:** *British T. A. Report BR 507*, 1944
- [9] BROWN, T. C. ; LEAR, A. E. ; MA, C. ; HAYNES, B. S.: Surface Complexes on Carbon During Oxidation and Gasification. **In:** LAHAYE, J. ; EHRBURGER, P. (Hrsg.): *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity* **192**. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1991, S. 307–328
- [10] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **60** (1938), S. 309–319
- [11] BUTT, J. B.: Reaction Kinetics and Reactor Design. Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1980
- [12] CALO, J. M. ; HALL, P. J.: A Mathematical Model of Temperature Programmed Desorption of Oxygen Complexes from Porous Chars and Carbons. **In:** *Preprints of Papers* **34(1)**. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1989, S. 71–78
- [13] CARBERRY, J. J.: Chemical and Catalytic Reaction Engineering. New York : McGraw-Hill, 1976

- [14] CARZOLA-AMORÓS, D. ; LINARES-SOLANO, A. ; MARCILLA GOMIS, A. F. ; SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C.: Calcium Catalytic Active Sites in Carbon-Gas Reactions. Determination of the Specific Activity. *Energy & Fuels* **5** (1991), S. 796–802
- [15] CAUSTON, P. ; MCENANEY, B.: Determination of active surface areas of coal chars using a temperature-programmed desorption technique. *Fuel* **64** (1985), S. 1447–1452
- [16] CHEN, S.G. ; YANG, R. T.: Titration for Basal Plane versus Edge Plane Surface on Graphitic Carbons by Adsorption. *Langmuir* **9** (1993), S. 3259–3263
- [17] CHENG, A. ; HARRIOTT, P.: Kinetics of Oxidation and Chemisorption of Oxygen for Porous Carbons with High Surface Area. *Carbon* **24** (1986), S. 143–150
- [18] CIAMBELLI, P. ; D'AMORE, M. ; PALMA, V. ; VACCARO, S.: Catalytic Oxidation of an Amorphous Carbon Black. *Combustion and Flame* **99** (1994), S. 413–421
- [19] COPE, R. E. ; ARRINGTON, C. B. ; HECKER, W. C.: Effect of CaO Surface Area on Intrinsic Char Oxidation Rates for Beulah Zap Chars. *Energy & Fuels* **8** (1994), S. 1095–1099
- [20] CRICK, T. M. ; SILVESTON, P. L. ; MIURA, K. ; HASHIMOTO, K.: Analysis of Coal Char Gasification by Use of the Pulse Method and ^{18}O Isotope. *Energy & Fuels* **7** (1993), S. 1054–1061
- [21] CUKIERMAN, A. L. ; DELLA ROCCA, P. A. ; BONELLI, P. R. ; CASSANELLO, M. C.: On the study of thermochemical biomass conversion. *Trends in Chemical Engineering* **3** (1996), S. 129–144
- [22] CYPRES, R. ; PLANCHON, D. ; BRAEKMAN-DANHEUX, C.: Evolution of pore-structure and active surface areas of coal and char during hydrogenation. *Fuel* **64** (1985), S. 1375–1378
- [23] DAMKÖHLER, G.: Einfluß von Diffusion, Strömung und Wärmetransport auf die Ausbeute bei chemisch-technischen Reaktionen. **In:** EUCKEN, A. ; JAKOB, M. (Hrsg.): *Der Chemie-Ingenieur: Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industriebetrieben*, Bd. III, Teil 1. Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft, 1937, S. 359–485
- [24] D'ANS, J. ; LAX, E. ; BLACHNIK, R. (HRSG.): *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band III , 4. Aufl. Berlin : Springer-Verlag, 1998
- [25] DASGUPTA, D. ; MICHALEWICZ, Z.: Evolutionary Algorithms - An Overview. **In:** *Evolutionary Algorithms in Engineering Applications*. Berlin : Springer-Verlag, 1997, S. 3–28
- [26] DEGROOT, W. F. ; RICHARDS, G. N.: Gasification of cellulosic chars in oxygen and in nitrogen oxides. *Carbon* **29** (1991), S. 179–183

- [27] DEIMLING, S. ; KALTSCHMITT, M.: Biogene Festbrennstoffe als nachwachsende Energieträger. **In:** Leitfaden Bioenergie. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., 2000, S. 14–47
- [28] DIALER, K. ; LÖWE, A.: Grundzüge der chemischen Reaktionstechnik. **In:** DIALER, K. ; ONKEN, U. ; LESCHONSKI, K. (Hrsg.): Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik. München : Carl Hanser Verlag, 1986, S. 242–334
- [29] DI BLASI, C. ; BUONANNO, F. ; BRANCA, C.: Combustion Kinetics of Chars Derived from Agricultural Residues. **In:** *Proceedings of Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition*. Rimpur : C.A.R.M.E.N., 1998, S. 1744–1748
- [30] DI BLASI, C. ; BUONANNO, F. ; BRANCA, C.: Reactivities of some biomass chars in air. *Carbon* **37** (1999), S. 1227–1238
- [31] DU, Z. ; SAROFIM, A. F. ; LONGWELL, J. P. ; MIMS, C. A.: Kinetic Measurement and Modeling of Carbon Oxidation. *Energy & Fuels* **5** (1991), S. 214–221
- [32] DUBININ, M. M.: Contemporary state of the theory of volume filling of micropores of adsorbents in the adsorption of gases and vapors on carbon adsorbents. *Russian Journal of Physical Chemistry* **39** (1965), S. 697–709
- [33] EHRBURGER, P. ; LOUYS, F. ; LAHAYE, J.: The Concept of Active Sites Applied to the Study of Carbon Reactivity. *Carbon* **27** (1989), S. 389–393
- [34] ESPENSON, J. H.: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2. Aufl. New York : McGraw-Hill, 1995
- [35] ESSENHIGH, R. H.: Fundamentals of Coal Combustion. **In:** ELLIOTT, M. A. (Hrsg.): *Chemistry of Coal Utilization*. New York : John Wiley & Sons, 1981, S. 1153–1312
- [36] EYRING, H. ; LIN, S. H. ; LIN, S. M.: *Basic Chemical Kinetics*. New York : John Wiley & Sons, 1980
- [37] FITZER, E. ; FRITZ, W. ; EMIG, G.: *Technische Chemie*, 4. Aufl. Berlin : Springer-Verlag, 1995
- [38] FLOESS, J. K. ; OLEKSY, S. A. ; LEE, K. J.: Low Temperature Oxidation Reaction of Microporous Carbons. **In:** *Preprints of Papers* **34(1)**. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1989, S. 184–191
- [39] FREUND, H.: Gasification of Carbon by CO₂: A Transient Kinetics Experiment. *Fuel* **65** (1986), S. 63
- [40] FU, W. B. ; ZHENG, S. M. ; ZHANG, B. L.: A Unified Approach for Determining Kinetic Parameters of Coal Char Combustion. **In:** *Proceedings of the 3rd International Symposium on Coal Combustion: Science and Technology*. Beijing : Science Press, 1995, S. 89–100

- [41] HAMEL, S. ; KRUMM, W.: Die Kinetik der Vergasung und Verbrennung unterschiedlicher Abfälle, Biomassen und Kohlen in der blasenbildenden Wirbelschicht. **In:** *DMGK-Fachbereichstagung: Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und nachwachsenden Rohstoffen, Velen/Westf.*, DMGK e. V., 1998, S. 351–358
- [42] HAMEL, S.: Mathematische Modellierung und experimentelle Untersuchung der Vergasung verschiedener fester Brennstoffe in atmosphärischen und druckaufgeladenen stationären Wirbelschichten. Universität Siegen, Dissertation. Düsseldorf : VDI-Verlag, 2001
- [43] HEIN, O. ; JESS, A.: Bestimmung kinetischer Parameter exothermer Gas/Feststoff-Reaktionen mit der Zündpunktmethode. *Erdöl, Erdgas, Kohle* **116** (2000), S. 18–24
- [44] HENRICH, E. ; BÜRKLE, S. ; MEZA-RENKEN, Z. I. ; RUMPEL, S.: Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **49** (1999), S. 221–241
- [45] HENSCHKE, B. ; SCHUBERT, H. ; BLÖCKER, J. ; ATAMNY, F. ; SCHLÖGL, R.: Mechanistic aspects of the reaction between carbon and oxygen. *Thermochimica Acta* **234** (1994), S. 53–83
- [46] HILL, C. G.: An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design. New York : John Wiley & Sons, 1977
- [47] HOFFMAN, W. P. ; LOWRY, J. A.: Chemisorption of Oxygen on Type I Carbon Fibers. **In:** *16th Biennial Conference on Carbon* American Carbon Society, 1983, S. 357–358
- [48] HURT, R. H. ; CALO, J. M.: Semi-Global Intrinsic Kinetics for Char Combustion Modeling. *Combustion and Flame* **125** (2001), S. 1138–1149
- [49] ISMAIL, I. M. K.: Structure and Active Surface Area of Carbon Fibers. *Carbon* **27** (1987), S. 653–662
- [50] JANSE, A. M. C. ; JONGE, H. G. ; PRINS, W. ; VAN SWAAIJ, W. P. M.: Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **37** (1998), S. 3909–3918
- [51] JENKINS, R. G. ; PIOTROWSKI, A.: Role of Active Sites in the Oxidation of Coal Chars. **In:** *Preprints of Papers* **32(4)**. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1987, S. 147–153
- [52] JÜNTGEN, H. ; VAN HECK, K. H.: Kohlevergasung: Grundlagen und technische Anwendung. München : Thiemig, 1981
- [53] KANNAN, M. P. ; RICHARDS, G. N.: Potassium catalysis in air gasification of cellulosic chars. *Fuel* **69** (1990), S. 999–1006
- [54] KHAN, M. R.: The Reactivity of Low-Temperature Chars: Significance of Char Active Surface Area as a Reactivity Parameter. **In:** *Preprints of Papers* **32(1)**. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1987, S. 298–309

- [55] KHAN, M. R.: Variations in the Oxygen Chemisorption Capacity of Mild Gasification Char at Various Levels of Burnoff. **In: Preprints of Papers 34(1)**. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1989, S. 192–201
- [56] KONOVALOVA, T. A. ; VOLODIN, A. M. ; CHESNOKOV, V. V. ; PAUKSHTIS, E. A. ; ECHEVSKII, G. V.: ESR measurements of concentration for strong surface acceptor centers on zeolites and Al₂O₃ using nitroxide radical TEMPON. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **43** (1991), S. 225–229
- [57] KORTÜM, G. ; LACHMANN, H.: Einführung in die chemische Thermodynamik , 7. Aufl. Weinheim und Göttingen : Verlag Chemie und Vandenhoeck & Ruprecht, 1981
- [58] KYOTANI, T. ; ZHANG, Z. G. ; HAYASHI, S. ; TOMITA, A.: TPD Study on H₂O-Gasified and O₂-Chemisorbed Coal Chars. *Energy & Fuels* **2** (1988), S. 136–141
- [59] KYOTANI, T. ; HAYASHI, S. ; TOMITA, A.: Study of Ca Catalysis on Carbon Gasification with ¹⁸O₂. *Energy & Fuels* **5** (1991), S. 683–688
- [60] KYOTANI, T. ; YAMADA, H. ; YAMASHITA, H. ; TOMITA, A. ; RADOVIC, L. R.: Use of Transient Kinetics and Temperature-Programmed Desorption To Predict Carbon/Char Reactivity: The Case of Cu-Catalyzed Gasification of Coal Char in Oxygen. *Energy & Fuels* **6** (1992), S. 865–867
- [61] LAIDLER, K. J.: Chemical Kinetics , 3. Aufl. New York : Harper & Row, 1987
- [62] LAINE, N. R. ; VASTOLA, F. J. ; WALKER, P. L.: The Role of the Surface Complex in the Carbon-Oxygen Reaction. **In: 5th Biennial Conference on Carbon** American Carbon Society, 1963, S. 211–217
- [63] LAINE, N. R. ; VASTOLA, F. J. ; WALKER, P. L.: The Importance of Active Surface Area in the Carbon-Oxygen Reaction. *Journal of Physical Chemistry* **67** (1963), S. 2030–2034
- [64] LAURENDEAU, N. M.: Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* **4** (1978), S. 221–270
- [65] LAWRENZ, M. ; AHMED, R.: Parallele Optimierungsalgorithmen zur Auslegung vielstufiger Axialverdichter. **In: KEPPEL, W. ; WEYER, H. B. (Hrsg.): 8. Statusseminar - Verbundprojekt CO₂-armes Kraftwerk - 500 MW auf einer Welle.** Köln-Porz : Sekretariat AG TURBO, 2002, S. 13–1 – 13–13
- [66] LEAR, A. E. ; BROWN, T. C. ; HAYNES, B. S.: Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperatures. **In: 23rd Symposium (International) on Combustion** The Combustion Institute, 1990, S. 1191–1197
- [67] LEICK, C. ; RUMPEL, S. ; BÜRKLE, S. ; HENRICH, E. ; LEUCKEL, W.: Untersuchungen zur Herstellung und zum Abbrandverhalten von Wirbelschichtpyrolysekoks. Wissenschaftliche Berichte: FZKA 5992, Forschungszentrum Karlsruhe, 1997

- [68] LEVENSPIEL, O.: Chemical Reaction Engineering , 3. Aufl. New York : John Wiley & Sons, 1999
- [69] L'HOMME, G. A. ; BOUDART, M. ; D'OR, L.: Étude cinétique de l'oxydation lente d'un noir de carbone par l'oxygène gazeux. *Bulletin de la classe des Science* **52** (1966), S. 1206–1248
- [70] LIZZIO, A. A. ; JIANG, H. ; RADOVIC, L. R.: On the Kinetics of Carbon (Char) Gasification: Reconciling Models with Experiments. *Carbon* **28** (1990), S. 7–19
- [71] LOGAN, S. R.: Grundlagen der Chemischen Kinetik. Weinheim : Wiley-VCH, 1997
- [72] MAGNATERRA, M. R. ; CUKIERMAN, A. L. ; LEMCOFF, N. O.: Kinetic study of combustion of cellulose and a hardwood species chars. *Latin American Applied Research* **19** (1989), S. 61–65
- [73] MAGNATERRA, M. ; FUSCO, J. R. ; OCHOA, J. ; CUKIERMAN, A. L.: Kinetic study of the reaction of different hardwood sawdust chars with oxygen Chemical and structural characterization of the samples. **In:** BRIDGEWATER, A. V. (Hrsg.): *Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 1*. London : Blackie Academic & Professional, 1994, S. 116–130
- [74] MARSH, H.: How Oxygen Molecules Gasify Carbons. **In:** *Plenary lectures of the first BOC Priestley Conference: Oxygen in the metal and gaseous fuel industries*. London : Special Publications **32** , Chemical Society, 1978, S. 133–174
- [75] MCCARTHY, D. J.: Changes in oxyreactivity of carbons due to heat treatment and prehydrogenation. *Carbon* **19** (1981), S. 297–301
- [76] MCKEE, D. W.: Oxidation Protection of Carbon Materials. **In:** THROWER, P. A. (Hrsg.): *Chemistry and Physics of Carbons, Vol. 23*. New York : Marcel Dekker, 1991, S. 173–232
- [77] MEZA-RENKEN, Z. I.: Katalytische Effekte bei heterogenen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen von Kohlenstoffen im Hinblick auf die thermische Abfallbehandlung. Universität Heidelberg, Dissertation, 1998
- [78] MIMS, C. A.: Catalytic Gasification of Carbon: Fundamental and Mechanism. **In:** LAHAYE, J. ; EHRBURGER, P. (Hrsg.): *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity* **192**. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1991, S. 383–408
- [79] PILLING, M. J. ; SEAKINS, P. W.: Reaction Kinetics. Oxford : Oxford University Press, 1995
- [80] PONDER, G. R. ; RICHARDS, G. N.: Oxygen and CO₂ Gasification of Chars from Wood Treated with Iron(II) and Iron(III) Sulfates. *Energy & Fuels* **8** (1994), S. 705–713

- [81] RADOVIC, L. R. ; LIZZIO, A. A.: Reactivity and Oxygen Chemisorption Behavior of Partially Gasified Coal Chars. **In:** *Proceedings of the 4th Annual Pittsburgh Coal Conference*, 1987, S. 440–444
- [82] RADOVIC, L. R. ; LIZZIO, A. A. ; JIANG, H.: Chemisorption, Reaction and Desorption Studies of Coal Chars in Steam, Oxygen and Carbon Dioxide. Final Report for the Gas Research Institute, Contract No. 5086-260-1419, 1990
- [83] RADOVIC, L. R. ; LIZZIO, A. A. ; JIANG, H.: Reactive surface area: An old but new concept in carbon gasification. **In:** LAHAYE, J. ; EHRBURGER, P. (Hrsg.): *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity* **192**. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1991, S. 235–255
- [84] RANISH, J. M. ; WALKER, P. L.: High pressure studies of the carbon-oxygen reaction. *Carbon* **31** (1993), S. 135–141
- [85] RECHENBERG, I.: Evolutionsstrategie '94. Stuttgart-Bad Cannstadt : Friedrich Frommann Verlag - Günther Holzboog, 1994
- [86] ROLL, H.: Vergasung von grobgemahlenem Schilfgras (*Miscanthus Sinensis Giganteus*) im Flugstrom. Universität Karlsruhe, Dissertation, 1994
- [87] ROSSBERG, M. ; WICKE, E.: Transportvorgänge und Oberflächenreaktionen bei der Verbrennung graphitischen Kohlenstoffs. *Chemie-Ingenieur-Technik* **28** (1956), S. 181–189
- [88] SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C. ; ALMELA-ALARCÓN, M. ; LINARES-SOLANO, A.: Calcium-catalysed carbon gasification in CO₂ and steam. *Fuel* **69** (1990), S. 21–27
- [89] SATTERFIELD, C. N.: Heterogeneous Catalysis in Practice. New York : McGraw-Hill, 1980
- [90] SCHLÖGL, R.: Zum Mechanismus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff mit Sauerstoff. *Chemie in unserer Zeit* **28** (1994), S. 166–179
- [91] SCHWEFEL, H.-P.: Evolution and Optimum Seeking. New York : John Wiley & Sons, 1995
- [92] SILVA, I. F. ; PALMA, C. ; KLIMKIEWICZ, M. ; ESER, S.: Kinetics, in situ x-ray diffraction and environmental scanning electron microscopy of activated charcoal gasification catalyzed by vanadium oxide, molybdenum oxide and their eutectic alloy. *Carbon* **36** (1998), S. 861–868
- [93] SKOKOVA, K. ; RADOVIC, L. R.: CO/CO₂ ratio in the products of the carbon-oxygen reaction. **In:** *22nd Biennial Conference on Carbon* American Carbon Society, 1995, S. 608–609

- [94] SKOKOVA, K. ; RADOVIC, L. R.: On the role of carbon-oxygen surface complexes in the carbon/oxygen reaction mechanism. **In:** *Preprints of Papers* **41(1)**. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1996, S. 143–147
- [95] SMITH, K. L. ; SMOOT, L.D. ; FLETCHER, T. H.: Coal Characteristics, Structure and Reaction Rates. **In:** SMOOT, L. D. (Hrsg.): *Coal Science and Technology Vol. 20: Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use*. Amsterdam : Elsevier Science, 1993, S. 237–265
- [96] SPOKES, G. N. ; BENSON, S. W.: Oxidation of a thin film of a carbonaceous char at pressures below 10^{-4} Torr. **In:** *Fundamentals of Gas-Surface Interactions*. New York : Academic Press, 1967, S. 318–328
- [97] STEINFELD, J. I. ; FRANCISCO, J. S. ; L., HASE W.: Chemical Kinetics and Dynamics , 2. Aufl. Upper Saddle River : Prentice-Hall, 1999
- [98] SU, J.-L. ; PERLMUTTER, D. D.: Effect of Pore Structure on Char Oxidation Kinetics. *AIChE Journal* **31** (1985), S. 973–981
- [99] SU, J.-L. ; PERLMUTTER, D. D.: Effect of Chemisorbed Oxygen on Char Reactivity. *AIChE Journal* **31** (1985), S. 1725–1727
- [100] TAM, M. S. ; ANTAL, M. J.: Preparation of Activated Carbons from Macadamia Nut Shell and Coconut Shell by Air Activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38** (1999), S. 4268–4276
- [101] TAM, M. S. ; ANTAL, M. J. ; JAKAB, E. ; VARHEGYI, G.: Activated Carbon from Macadamia Nut Shell by Air Oxidation in Boiling Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40** (2001), S. 578–588
- [102] TAYLOR, R. L. ; WALKER, P. L.: Formation of Stable Oxygen Complex during the Gasification of Char in Air at 648 K. **In:** *15th Biennial Conference on Carbon* American Carbon Society, 1981, S. 437–438
- [103] TAYLOR, R. L.: Low-Temperature Gasification and Chemisorption Studies of the Carbon-Oxygen Reaction. Pennsylvania State University, Dissertation, 1982
- [104] THIELE, E. W.: Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. *Industrial and Engineering Chemistry* **31** (1939), S. 916–920
- [105] TONG, S. B. ; PAREJA, P. ; BACK, M. H.: Correlation of the Reactivity, the Active Surface Area and the Total Surface Area of Thin Films of Pyrolytic Carbon. *Carbon* **20** (1982), S. 191–194
- [106] TUCKER, B. G. ; MULCAHY, M. F. R.: Formation and Decomposition of Surface Oxide in Carbon Combustion. *Transactions of the Faraday Society* **65** (1969), S. 274–286

- [107] VAN HEEK, K. H. ; MÜHLEN, H.-J.: Chemical Kinetics of Carbon and Char Gasification. **In:** LAHAYE, J. ; EHRBURGER, P. (Hrsg.): *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity* **192**. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1991, S. 1–34
- [108] VASTOLA, F. J. ; HART, P. J. ; WALKER, P. L.: A study of carbon-oxygen surface complexes using O¹⁸ as a tracer. *Carbon* **2** (1964), S. 65–71
- [109] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (HRSG.): VDI-Wärmeatlas - Berechnungsblätter für den Wärmeübergang , 7. Aufl. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1994, S. Da 33
- [110] VILLEGAS, P. J. ; BONELLI, P. R. ; CASSANELLO, M. C. ; CUKIERMAN, A. L.: Reactivity upon Gasification of Residues from the Sugar Cane Industry. **In:** *Proceedings of the 5th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*, 1999, S. 158–164
- [111] WALKER, P.L. ; RUSINKO, F. ; AUSTIN, L. G.: Gas Reactions of Carbon. *Advances in Catalysis and Related Subjects* **11** (1959), S. 133–221
- [112] WALKER, P. L. ; VASTOLA, F. J. ; HART, P. J.: Oxygen-18 tracer studies on the carbon-oxygen reaction. **In:** *Fundamentals of Gas-Surface Interactions*. New York : Academic Press, 1967, S. 307–317
- [113] WIESMANN, U.: Untersuchungen der Reaktivität und der physikalischen Struktur von Reinstkohlenstoff, Steinkohle und Koks - ein Beitrag zum Verständnis der Kopplung von Reaktivität und Verkokungstemperatur. TU Berlin, Dissertation, 1965
- [114] WIESMANN, U.: Der Einfluß der Konzentration stabiler Oberflächenoxide auf die Intensität der Oxydation von Ruß durch Sauerstoff - I. Oxydation bei konstantbleibender Rußoberfläche. *Carbon* **8** (1970), S. 105–116
- [115] WIEST, W.: Zur Pyrolyse von Biomasse im Drehrohrreaktor. Universität Gesamthochschule Kassel, Dissertation, 1998
- [116] YANG, R. T. ; WONG, C.: Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite. *Journal of Chemical Physics* **75** (1981), S. 4471–4476
- [117] YANG, R. T.: Etch-decoration Electron Microscopy Studies of the Gas-Carbon Reactions. **In:** THROWER, P. A. (Hrsg.): *Chemistry and Physics of Carbons, Vol. 19*. New York : Marcel Dekker, 1984, S. 163–210
- [118] ZHANG, Z. G. ; KYOTANI, T. ; TOMITA, A.: TPD Study on Coal Chars Chemisorbed with Oxygen-Containing Gases. *Energy & Fuels* **2** (1988), S. 679–684
- [119] ZHANG, Z. G. ; KYOTANI, T. ; TOMITA, A.: Dynamic Behavior of Surface Oxygen Complexes during O₂ Chemisorption and Subsequent Temperature-Programmed Desorption of Calcium-Loaded Coal Chars. *Energy & Fuels* **3** (1989), S. 566–571

- [120] ZHU, Z.-B. ; FURUSAWA, T. ; ADSCHIRI, T. ; NOZAKI, T.: Characterization of coal char reactivity by the number of active sites during CO₂ gasification. **In:** *Preprints of Papers* **34(1)**. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1989, S. 87–93
- [121] ZHUANG, Q. ; KYOTANI, T. ; TOMITA, A.: Dynamics of surface oxygen complexes during carbon gasification with oxygen. **In:** *22nd Biennial Conference on Carbon* American Carbon Society, 1995, S. 606–607
- [122] ZHUANG, Q. ; KYOTANI, T. ; TOMITA, A.: Dynamics of Surface Oxygen Complexes during Carbon Gasification with Oxygen. *Energy & Fuels* **9** (1995), S. 630–634
- [123] ZHUANG, Q. ; KYOTANI, T. ; TOMITA, A.: Desorption Behavior of Surface Oxygen Complexes on Carbon in an Inert Gas and in O₂-Gasification Atmosphere. *Energy & Fuels* **10** (1996), S. 169–172