

ZUVERLÄSSIGKEIT DER FORMALKINETISCHEN ANALYSE VON FESTKÖRPERREAKTIONEN

Die kinetische Beschreibung von Prozessen in Festkörpern wird durch das Auftreten von Konzentrationsgradienten erschwert. Um eine einfache mathematische Form der Zeitgesetze zu erreichen, werden idealisierte Modelle verwendet, die in der Regel stark vom realen Vorgang abweichen. Somit ist für Festkörperreaktionen die kinetische Analyse im eigentlichen Sinne, d.h. eine Auswertung, die auf einem definierten Reaktionsmechanismus beruht, fraglich. Bei der Beschreibung des zeitlichen Ablaufs von Prozessen in Festkörpern sollte man sich vorrangig auf eine formalkinetische Analyse stützen. Die erhaltenen empirischen Werte der kinetischen Parameter erlauben keine mechanistischen Hinweise, sind aber für viele praktische Fragestellungen von Nutzen, z.B. für Voraussagen des Prozessablaufs unter verschiedenen Temperaturbedingungen.

Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse der formalkinetischen Betrachtung ist eine Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der kinetischen Parameter und spielt somit eine zentrale Rolle in der kinetischen Analyse von Festkörperprozessen. Konventionelle Auswerteverfahren können in der Regel keine zuverlässige formalkinetische Analyse gewährleisten. Als vorteilhaft hat sich der Einsatz von Isokonversionsmethoden erwiesen. Mit diesen Methoden kann die wirksame Aktivierungsenergie als Funktion des Reaktionsumsatzes berechnet werden. Anschließend können eindeutige Werte für die kinetischen Parameter ermittelt werden, welche die Beschreibung von isothermen und nicht-isothermen Messungen ermöglichen [1].

In der Arbeit wurde die Zuverlässigkeit einzelner Isokonversionsmethoden anhand der kinetischen Analyse von konstruierten Kurven ermittelt. Die Methoden unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer Robustheit gegenüber dem Einfluss von experimentellen Störungen und Abweichungen von Modellannahmen, auf denen die Isokonversionsmethoden basieren. Analysiert wurde auch die Abhängigkeit der berechneten Aktivierungsenergie vom Umsatz. Eine umsatzabhängige Aktivierungsenergie wird oft als Hinweis auf eine komplexe Reaktion mit mehreren geschwindigkeitsbestimmenden Schritten betrachtet. Die Analyse konstruierter Kurven zeigt, daß solche mechanistischen Deutungen nicht korrekt sind, da die wirksame Aktivierungsenergie auch bei einstufigen Prozessen umsatzabhängig sein kann.

- [1] F. Baitalow, H.-G. Schmidt, G. Wolf, *Thermochimica Acta*, 337 (1999) 111