

# Untersuchungen zur chemischen Kinetik der SO<sub>3</sub>-Spaltung

Andreas Schultz, Johannes Grell, Martin Roeb, Christian Sattler, Adam Noglik\*

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) e. V.,  
Institut für Technische Thermodynamik, Solarforschung, Linder Höhe, 51147 Köln

## Zusammenfassung

Thermochemische Kreisprozesse wurden entwickelt um Wasserstoff aus Wasser zu gewinnen. Die notwendige Wärme kann idealerweise durch konzentrierte Solarstrahlung bereitgestellt werden. Eine Reihe der Prozesse basiert auf der Spaltung von Schwefelsäure. Energetisch ist dabei insbesondere die Reduktion von Schwefeltrioxid zu Schwefeldioxid und Sauerstoff relevant. Die Reaktion wird in einem Laboraufbau vermessen um Daten über die für das Verständnis des Prozesses wesentliche Reaktionskinetik zu generieren. Diese sind auch für die Modellierung des Prozesses notwendig. Eines der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen ist, dass siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid (SiSiC) für diese Reaktion katalytisch aktiv ist.

## 1 Einführung und Ziele

Im von der EU co-finanzierten Projekt HYTHEC werden thermochemische Kreisprozesse zur nachhaltigen Produktion von Wasserstoff aus Wasser untersucht. Erfolg versprechend sind besonders der Westinghouse- und der Schwefel-Iod-Prozess. Beide Kreisprozesse basieren auf der endothermen Schwefelsäurespaltung, bei der die benötigte Reaktionswärme durch konzentrierte Solarstrahlung bereitgestellt werden kann.<sup>[1]</sup> Für die Auslegung eines solaren Receiver-Reaktors ist die Ermittlung der Reaktionskinetik unverzichtbare Voraussetzung. Daher werden die kinetischen Parameter des Kernschrittes des Prozesses der Schwefeltrioxidspaltung an verschiedenen Katalysatoren im Laborversuch bestimmt.

Als SO<sub>3</sub>-Quelle wird Dischwefelsäure (Pyroschwefelsäure) in einer Destillation verwendet, die unter Aufnahme von Dissoziationenthalpie SO<sub>3</sub> freisetzt. Das gasförmige SO<sub>3</sub> kann mit Wasser zu Schwefelsäure hydrolysiert werden. Durch Säure-Base- oder Fällungstitration kann die absorbierte SO<sub>3</sub>-Menge bestimmt werden, und so ein in Zusammensetzung und Menge bekannter Gasstrom in das Reaktionsrohr, in dem die SO<sub>3</sub>-Spaltung abläuft, eingeleitet werden (siehe Abbildung 1). Zur Untersuchung der Reaktionskinetik werden die Verweilzeit im Reaktionsraum, die SO<sub>3</sub>-Anfangskonzentration und die Temperatur variiert.

Die SO<sub>2</sub>-Konzentration wird mittels UV-vis- und Massenspektrometrie erfasst und aus den ermittelten Daten der Umsatz berechnet.

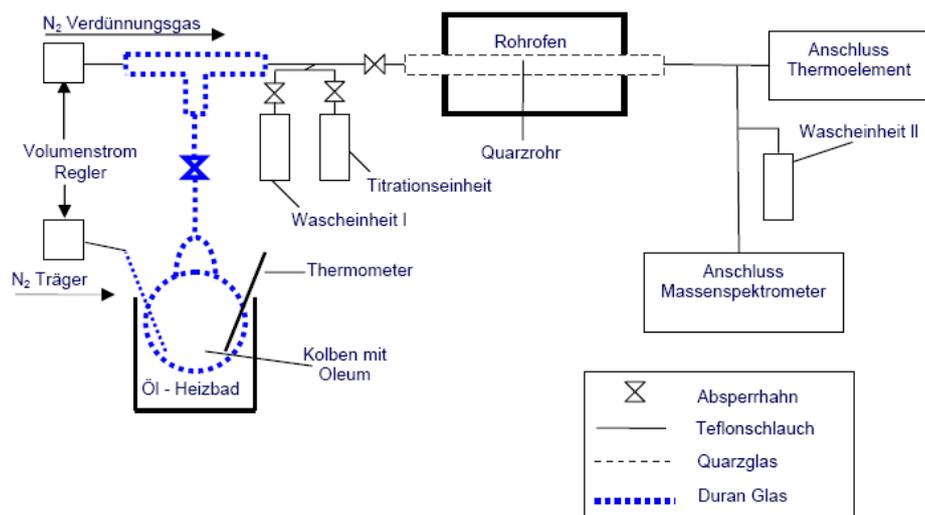
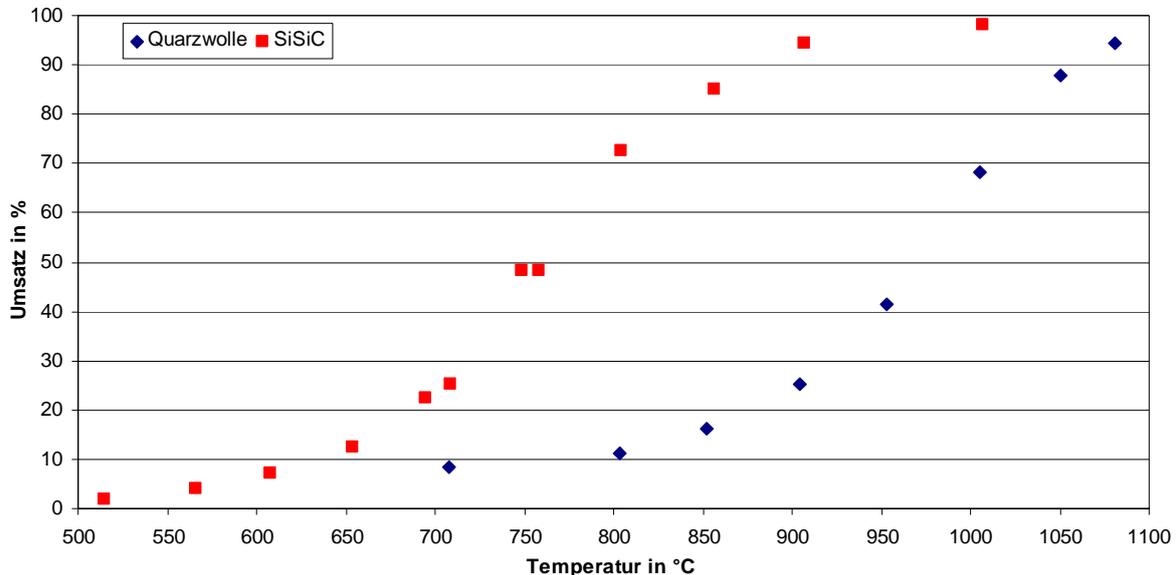


Abbildung 1: Schema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der chemischen Kinetik

## 2 Resultate und Diskussion

Schon zu Beginn der Versuche wurde eine erhebliche katalytische Aktivität von siliziuminfiltriertem Siliziumcarbid (SiSiC), das eigentlich als inerte Werkstoff zur Vermessung der homogenen, nicht katalysierten Reaktion verwendet werden sollte, festgestellt.

Diese katalytische Aktivität von SiSiC bei der Schwefeltrioxidspaltung konnte eindeutig nachgewiesen und die kinetischen Kennwerte bestimmt werden. In Abbildung 2 sind die gemessenen  $\text{SO}_3$ -Umsätze in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei gleichen Bedingungen werden mit einer SiSiC-Schüttung im Reaktionsrohr deutlich höhere Umsätze erreicht als mit inerte Quarzwolle.



**Abbildung 2: Gemessene  $\text{SO}_3$ -Umsätze mit SiSiC als Katalysator im Vergleich zur Quarzwolle in Abhängigkeit von der Temperatur bei sonst gleichen Bedingungen**

Die Behandlung der SiSiC-Schüttung mit einem 10%igen Sauerstoff Stickstoff Gasstrom bei 1000°C zeigte keine Minderung der katalytischen Aktivität. Daher ist anzunehmen, dass sich SiSiC auch im Langzeittest aufgrund seiner hohen thermischen und chemischen Stabilität als ideales Reaktormaterial und idealer Katalysator eignen wird. Sollte sich die Aktivität als ausreichend für die technische Anwendung erweisen, könnte auf eine aufwändige Beschichtung mit einem teuren Katalysator wie Platin verzichtet werden.

Im Gegensatz zur SiSiC-Schüttung zeigte eine SiSiC-Wabenstruktur (Parallel-Kanal-Monolith) nur eine sehr geringe katalytische Aktivität. Diese ist auf das ungünstige Verhältnis von der Katalysatoroberfläche zum Reaktionsvolumen zurückzuführen. SiSiC hat produktionsbedingt eine geringe spezifische Oberfläche, da bei der Silizierung und weiteren Verarbeitung des SiC seine offenen Poren nahezu vollständig geschlossen werden.

## 3 Ausblick

In den nächsten Versuchsreihen gilt es zu prüfen, ob durch ein speziell für Katalysatoranwendungen optimiertes Herstellungsverfahren SiSiC mit größerer spezifischer Oberfläche erzeugt werden kann oder ein anderer Siliziumwerkstoff wie z.B. Siliziumnitrid eine ebenso gute katalytische Aktivität zeigt. Mit den reaktionskinetischen Parametern von SiSiC und einer mit Platin beschichteten reaktiven Wabenstruktur wird ein solarer Receiver-Reaktor zur Schwefelsäurespaltung modelliert werden.<sup>[2]</sup> Mit Hilfe der Simulation wird dann das Design für den Reaktor optimiert werden.

*Wir danken der Europäischen Kommission für die Unterstützung dieser Arbeiten im Rahmen des Projektes HYTHEC (Contract No. SES6-CT-2004-502704).*

## Literatur

<sup>[1]</sup> Roeb, M.; Noglik, A.; Monnerie, N.; Schmitz, M.; Sattler, C.; Cerri, G.; Maria, G. de; Giovannelli, A.; Orden, A.; Lorenzo, D. de; Cedillo, J.; Duigou, A. Le; Borgard, J.-M.; Development and verification of process concepts for the splitting of sulphuric acid by concentrated solar radiation, Proceedings of 13th SolarPACES International Symposium in Seville, Spain, 20-23 June 2006

<sup>[2]</sup> Roeb, M.; Noglik, A.; Rietbrock, P.; Mohr, S.; Oliveira, L. de; Sattler, C.; Cerri, G.; Maria, G. de; Giovannelli, A.; Buenaventura, A.; Lorenzo, D. de; HYTHEC : Development of a Dedicated Solar Receiver-Reactor for the Decomposition of Sulphuric Acid, Proceedings of EHEC conference in Zaragoza, Spain, 22-25 November 2005