

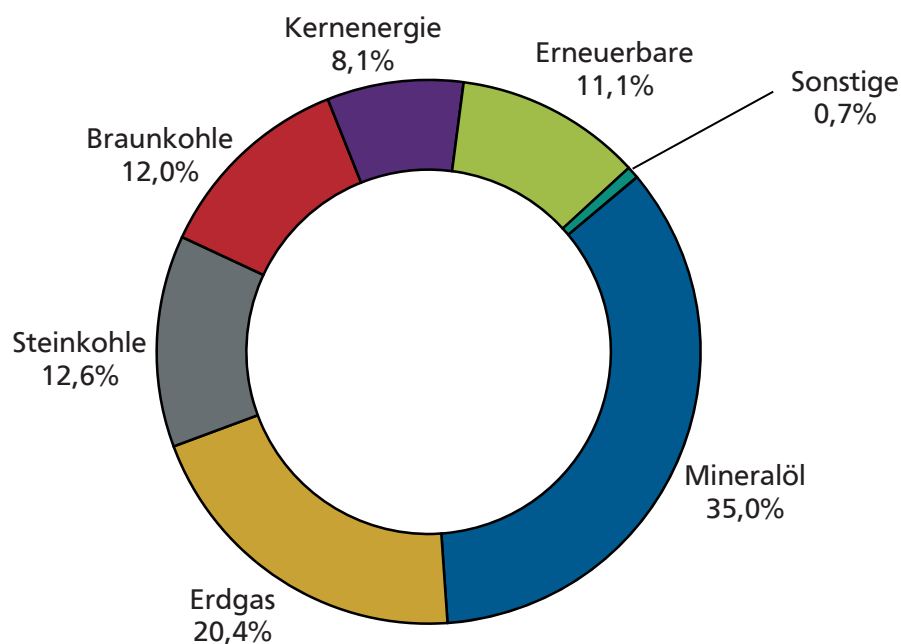
## 1 Hintergrund und Motivation

In Anbetracht der ehrgeizigen energiepolitischen Ziele der Europäischen Kommission (2010), bis 2020

- die Treibhausgasemissionen um 20 % gegenüber dem Niveau von 1990 zu senken,
- 20 % des Energiebedarfs aus erneuerbaren Quellen zu decken und
- die Energieeffizienz um 20 % zu verbessern,

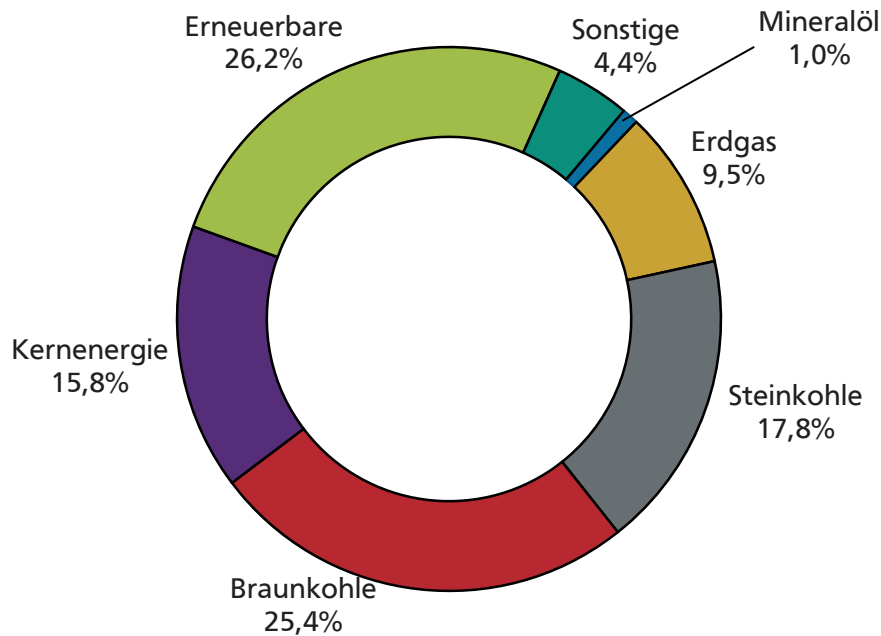
ist eine Kombination verschiedenster Maßnahmen gefragt, um diese Ziele zu erreichen. Aufgrund der schwankenden Verfügbarkeit bei regenerativer Stromerzeugung aus Wind- und Sonnenenergie rückt der speicherbare und damit grundlastfähige Energieträger Biomasse zunehmend in den Fokus der Forschung. Der geplante Ausstieg aus der Nutzung von Kernenergie in Deutschland macht darüber hinaus zusätzlich die Bereithaltung grundlastfähiger Kraftwerke notwendig, um die Versorgungssicherheit nicht zu gefährden.

In Deutschland wird der Primärenergiebedarf zu einem großen Teil durch Nutzung fossiler Energieträger (**Abbildung 1**) gedeckt. Als deren wichtigster Vertreter ist Mineralöl zu nennen, das besonders im Verkehrssektor als Energieträger dient. Das dahinter folgende Erdgas wird vor allem zur Wärmebereitstellung eingesetzt und dient bei der Stromerzeugung hauptsächlich zur Abdeckung von Lastspitzen. Auf den Plätzen dahinter folgen Stein- und Braunkohle, die hauptsächlich bei der Stromerzeugung zum Einsatz kommen. Die sogenannten *Erneuerbaren Energieträger* erreichen in Deutschland mittlerweile mehr als 11 % Anteil am Primärenergieeinsatz. Weitere 8 % der Primärenergiebereitstellung entfallen auf Kernkraftwerke.



**Abbildung 1:** Primärenergieeinsatz in Deutschland 2014 (AG Energiebilanzen e.V., 2015). Sonstige inkl. Stromaustauschsaldo, Differenz zu 100 % rundungsbedingt.

Auch in der Stromerzeugung dominieren die fossilen Energieträger (**Abbildung 2**). Die Stromerzeugung aus Erdgas, Stein- und Braunkohle beträgt fast die Hälfte der gesamten Bruttostromerzeugung in Deutschland. Fast ein Viertel des Stroms stammt aus der Nutzung von erneuerbaren Energieträgern. Mineralöl wird für die Stromerzeugung nur in sehr geringem Maß eingesetzt. Die Kernenergie nimmt derzeit nach Stein- und Braunkohle und den erneuerbaren Energien noch den vierten Platz ein.



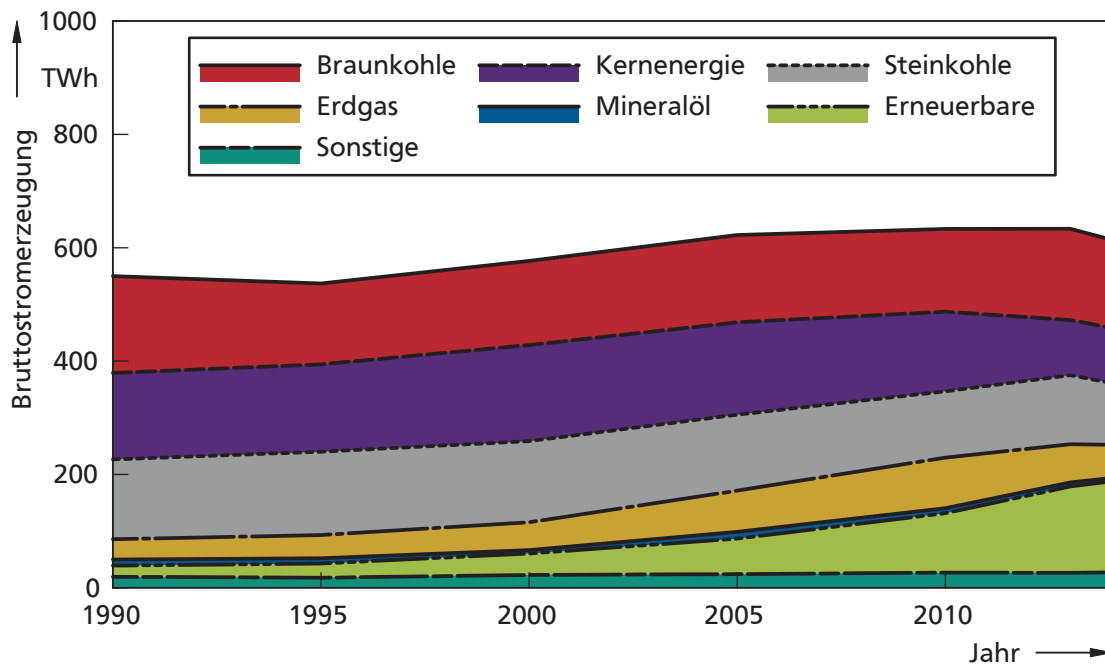
**Abbildung 2:** Bruttostromerzeugung in Deutschland 2014 (AG Energiebilanzen e.V., 2015). Ohne Stromaustausch mit dem Ausland, Differenz zu 100 % rundungsbedingt.

**Abbildung 3** veranschaulicht die Entwicklung der Bruttostromerzeugung in den Jahren von 1990 bis 2014. Während die Stromerzeugung aus Kernenergie besonders in den letzten Jahren zurückgeht, steigt der Anteil der erneuerbaren Energien seit etwa 2000 stetig an. Zuletzt ist ein Rückgang der gesamten Bruttostromerzeugung zu erkennen. Dies kann zum einen auf Zurückhaltung der privaten Verbraucher aufgrund steigender Strompreise, zum anderen auf verbesserte Energieeffizienz in Industrie und Gewerbe zurückgeführt werden.

Die Zusammensetzung des deutschen Strommixes und dessen Entwicklung zeigen klar, dass der Einsatz von Stein- und Braunkohlekraftwerken auch in Zukunft eine bedeutende Rolle spielen wird. Obwohl der Anteil erneuerbarer Energien steigt, wird auch in Zukunft ein großer Teil des Stroms durch grundlastfähige Braun- und Steinkohlekraftwerke erzeugt werden müssen. Um die Versorgungssicherheit zu gewährleisten, wird der bisher durch Kernenergie abgedeckte Anteil nur zum Teil durch erneuerbare Energien ersetzt werden können. Durch die Mitverbrennung von Biomasse in bestehenden Kraftwerken kann aber trotz deren Weiternutzung der Anteil fossiler Brennstoffe an der Bruttostromerzeugung und am Primärenergieeinsatz reduziert werden.

Die Mitverbrennung von Biomasse in bestehenden Kohlekraftwerken reduziert den Einsatz fossiler Brennstoffe und damit auch die Treibhausgasemissionen. Da der elektrische Wirkungsgrad moder-

ner Kohlekraftwerke größer ist als der reiner Biomassekraftwerke, kann bei gleichem Biomasseinsatz zudem eine verbesserte Energieeffizienz erreicht werden (Kaltschmitt *et al.*, 2009, S. 582).



**Abbildung 3:** Bruttostromerzeugung nach Energieträgern. Datenbasis: Werte für 1990, 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 und 2014, AG Energiebilanzen e.V. (2015).

Dies ist besonders interessant im Hinblick auf das begrenzte Biomassepotenzial in Deutschland. Rechnet man Waldrestholz, bereits energetisch genutztes Waldholz sowie das nicht verwendete Stammholz mit Rinde zusammen, ergibt sich für Deutschland ein technisches Potenzial von 142 TWh/a (Majer *et al.*, 2013). Alt- und Industrierestholz werden zu einem großen Anteil bereits stofflich genutzt, weshalb nur ein reduziertes Angebot von ca. 16 TWh/a verfügbar ist (Majer *et al.*, 2013). Diese beiden Gruppen stellen den wesentlichen Anteil des technisch nutzbaren Brennstoffpotenzials aus Biomasse in Deutschland dar. Weitere Möglichkeiten bieten die Nutzung von Stroh, Gülle sowie Bio- und Grünabfällen, wodurch sich insgesamt für Deutschland ein Potenzial von 246 TWh/a ergibt (Majer *et al.*, 2013). Die Stromerzeugung 2014 aus biogenen Brennstoffen, inklusive Klärschlamm und biogenem Anteil des Abfalls, betrug 49,2 TWh (AG Erneuerbare Energien-Statistik, 2015). Vor diesem Hintergrund ist eine Nutzung der Biomasse mit bestmöglicher Energieeffizienz anzustreben.

Besonders interessant ist in diesem Hinblick die Torrefizierung. Bei dieser Vorbehandlungsmethode wird Biomasse unter Sauerstoffausschluss ca. 30–90 Minuten auf 200–300 °C erhitzt. Dabei zerbrechen die fasrigen Strukturen der Lignocellulosen und verändern die Eigenschaften der Biomasse. Das entstehende Produkt ist hydrophob und zeichnet sich durch seine gute Beständigkeit gegen Feuchte und biologischen Zerfall aus. Gleichzeitig steigt der massenspezifische Energieinhalt und die Mahleigenschaften verbessern sich (Alobaid *et al.*, 2012; van der Stelt *et al.*, 2011).

Durch den Einsatz torrefizierter Biomassen sinkt der Aufwand zur Integration der Biomasse in bestehende Kohlefeuerungen. Dies gilt genauso für die Logistik außerhalb des Kraftwerksgeländes wie

auch für die Fördertechnik im Kraftwerk von der Halde in den Feuerraum. Die verbesserten Mahleigenschaften der torrefizierten Biomassen reduzieren zusätzlich den Aufwand bei der Einbringung der biogenen Brennstoffe in den Feuerraum (Savolainen, 2003). Vor der Integration der torrefizierten Brennstoffe in bestehende Kohlekraftwerke ist jedoch eine Bewertung der feuerungstechnischen Eigenschaften der Biomasse notwendig. Zündfähigkeit, Flammenstabilität, Emissionen u. a. müssen untersucht und charakterisiert werden. Emissionsgrenzwerte, Sicherheitsvorgaben oder Standzeiten der Komponenten (z. B. aufgrund erhöhter Korrosion durch hohe Chlorgehalte) müssen auch beim Einsatz von Biomasse zwingend eingehalten werden können. Dies gilt insbesondere, wenn Reststoffe eingesetzt werden, um eine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion zu vermeiden.

Die Qualifizierung der torrefizierten biogenen Reststoffe für den Einsatz in Kraftwerksfeuerungen ist Thema dieser Arbeit. Dafür wurden biogene Reststoffe im Labor- und semi-industriellen Maßstab torrefiziert und hinsichtlich ihrer feuerungstechnischen Eigenschaften bewertet. Experimente zur Bestimmung von reaktionskinetischen Parametern helfen bei der Beschreibung des Abbrandverhaltens mittels numerischer Simulationen. Versuche in einer  $1\text{ MW}_{\text{th}}$ -Staubfeuerung zeigen die technische Umsetzbarkeit der Mitverbrennung torrefizierter biogener Reststoffe im industriellen Maßstab.

Die vorliegende Arbeit ist in sieben Kapitel gegliedert. In ihrem Rahmen werden die durchgeführten Versuche mit Aufbau, Durchführung und Auswertung im Detail beschrieben.

Kapitel 2 behandelt die technischen Rahmenbedingungen der Verbrennung von Biomasse in technischen Anlagen. Zunächst werden die Grundlagen der Verbrennung sowie die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erläutert. Im Anschluss werden die Voraussetzungen zur Stromerzeugung aus Biomasse, entweder als Einzelbrennstoff oder in einer Mitverbrennung mit Steinkohle, vorgestellt. Zum Abschluss des zweiten Kapitels werden die Entstehung, der Anbau, die Bereitstellung und die Vorbehandlung von Biomassen mit dem Schwerpunkt Torrefizierung umfassend erläutert.

In Kapitel 3 werden verschiedene biogene Reststoffe vorgestellt, die bei weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurden. Es wurde ein Batchreaktor konstruiert, in dem unter genau definierten Bedingungen Biomassen torrefiziert wurden. Es folgt die Beschreibung der Torrefizierungsversuche sowie die Analyse der entstandenen Proben. Für den Einsatz in einer Staubfeuerung wurde in einem Reaktor im Pilotmaßstab weitere Biomasse torrefiziert. Die Analyseergebnisse der Versuchsreihen werden ebenfalls in diesem Kapitel dargestellt.

Kapitel 1 beschreibt ausführlich die Bestimmung reaktionskinetischer Parameter der torrefizierten Biomassen. Diese wurden in einer Thermowaage (TGA) einzeln für Pyrolyse und Koksabbrand ermittelt. Sie sind die Basis für numerische Simulationen der Mitverbrennung der torrefizierten Proben.

Kapitel 1 ist der Beschreibung der Versuche im Flugstromreaktor gewidmet. Mit diesem wurde besonders der Koksabbrand der torrefizierten Biomassen untersucht.

Kapitel 1 beschreibt die Versuche in einer  $1\text{ MW}_{\text{th}}$ -Staubfeuerung. Die Verbrennungsversuche im semi-industriellen Maßstab unter realen Bedingungen mit entsprechenden Aufheizraten und Gasatmosphären ermöglichen die Übertragung auf reale Kraftwerksanwendungen.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in Kapitel 1 ab.

---

## 2 Stand von Wissenschaft und Technik

---

### 2.1 Grundlagen der Verbrennung

Ziel aller thermo-chemischen Verfahren zur thermischen Nutzung der chemisch gebundenen Energie in festen Brennstoffen (Biomasse, aber auch Stein- und Braunkohle) ist die möglichst vollständige Oxidation der darin enthaltenen organischen Bestandteile (hauptsächlich Wasser- und Kohlenstoff) unter Verwendung der dabei freigesetzten Wärme. Sie setzen sich aus der Trocknung des Brennstoffs, der Pyrolyse und damit Freisetzung der flüchtigen Stoffe, der Oxidation des verbleibenden Kokes und schließlich der Verbrennung der gasförmigen Bestandteile zusammen. Die einzelnen Schritte können zur Herstellung von flüssigen und gasförmigen Brennstoffen auch zeitlich bzw. örtlich getrennt durchgeführt werden, z. B. bei der Vergasung von Festbrennstoffen. Trotz der flexiblen Einsatzmöglichkeiten aufbereiteter Biobrennstoffe als Biotreibstoffe oder Biogase ist weltweit die direkte Verbrennung in 95% aller Fälle die genutzte Konversionsmethode (Klass, 1998, S. 192).

#### 2.1.1 Begriffsdefinition

Als **Heizwert** bezeichnet man die spezifische Wärmemenge, die bei einer vollständigen Oxidation des Brennstoffs, ohne Kondensation des Wasserdampfs im Rauchgas, freigesetzt wird (DIN EN 14918, 2014). Die Kondensationswärme kann in der industriellen Anwendung in der Regel nicht genutzt werden, da zum einen Wärme auf dem niedrigen Temperaturniveau nur selten benötigt wird und zum anderen die Rauchgaswege (z. B. Werkstoffe und Querschnitte) nicht auf das anfallende Kondensat ausgelegt sind (Kaltschmitt *et al.*, 2009, S. 349). Eine Ausnahme stellen Brennwertkessel in der Heizungstechnik dar. Der Heizwert ist daher ein entscheidender Wert zur Beurteilung der in einem Brennstoff enthaltenen Energiemenge.

Der **Brennwert** bezeichnet die spezifische Wärmemenge, die bei einer vollständigen Oxidation des Brennstoffs freigesetzt wird, inklusive der Kondensationswärme des im Rauchgas enthaltenen Wasserdampfs. Gemäß (DIN EN 14918, 2014) wird als Bezugstemperatur 25 °C verwendet, die für alle beteiligten Stoffe vor und nach der Verbrennung gilt.

Mit dem **Wassergehalt**  $w$  wird das Wasser im Brennstoff nach Gleichung (1) bezeichnet, das bei der Trocknung einer Probe bei 105 °C im Trockenschrank freigesetzt wird. Zur Berechnung wird dabei die Wassermasse  $m_W$  auf die Gesamtmasse des Brennstoffs im „Rohzustand“, d. h. die Summe aus Wassermasse  $m_W$  und Trockenmasse  $m_B$  des Brennstoffs, bezogen. Der Wassergehalt hat einen hohen negativen Einfluss auf den Heizwert einer Brennstoffprobe (Kaltschmitt *et al.*, 2009, S. 356).

$$w = \frac{m_W}{m_B + m_W} \quad (1)$$

Bei Biomasse, insbesondere bei Holz, wird anstelle des Wassergehaltes häufig die **Brennstofffeuchte**  $u$  nach Gleichung (2) verwendet. Dabei wird die Wassermasse  $m_W$  auf die Trockenmasse  $m_B$  bezogen. Dadurch sind auch Werte von über 100% Feuchte möglich (Kaltschmitt *et al.*, 2009, S. 356).

$$u = \frac{m_W}{m_B} \quad (2)$$

Die **flüchtigen Bestandteile** entstehen bei Wärmezufuhr in einen Festbrennstoff. Sie sind gasförmig und zum großen Teil brennbar. Ihre Zusammensetzung ist abhängig von der Art des Festbrennstoffs. Der Anteil der flüchtigen Bestandteile ist maßgeblich für die Zündung und Ausbildung der Flamme bei Verbrennungsvorgängen. Je größer der Flüchtiganteil ist, desto schneller zündet die Flamme. Genauso vergrößert sich aber auch der Luftbedarf in unmittelbarer Brennernähe, da die gasförmigen flüchtigen Anteile schneller oxidieren als der verbleibende Feststoff. Der Anteil an flüchtigen Bestandteilen ist dabei nicht absolut, sondern aufgrund unterschiedlicher Reaktionswege abhängig von der Aufheizrate und der maximalen Temperatur. Zur Bestimmung des Flüchtiganteils wird konventionsgemäß eine Brennstoffprobe unter genormten Bedingungen für sieben Minuten bei 900 °C unter Luftabschluss erhitzt. Abzüglich des Massenanteils des Wassers in der Probe  $M_w$  ist der gemessene Massenverlust der Flüchtiganteil des Brennstoffs (DIN EN 15148, 2010) gemäß Gleichung (2), mit der Probenmasse der ofentrockenen Probe  $m_1$  vor dem Erhitzen und  $m_2$  danach:

$$V_d = \left( \frac{100 \cdot (m_1 - m_2)}{m_1} - M_w \right) \cdot \left( \frac{100}{100 - M_w} \right) \quad (3)$$

Bei der Verbrennung organischer Materialien bleibt ein fester Rückstand, die Asche, übrig. Dieser anorganische Teil ist entweder im Brennstoff enthalten oder wird durch die Bereitstellung der Festbrennstoffe in diese eingebracht. Der **Aschegehalt** einer Probe ist ähnlich wie der Anteil flüchtiger Bestandteile kein absoluter Wert, sondern ergibt sich aus der jeweiligen Messvorschrift. Diese gibt vor, wie schnell und auf welche Endtemperatur der Brennstoff zur Veraschung erhitzt wird. Bei Biomasse beträgt die Endtemperatur 550 °C (DIN EN 14775, 2012), bei Kohle 815 °C (DIN 51719, 1997).

Das **Verbrennungsluftverhältnis** gibt nach Gleichung (4) das Massenverhältnis der real zur Verbrennung stehenden Luftmenge  $m_{L,real}$  zur stöchiometrisch für eine vollständige Verbrennung benötigten Luftmenge  $m_{L,stöch}$  an. Bei  $\lambda < 1$  herrscht Luftmangel, bei  $\lambda > 1$  hingegen Luftüberschuss. Bei  $\lambda = 1$  wird unter idealen Bedingungen, wie vollständiger Vermischung, der komplette Sauerstoff verbraucht und der Brennstoff verbrennt vollständig. Reale Feuerungen müssen mit einem leichten Luftüberschuss betrieben werden, um eine vollständige Verbrennung zu erreichen (Joos, 2006, S. 90).

$$\lambda = \frac{m_{L,real}}{m_{L,stöch}} \quad (4)$$

Bei einer **Verbrennung** werden die organischen Bestandteile Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel in einem Brennstoff, unter Freisetzung von Wärme, vollständig zu Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) oxidiert. Damit es zu einer vollständigen Verbrennung kommen kann, muss das Verbrennungsluftverhältnis gleich oder größer eins sein. Ist das Verbrennungsluftverhältnis kleiner eins, also zu wenig Sauerstoff vorhanden, so wird dies unvollständige Verbrennung

oder **Vergasung** genannt. Die Produkte der Vergasung wie z.B. Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffe, können in einem weiteren, späteren Schritt, wiederum unter Wärmefreisetzung, vollständig oxidiert werden. Die Vergasung nutzt man, um aus einem festen Brennstoff einen gasförmigen Brennstoff herzustellen, der in manchen Prozessen besser einsetzbar ist (Kaltschmitt *et al.*, 2009, S. 378f).

Die **pyrolytische Zersetzung** oder auch **Pyrolyse** bezeichnet die Umsetzung des Brennstoffs durch die Zufuhr von Wärme ohne die Zufuhr von Sauerstoff. Dabei werden die flüchtigen Stoffe im Brennstoff freigesetzt. Diese oxidieren teilweise mit dem im Brennstoff enthaltenen Sauerstoff und liegen nach dem Abkühlen in flüssiger oder gasförmiger Form vor. Ein Teil des Brennstoffs bleibt in fester Form zurück. Die Pyrolyse kann genutzt werden, um flüssige oder feste Brennstoffe gezielt herzustellen oder aufzubereiten wie z.B. torrefizierte Biomasse (vgl. Kapitel 2.3.1) (Kaltschmitt *et al.*, 2009, S. 378f).

### 2.1.2 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Bei einer allgemeinen chemischen Reaktion stellt sich nach Ablauf einer gewissen Zeit ein chemisches Gleichgewicht ein.



$v_A, v_B, v_C, v_D, \dots$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Stoffe  $A, B, C, D, \dots$ . Sie sind vorzeichenbehaftet für Edukte negativ und für Produkte positiv gezählt.

Wird das System durch Zugabe einer infinitesimalen Menge eines Stoffes auf der linken Seite gestört, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Durch deren Wegnahme verschiebt sich das Gleichgewicht nach links. Dieses „Prinzip vom kleinsten Zwang“ nach dem französischen Chemiker Le Chatelier beschreibt die Tatsache, dass sich ein System bei der Störung des Gleichgewichts so verändert, dass die Wirkung der Störung möglichst gering ist (Atkins, 2001, S. 267).

Die **Gibbs-Energie**  $G$  (auch Freie Enthalpie genannt) gibt das thermodynamische Potenzial in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Stoffmenge an und beschreibt, wie eine Reaktion unter gewissen Randbedingungen abläuft. Die Gibbs-Energie von Gasen ist stark druckabhängig. Bei konstanter Temperatur gilt für diese bei einer Druckänderung von  $p_A$  zu  $p_E$ :

$$G(p_E) = G(p_A) + \int_{p_A}^{p_E} V dp \quad (6)$$

Mit  $V = nRT/p$  für ideale Gase wird aus Gleichung (6) nach der Integration:

$$G(p_E) = G(p_A) + nRT \ln \left( \frac{p_E}{p_A} \right) \quad (7)$$

Das **chemische Potenzial** gibt an, wie sich  $G$  bei einer Änderung der Molzahl  $n$  bei ansonsten konstanten Bedingungen für Druck  $p$  und Temperatur  $T$  verhält. Das chemische Potenzial ist bei festen Stoffen und Flüssigkeiten nur gering vom Druck abhängig; bei Gasen hingegen ist der Druckeinfluss groß. Verdampft beispielsweise Wasser unter niedrigem Druck, so hat der Wasserdampf ein höheres chemisches Potenzial als die Flüssigkeit (Atkins, 2001, S. 162).

Das chemische Potenzial  $\mu$  eines reinen Stoffes ist definiert als die partielle Ableitung von  $G$  nach der Molzahl  $n$ :

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad (8)$$

Wird in Gleichung (7) für den Druck  $p_A$  der Standarddruck  $p^0 = 1,0 \text{ bar}$  gewählt, kann durch Einsetzen von Gleichung (8) in Gleichung (7) (mit  $\mu^0$  im Standardzustand beim Druck  $p^0$ ) ein Zusammenhang zwischen Druck und chemischem Potenzial hergestellt werden (Atkins, 2001, S. 161f):

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left( \frac{p}{p^0} \right) \quad (9)$$

Mit Gleichung (10) lässt sich die Änderung der Gibbs-Energie einer **Mischung** aus  $i$  Komponenten beschreiben, wobei  $n_j$  hier für alle Komponenten außer  $n_i$  steht.

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i,n_j} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i,n_j} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_j} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_j} dn_2 + \dots \quad (10)$$

Die Gibbs-Energie in einem solchen System wird durch Änderungen von Druck, Temperatur und der Zusammensetzung beeinflusst. Für ein geschlossenes System, in dem nur Volumenarbeit verrichtet wird, gilt:

$$dG = Vdp - SdT \quad (11)$$

Da  $dG$  ein totales Differential ist, lassen sich die ersten zwei Komponenten aus (10) gut ablesen. Für ein Gemisch aus mehreren Komponenten gilt Gleichung (8) entsprechend für jede einzelne Komponente, solange neben Druck und Temperatur auch die Konzentration der anderen Komponenten konstant bleibt:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (12)$$

Aus Gleichung (10) kann unter Verwendung von (11) und (12) folgende Gleichung für die Änderung der Gibbs-Energie aufgestellt werden (Atkins, 2001, S. 163f):

$$dG = Vdp + SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (13)$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur vereinfacht sich Gleichung (13):

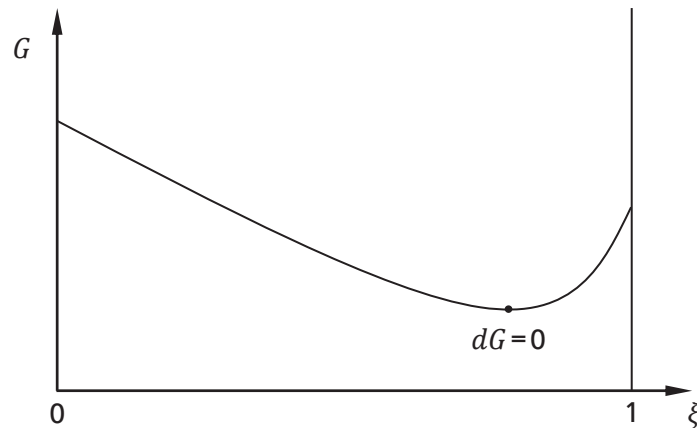
$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (14)$$

Der Fortschritt einer Reaktion kann mit Hilfe der Reaktionslaufzahl  $\xi$  beschrieben werden. Diese ist ein Maß für den Fortschritt einer Reaktion. Sie wird so gewählt, dass bei  $\xi = 0$  ein reines Edukt vorliegt und bei  $\xi = 1$  ein reines Produkt entsprechend der Reaktionsgleichung. Eine Änderung der Zusammensetzung verschiedener Komponenten um den infinitesimalen Wert  $d\xi$  bedeutet auch eine Änderung der Gibbs-Energie. In **Abbildung 4** ist die Abhängigkeit der Gibbs-Energie  $G$  von der Reaktionslaufzahl  $\xi$  dargestellt. Im Minimum ist das chemische Potenzial der Edukte gleich dem chemischen



Potenzial der Produkte; dort befindet sich die Reaktion im Gleichgewichtszustand ( $dG = 0$ ). In diesem folgt aus Verwendung der Reaktionslaufzahl und dem stöchiometrischen Koeffizienten mit  $dn_i = \nu_i d\xi$ :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (15)$$



**Abbildung 4:** Abhängigkeit von Reaktionslaufzahl und Gibbs-Energie; eigene Darstellung nach (Warnatz *et al.*, 2006, S. 48).

Wird im Gleichgewicht nach Gleichung (15) der Zusammenhang zwischen Druck und chemischem Potenzial nach Gleichung (9) verwendet, enthält man Gleichung (16) bzw. durch Umformen Gleichung (17) (Warnatz *et al.*, 2006, S. 48):

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{p_i}{p^0} = 0 \quad (16)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} = 0 \quad (17)$$

Der erste Teil der Gleichung (17) stellt die Standard-Reaktionsenthalpie dar, die sich aus Tabellen berechnen lässt. Der zweite Teil wird mit der *thermodynamischen Gleichgewichtskonstante*  $K$  nach Gleichung (18) bezeichnet. Anstelle des Druckverhältnisses kann in Gleichung (18) in der Praxis auch mit Konzentrationen oder Aktivitäten gerechnet werden (Atkins, 2001, S. 262).

$$K = \prod_i \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \quad (18)$$

Die *Reaktionsgeschwindigkeiten* einer beliebigen chemischen Reaktion nach Gleichung (5) sind in der Regel proportional zu einer bestimmten Potenz ( $a, b, c, \dots$ ) der Konzentration ( $[A], [B], [C], \dots$ , in  $\text{mol/m}^3$ ) der Reaktanten  $A, B, C, \dots$  gemäß Gleichung (19). Für eine solche beliebige Reaktion mit mehreren Komponenten ist deren Geschwindigkeit  $v$  wie folgt definiert (Joos, 2006, S. 111):

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (19)$$

$k$  ist die sogenannte Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion.  $k$  ist unabhängig von den Konzentrationen der Reaktanten, aber temperaturabhängig. Die Potenz einer Komponente im Geschwindigkeitsgesetz gibt die Reaktionsordnung der Reaktion in Bezug auf diese Komponente an. Die Summe der

Exponenten entspricht der **gesamten Reaktionsordnung** der Reaktion inklusive aller beteiligten Komponenten (Atkins, 2001, S. 267).

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  ist die Geschwindigkeit einer Reaktion, in Abhängigkeit der Konzentration aller an der Reaktion beteiligten Stoffe. Läuft die Reaktion entsprechend der Reaktionsgleichung ab, stimmen die Exponenten mit den stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion überein. In diesem Fall handelt es sich bei der Reaktion um eine *Elementarreaktion* (Joos, 2006, S. 111). Ein Beispiel einer Elementarreaktion ist die Reaktion eines Hydroxyradikals mit molekularem Wasserstoff gemäß Gleichung (20) (Warnatz *et al.*, 2006, S. 75):



Im Allgemeinen sind Reaktionen aus vielen einzelnen Elementarreaktionen zusammengesetzt und heißen auch *Bruttoreaktionen* (Joos, 2006, S. 111). Diese geben das Mengenverhältnis von Edukten und Produkten an, sagen aber nichts über den tatsächlichen Verlauf der Reaktion aus. Die Reaktionsordnungen müssen in diesem Fall nicht ganzzahlig sein. Viele Reaktionen besitzen auch gebrochene Reaktionsordnungen. Bei einigen Bruttoreaktionen lässt sich auch gar keine Reaktionsordnung angeben. Reaktionsordnungen können auch nullter Ordnung sein, wenn die Reaktion nicht von der Konzentration der Reaktanten abhängt (Atkins, 2001, S. 818f).

Nicht immer sind alle Nebenprodukte und -reaktionen für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion notwendig (Atkins, 2001, S. 819). In diesen Fällen kann eine Geschwindigkeitskonstante  $k'$  definiert werden, für die gilt:

$$k' = k[B]_0[C]_0 \quad (21)$$

Mit Gleichung (21) in (19) gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = k'[A]^a \quad (22)$$

Der einfachste Zusammenhang, eine Reaktion erster Ordnung, ergibt sich für  $a = 1$ . Das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung nach Gleichung (22) ist aber nur unter diesen besonderen Bedingungen gültig und wird daher auch als *Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung* bezeichnet. Bei realen Reaktionen ist zudem immer zu beachten, dass auch die Konzentration des Produkts eine Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben kann. Auch Änderungen der reaktiven Oberfläche können im Verlauf einer Reaktion deren Geschwindigkeit beeinflussen (Atkins, 2001, S. 819-821).

Für eine Abnahme des Stoffes  $A$  in einer Reaktion erster Ordnung lässt sich Gleichung (22) als Differentialgleichung schreiben:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (23)$$

Das Minus gibt an, dass die Konzentration des Stoffes  $A$  mit der Zeit abnimmt. Durch Integration von (23) erhält man die Lösung

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -k(t - t_0) \quad (24)$$