

Chemische Reaktionen bei Aufheizexperimenten
an Kohlenwasserstoffen
in Anwesenheit von Salzen

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
1.1 Motivation	3
1.2 Inventar chemischer Verbindungen im Salzstock Gorleben	4
2 Chemische Reaktionen, die unter den vorliegenden Bedingungen ablaufen können	5
2.1 Cracking von Kohlenwasserstoffen	5
2.2 Thermochemische Sulfatreduktion	14
2.3 Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen	16
2.4 Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen	20
2.5 Folgereaktionen der Partialoxidation und der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen	21
2.6 Folgereaktionen des Crackings und der Partialoxidation und Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen: Halogenierung, Sulfonierung und Sulfatierung von Kohlenwasserstoffen	22
3 Experimentelles Vorgehen	23
3.1 Einleitung	23
3.2 Experimentelle Methodik	24
3.3 Wahl der Reaktionsbedingungen	25
4 Versuchsergebnisse	27
4.1 Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen	27
4.2 Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen	30
4.3 Cracken von Kohlenwasserstoffen	34
4.4 Einfluss der Salzmenge auf das Cracken von Kohlenwasserstoffen	38
4.5 Einfluss von Kugelmahlen auf das Cracken und weitere chemische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen	42
4.6 Halogenierung von Kohlenwasserstoffen	50
5 Zusammenfassung	52
6 Literaturverzeichnis	53

1 Einleitung

1. 1 Motivation

Wird hoch radioaktiver, wärmeentwickelnder Abfall in ein Bergwerk eingebracht, so kommt es zu einer Erhöhung der Temperatur. Die Auslegungstemperatur beträgt dabei 200 °C, siehe ENGELMANN (1993). Die Temperatur als Funktion der Zeit in verschiedenen Abständen vom Behälter ist für zwei verschiedene Berechnungen in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

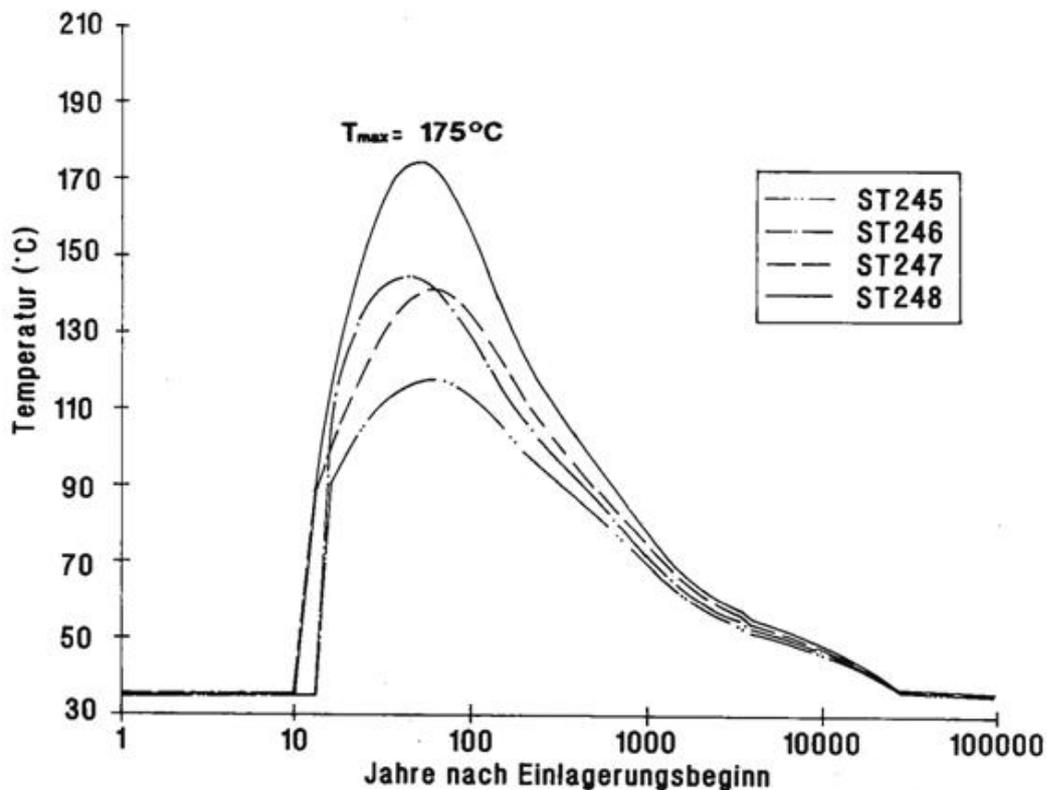


Abb. 1: Temperatur des Salzes als Funktion der Zeit in der Nähe eines Atommüll-Behälters. Berechnung nach ENGELMANN (1993).

Heating-Rechnung

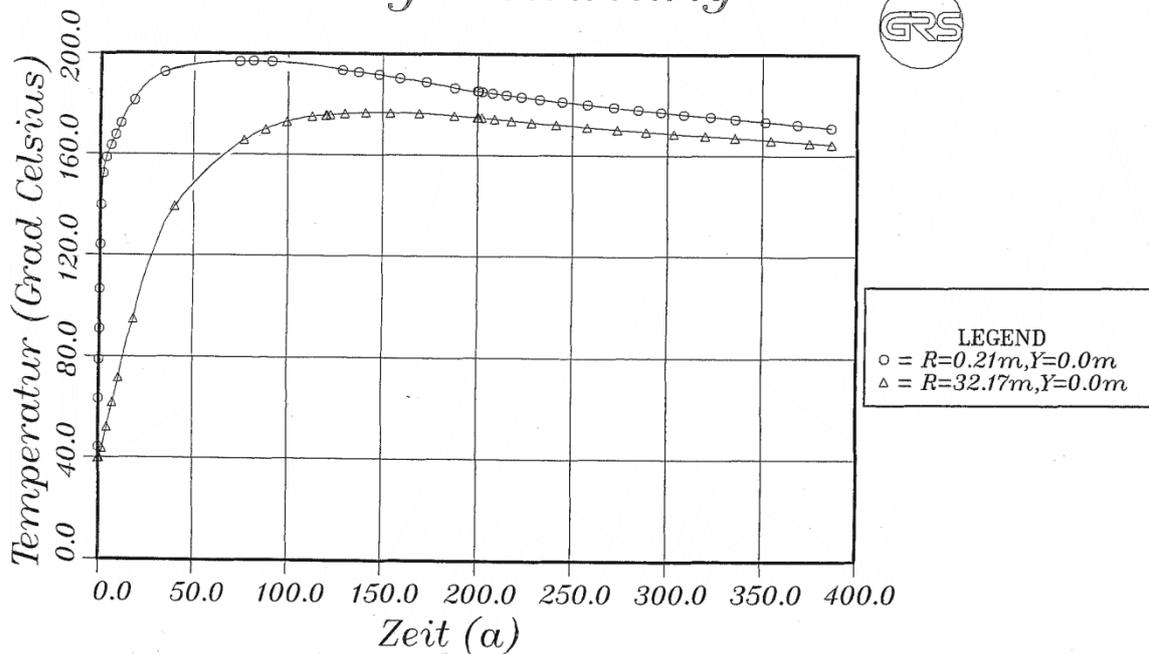


Abb. 2: Temperatur des Salzes als Funktion der Zeit in der Nähe eines Atommüll-Behälters. Berechnung nach BALTES (1986).

Durch die erhöhten Temperaturen können chemische Reaktionen initialisiert oder beschleunigt werden. Zunächst ist daher zu prüfen, welche chemischen Reaktionen möglicherweise ablaufen können. Hierfür muss bekannt sein, wie das Inventar chemischer Verbindungen im Salzstock Gorleben zusammengesetzt ist.

1. 2 Inventar chemischer Verbindungen im Salzstock Gorleben

Hauptsächlich besteht das Salz des Salzstockes Gorleben aus NaCl. Das Knäuelsalz (z2HS1) enthält im Mittel ca. 5 % Anhydrit (Literatur!) und kann in Teilbereichen anhydritische Einschaltungen zwischen 10 % bis 20 % enthalten, siehe KELLER (2007). Bei Anhydrit handelt es sich um CaSO_4 . Daneben findet man in Spuren K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Rb^+ und Br^- .

Mittels Laser-Raman-Spektroskopie hat PROHL (1998) gasführende Einschlüsse des Salzstockes Gorleben untersucht. Prohl fand in den Einschlüssen die Gase N_2 , O_2 , Methan, Ethan, H_2 und H_2S .

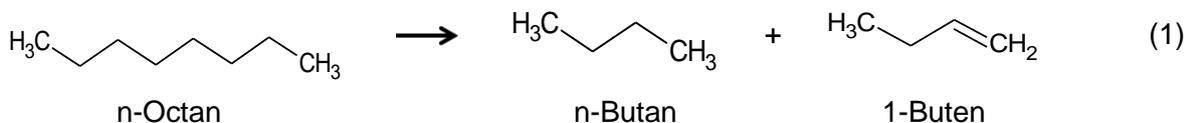
Durch die Bewetterung ist nach der Einlagerung mit Grubenluft im Einlagerungsbereich zu rechnen, denn auch bei Verfüllung der Schächte bleibt Luft im Grubengebäude, da die Porosität einer kompaktierten Schüttung ca. 34 % beträgt, siehe WEBER (2011). An

Salzproben aus dem Erkundungsbereich 1 im Salzstock Gorleben wurden durchschnittlich 0,0164 Gew.-% H₂O im Hauptsalz bestimmt. Die Wassergehaltsbestimmungen im Knäuelsalz, Streifensalz und Kristallbrockensalz ergaben Gehalte von 0,014 Gew.-%, 0,017 Gew.-% bzw. 0,012 Gew.-%. Wenn unterstellt wird, dass ein durchschnittlicher Lösungsgehalt (H₂O) von < 0,02 Gew.-% in Form von intra- und interkristallinen Flüssigkeitseinschlüssen vorliegen, dann würden daraus pro m³ Salzgestein etwa < 0,43 Liter Wasser zur Verfügung stehen (KELLER 2007).

2 Chemische Reaktionen, die unter den vorliegenden Bedingungen ablaufen können

2.1 Cracking von Kohlenwasserstoffen

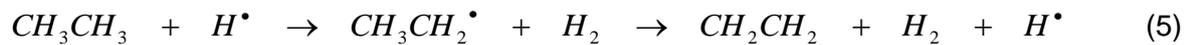
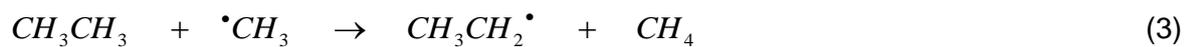
Beim thermischen Cracken geraten die langen Kohlenwasserstoffmoleküle in so starke Schwingungen, dass die Kohlenwasserstoffketten brechen. Es entstehen kurzkettige gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffmoleküle, aber auch durch Rekombination langkettige Kohlenwasserstoffmoleküle, sowie aromatische Kohlenwasserstoffmoleküle und Kohlenstoff. In Gleichung (1) ist das Cracken von n-Octan zu Butan und Buten beispielhaft dargestellt:



Die Auswirkungen sind in diesem Beispiel eine Zunahme der Molzahl um den Faktor 2 und somit eine Vergrößerung des Volumens um den Faktor 2 bzw. eine Erhöhung des Drucks um den Faktor 2, wenn das Volumen als konstant angenommen werden kann. Natürlich können auch Butan und Buten weiter cracken, wobei kurzkettigere Moleküle entstehen, was zu einer noch größeren Zunahme der Molzahl führt. Aus stöchiometrischen Gründen kann Methan (CH₄) aber nicht das alleinige Endprodukt des Crackens sein, es entstehen dann zusätzlich an Kohlenstoff reichere Moleküle mit Doppelbindungen, Aromaten oder Kohlenstoff, es sei denn, der Reaktionsmischung wird Wasserstoff zum Ausgleich der Stöchiometrie zugesetzt („Hydrocracken“). Auch Erdgas mit seinem Hauptbestandteil Methan (CH₄) entsteht durch das Cracken von Erdöl, welches ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen mit größerer Kettenlänge ist. Der Aufbau von Molekülen mit größerer Kettenlänge durch Rekombination von Radikalen (siehe Gl. (39)) wird zwar auch beobachtet, jedoch entstehen beim Cracking überwiegend kurzkettigere Verbindungen, wie man anhand von Erdgaslagerstätten weiß.

Der Reaktionsmechanismus des thermischen Crackens erfolgt über Radikal-Kettenreaktionen. Die früheste gefundene Untersuchung zum radikalischen Zerfall gesättigter Kohlenwasserstoffe stammt von F. O. RICE (1931). Rice nimmt an, dass ein

organisches Molekül, das zerfällt, in zwei oder mehrere Radikale zerfällt. Aus der Bindungsstärke der C-C-Bindung (ca. 297 kJ/mol) und der C-H-Bindung (ca. 389 kJ/mol) schließt dieser Autor, dass der C-H-Bindungsbruch gegenüber dem C-C-Bindungsbruch als Initialisierungsreaktion vernachlässigbar ist. Rice stellt Reaktionsmechanismen für den Zerfall von Ethan, Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, iso-Pentan und neo-Pentan auf. Für den Zerfall von Ethan postuliert Rice beispielsweise folgenden Reaktionsmechanismus:

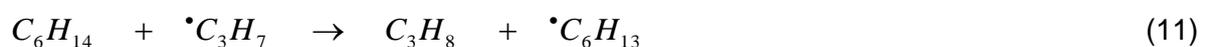
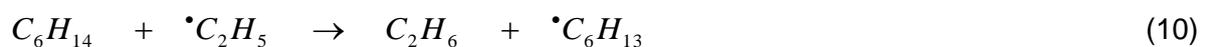
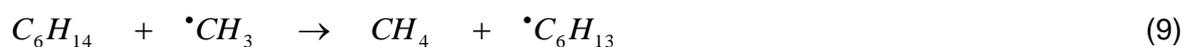


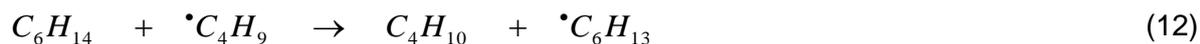
Auch neuere Autoren nehmen einen solchen Reaktionsmechanismus an. Bei längerkettigen Kohlenwasserstoffen ergeben sich allerdings eine Vielzahl an Reaktionsschritten, die nachfolgend am Beispiel des Crackings von n-Hexan dargestellt sind, siehe Dominé (1988). Man kann dabei zwischen Initialisierung (homolytischer Bindungsbruch), Wasserstofftransfer, Zerfall, Isomerisierung, Addition und Rekombination differenzieren.

Initialisierung:



Wasserstoff-Transfer:





Zerfall:





Isomerisierung:



Addition:



Rekombination:

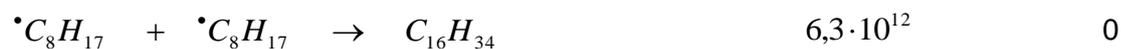
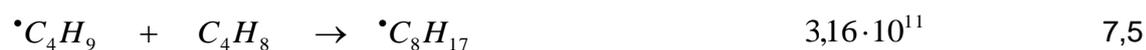


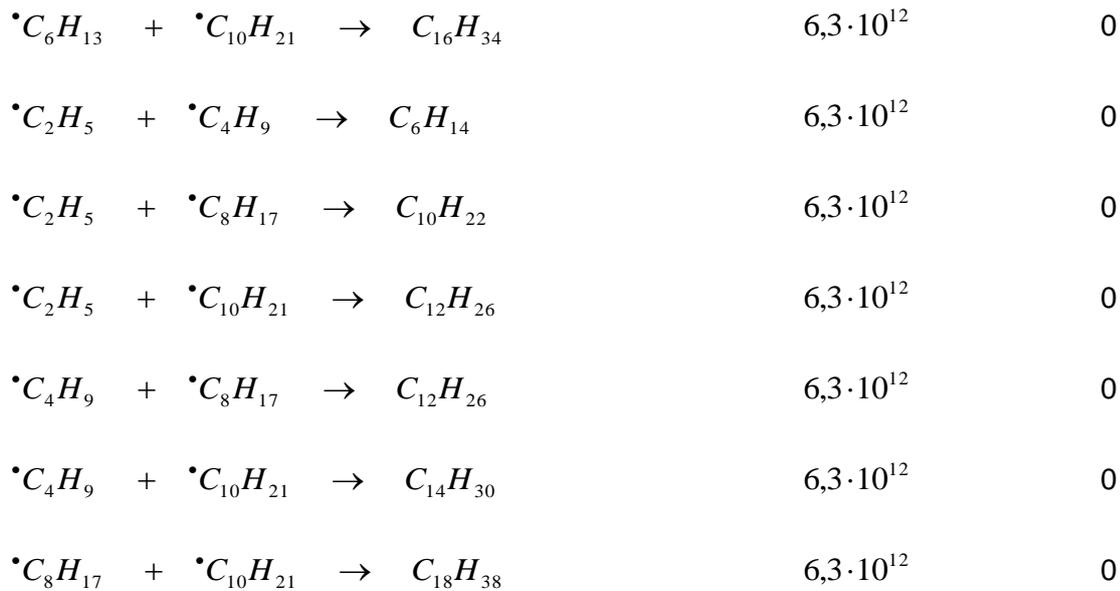
Natürlich sind u.a. noch mehr Rekombinationsreaktionen denkbar, als im Reaktionsschema von Dominé angegeben. Ein unvollständiges Reaktionsschema des Crackings eines relativ kleinen Moleküls wie n-Hexan beinhaltet bereits 34 Einzelreaktionen. Für eine Computersimulation des Crackings von Hexan stellt BOUNACEUR (2002) einen

Reaktionsmechanismus mit 218 Einzelreaktionen auf. Mit zunehmender Kettenlänge des crackenden Moleküls nimmt die Zahl der möglichen Einzelreaktionen zu. Für das Cracking von Tetradecan werden in einem Modell von BOUNACEUR (2002) bereits 1700 Einzelreaktionen berücksichtigt. Berücksichtigt man, dass natürliches Erdöl ein Gemisch aus vielen Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge ist, ergibt sich eine nahezu unüberschaubare Anzahl von Einzelreaktionen. Für ein Modellgemisch aus 52 Komponenten, welches Leichtöl darstellen soll, stellt DOMINÉ (2002) einen Reaktionsmechanismus mit 5200 Radikalreaktionen auf. Für ein Modellgemisch aus 78 Komponenten (C₁-C₃₂) werden in einem Modell von BURKLÉ-VITZTHUM (2011) bereits 13206 Einzelreaktionen berücksichtigt.

Das Cracking von Kohlenwasserstoffen ist thermisch aktiviert. Zunächst ist daher zu klären, welches der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Thermodynamische Daten für die Einzelreaktionen des Cracking von Hexan findet man bei DOMINÉ (1998).

Initialisierung	$A \left[\frac{1}{s} \right]$	$E_A \left[\frac{kcal}{mol} \right]$
$C_6H_{14} \rightarrow \cdot C_2H_5 + \cdot C_4H_9$	$3,16 \cdot 10^{16}$	82,5
Wasserstoff-Transfer	$A \left[\frac{cm^3}{mol \cdot s} \right]$	$E_A \left[\frac{kcal}{mol} \right]$
$C_6H_{14} + \cdot C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + \cdot C_6H_{13}$	$1 \cdot 10^{11}$	28,1
$C_6H_{14} + \cdot C_4H_9 \rightarrow C_4H_{10} + \cdot C_6H_{13}$	$1 \cdot 10^{11}$	29,1
$C_6H_{14} + \cdot C_8H_{17} \rightarrow C_8H_{18} + \cdot C_6H_{13}$	$1 \cdot 10^{11}$	28,8
$C_6H_{14} + \cdot C_{10}H_{21} \rightarrow C_{10}H_{22} + \cdot C_6H_{13}$	$1 \cdot 10^{11}$	28,5
Zerfall	$A \left[\frac{1}{s} \right]$	$E_A \left[\frac{kcal}{mol} \right]$
$\cdot C_6H_{13} \rightarrow \cdot C_4H_9 + C_2H_4$	$1 \cdot 10^{13}$	28,8
$\cdot C_6H_{13} \rightarrow \cdot C_2H_5 + C_4H_8$	$1,58 \cdot 10^{14}$	29,1





Für eine thermisch aktivierte Reaktion gilt der empirisch gefundene Arrhenius-Ansatz:

$$k \left[\frac{1}{s} \right] = A \left[\frac{1}{s} \right] \cdot e^{-\frac{E_a \left[\frac{J}{mol} \right]}{R \left[\frac{J}{K \cdot mol} \right] \cdot T [K]}} \quad (40)$$

In Tabelle 1 sind die errechneten Geschwindigkeitskonstanten für je eine Initialisierungsreaktion, einen Wasserstoff-Transfer, eine Zerfallsreaktion eine Additionsreaktion und eine Rekombinationsreaktion dargestellt. Da die thermodynamischen Daten für die jeweiligen Teilreaktionen in derselben Größenordnung liegen, kann man die Ergebnisse als charakteristisch für die Teilreaktionen annehmen.

Tabelle 1: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für Teilreaktionen des Crackings von Hexan für 200°C und für 300 °C, errechnet nach den Daten von DOMINÉ (1998)

	A [1/s]	Ea [J/mol]	R [J/(K*mol)]	T [K]	T [K]	k [1/s] (200°C)	k [1/s] (315°C)
Initialisierung	3,16E+16	345262,5	8,3143	588	473	2,35E-22	6,74E-15
Wasserstoff-Transfer	1,00E+11	117598,5	8,3143	588	473	1,03E-02	3,57E+00
Zerfall	1,00E+13	120528	8,3143	588	473	4,90E-01	1,96E+02
Addition	2,00E+11	29295	8,3143	588	473	1,16E+08	5,00E+08
Rekombination	6,30E+12	0	8,3143	588	473	6,30E+12	6,30E+12

Nach den Daten von DOMINÉ (1998) ist die Initialisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Cracking von Hexan. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante liegt viele Zehnerpotenzen unter den Geschwindigkeitskonstanten der anderen Teilreaktionen. Die

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten steigen in der Reihenfolge Initialisierung < Wasserstoff-Transfer < Zerfall < Addition < Rekombination.

Geht man davon aus, dass die Initialisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, erhält man für ein komplexes Kohlenwasserstoffgemisch wie natürlichem Erdöl eine nahezu unüberschaubare Anzahl von Geschwindigkeitskonstanten.

Eine Sammlung thermodynamischer Daten für das Cracking von Kohlenwasserstoffen findet man bei ALLARA (1980). Für das Cracking von Ethan findet man bei ALLARA (1980) fünf Quellenangaben, deren Werte sich voneinander unterscheiden. Aus diesen Angaben von Allara wurden die Geschwindigkeitskonstanten für zwei verschiedene Temperaturen (315°C und 200°C) errechnet, siehe Tabelle 2:

Tabelle 2: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k der Initialisierungsreaktion für das Cracking von Ethan für 200°C und für 315 °C, errechnet nach den Daten von Allara.

A [1/s]	Ea [J/mol]	R [J/(K*mol)]	T [K]	T [K]	k [1/s] (200°C)	k [1/s] (315°C)
2,00E+16	366187,5	8,3143	588	473	7,26E-25	5,89E-17
2,51E+17	377068,5	8,3143	588	473	5,75E-25	8,00E-17
2,00E+16	372465	8,3143	588	473	1,47E-25	1,63E-17
6,31E+16	374557,5	8,3143	588	473	2,73E-25	3,36E-17
5,01E+16	372465	8,3143	588	473	3,70E-25	4,10E-17

Es wird deutlich, dass sich die errechneten Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor von bis zu 4,91 unterscheiden. Dies macht schon die Modellierung einer einfachen Reaktion, wie das Cracking von Ethan schwierig, da keine eindeutigen und zuverlässigen thermodynamischen Daten vorliegen.

Beim Cracking eines Kohlenwasserstoffs handelt es sich um eine Reaktion 1. Ordnung. Nur ein Molekül ist am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion 1. Ordnung berechnet sich nach Gl. (41):

$$r_a \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = k_a \left[\frac{1}{\text{s}} \right] \cdot c_a \left[\text{mol} \right] \quad (41)$$

Die Konzentration der Eduktspezies i als Funktion der Zeit bei einer Reaktion 1. Ordnung berechnet sich nach Gl. (42):

$$c_i = c_i^0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (42)$$

Daraus kann mit Gl. (42) der Umsatz U_i der Komponente i berechnet werden:

$$U_i = \frac{c_i^0 - c_i}{c_i^0} \quad (43)$$

Das Cracking von Ethan ist eine vergleichsweise langsame Reaktion. Auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 2 wurde mit den Gleichungen (41) und (42) die Zeit berechnet, die zu einem signifikanten Umsatz in der Größenordnung von ca. 10 % bis 50 % führt. Bei $T = 200 \text{ °C}$ sind dies ca. $3,22 \cdot 10^{16}$ Jahre und bei $T = 315 \text{ °C}$ werden ähnliche Umsätze schon nach $3,22 \cdot 10^8$ Jahren erreicht.

Tabelle 3: Umsatz des Cracking von Ethan bei $T = 200 \text{ °C}$ nach einer Reaktionsdauer von $3,22 \cdot 10^{16}$ Jahren.

k [1/s] (200°C)	t [s]	t [a]	c_0	c(t) (200°C)	U
7,26E-25	1,0E+24	3,22E+16	1	0,48	0,52
5,75E-25	1,0E+24	3,22E+16	1	0,56	0,44
1,47E-25	1,0E+24	3,22E+16	1	0,86	0,14
2,73E-25	1,0E+24	3,22E+16	1	0,76	0,24
3,70E-25	1,0E+24	3,22E+16	1	0,69	0,31

Tabelle 4: Umsatz des Cracking von Ethan bei $T = 315 \text{ °C}$ nach einer Reaktionsdauer von $3,22 \cdot 10^8$ Jahren.

k [1/s] (315°C)	t [s]	t [a]	c_0	c(t) (200°C)	U
5,89E-17	1,0E+16	3,22E+08	1	0,56	0,44
8,00E-17	1,0E+16	3,22E+08	1	0,45	0,55
1,63E-17	1,0E+16	3,22E+08	1	0,85	0,15
3,36E-17	1,0E+16	3,22E+08	1	0,71	0,29
4,10E-17	1,0E+16	3,22E+08	1	0,66	0,34

Bei 315 °C würde ein signifikanter Umsatz demnach nach ca. 32 Millionen Jahren erreicht.

Bei 200 °C würde sich dieser Umsatz erst nach $3,22 \cdot 10^{16}$ Jahren einstellen.

Diese kinetischen Daten gelten jedoch für chemisch reines Ethan und sind nicht auf Systeme übertragbar, wo Kohlenwasserstoffe im Kontakt mit Mineraloberflächen stehen. Mineraloberflächen können chemische Reaktionen katalysieren, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit um viele Größenordnungen erhöht wird. In der Industrie werden Zeolithe, dabei handelt es sich um Alumosilikate, für das sogenannte Fluid Catalytic Cracking (FCC) eingesetzt. Solche Katalysatoren senken die Aktivierungsenergie einer

chemischen Reaktion und somit erhöht sich nach Gl. (40) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und damit die Reaktionsgeschwindigkeit gemäß Gl. (41). Katalysatoren verfügen über sogenannte "aktive Zentren". Dabei kann es sich beispielsweise um Fehlstellen (Gitterdefekte) oder um saure Zentren handeln. Beim Mars-van-Krevelen-Mechanismus wird der Katalysator selbst reduziert und wieder oxidiert. Allen Katalysatoren ist gemein, dass sie unverändert aus der Reaktion hervorgehen. Die Zeolithe, die für das Fluid Catalytic Cracking eingesetzt werden, verfügen über saure Zentren. Es handelt sich dabei sowohl um Lewis-Säuren, wie auch um Brönstedt-Säuren. Die katalytische Aktivität läßt sich durch Zugabe von Alkali- und Erdalkali-Ionen, Übergangsmetall-Ionen, seltenen Erden oder Phosphor modifizieren. Einen Überblick über das Fluid Catalytic Cracking erhält man bei RAHIMI (2011). Die kinetischen Daten z.B. von Dominé oder Allara sind daher weder auf Lagerstättenbedingungen übertragbar, noch auf Kohlenwasserstoffvorkommen im Steinsalz. Es ist nicht bekannt, wie sich die Mineralmatrix in solchen natürlichen Systemen auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Crackings von Kohlenwasserstoffen auswirkt.

2.2 Thermochemische Sulfatreduktion

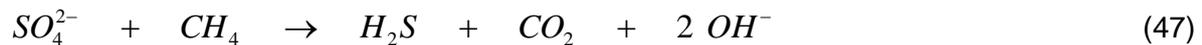
Die thermochemische Sulfatreduktion (TSR) ist ein gut bekannter Prozess, der zu „sauren“, d.h. H_2S -reichen Gasvorkommen führt. Es handelt sich um eine Redox-Reaktion, bei der Sulfat (SO_4^{2-}) als Oxidationsmittel für Kohlenwasserstoffe dient. Die Kohlenwasserstoffe werden dabei partiell (z. B. zu Alkoholen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Estern, Karbonsäuren oder anderen sauerstoffhaltigen organischen Produkten) oder total (zu Kohlenstoffdioxid, also CO_2) oxidiert und das Sulfat wird reduziert. Da Schwefel viele verschiedene Oxidationsstufen kennt, kann bei dieser Reduktion ein komplexes Produktgemisch an Schwefelverbindungen entstehen. Denkbare Produkte sind hierbei Sulfit (SO_3^{2-}), SO_2 , elementarer Schwefel (S_8) oder auch Schwefelwasserstoff. Daneben können auch Organoschwefelverbindungen (Oxidationsstufen in Klammern) wie Thiole (-2), Thiophenole (-2), Sulfide (Thioeter) (-2), Disulfide (-1), Sulfinsäuren (+2), Sulfonsäuren (+4), Sulfonsäurederivate (+4), Sulfoxide (0), Sulfone (+2), Sulfensäuren (0), Alkylsulfate (+4), Dialkylsulfate (+4) oder in Gegenwart stickstoffhaltiger Verbindungen Thioharnstoffe entstehen. Bruttogleichungen für die thermochemische Sulfatreduktion mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen findet man u.a. bei WORDEN (1996):



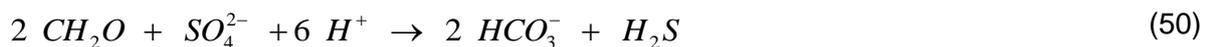
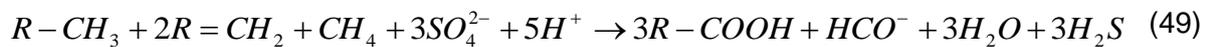


Die Reaktionsgleichung (43) wird auch von BILDSTEIN (2001) und CROSS (2004) als Bruttogleichung für die thermochemische Sulfatreduktion angegeben.

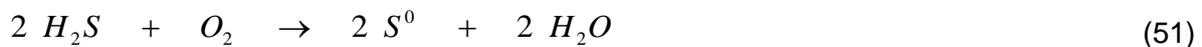
Eine vereinfachte Bruttogleichung ist auch bei GOLDSTEIN (1994) angegeben:



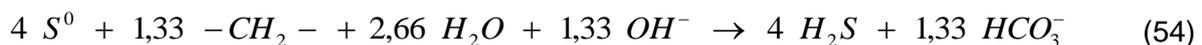
Reaktionsgleichungen, die zu partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen als Produkt führen, findet man bei MACHEL (2001):



Der elementare Schwefel wird nach MACHEL (2001) auf verschiedenen Wegen aus Schwefelwasserstoff gebildet, einerseits durch Oxidation mit Sauerstoff, andererseits durch eine Synproportionierung mit Sulfat (SO_4^{2-}) in einem sauren Medium (mit Schwefelsäure):



Elementarer Schwefel wird nach MACHEL (2001) seinerseits mit Kohlenwasserstoffen zu Schwefelwasserstoff reduziert, siehe Gl. (53). Handstücke aus Erdöl-Lagerstätten zeigen jedoch, dass elementarer Schwefel auch ein Endprodukt der thermochemischen Sulfatreduktion sein kann.



Nach MACHEL (2001) bilden sich unter natürlichen Bedingungen mit Rohöl und/oder Erdgas als Kohlenstoffquelle als weitere Produkte Naphtensäuren, ein Gemisch aus alkylierten Cyclopentan- und Cyclohexansäuren, aromatische Verbindungen, festes Bitumen und zahlreiche anorganische und organische Schwefelverbindungen wie Polysulfide, Mercaptane, Thioether und Thiophene.

Die Autoren sind sich uneins darüber, ab welcher Temperatur die thermochemische Sulfatreduktion abläuft. Nach BILDSTEIN (2001) beträgt die Initialisierungstemperatur 120 °C

bis 145 °C, nach GOLDSTEIN (1994) 175 °C, nach MACHEL (2001) 100 °C bis 140 °C und nach ORR (1974) 80 °C bis 100 °C.

Nach den Ergebnissen von CROSS (2004) beträgt die Aktivierungsenergie der Thermochemischen Sulfatreduktion 142 kJ/mol. Nach den Ergebnissen von CROSS (2004) beträgt die Sulfat-Halbwertszeit 1 – 4 Tage bei einer Temperatur von 325 °C bis 350 °C. Daraus resultiert nach Cross eine Sulfat-Halbwertszeit von 23 – 1650 Jahren in typischen Gas-Reservoiren (150 °C – 200 °C) und von 1650 – 372000 Jahren in typischen Öl-Reservoiren (100 °C – 150 °C). Speziell für Gasreservoirie ist die Reaktionsgeschwindigkeit der thermochemischen Sulfatreduktion so hoch, dass mehr Gas-Reservoirie in geologischen Zeiträumen versauert sein sollten, als dies tatsächlich der Fall ist. Dies führt zu der Schlußfolgerung, dass die thermochemische Sulfatreduktion durch andere geschwindigkeitsbestimmende Schritte determiniert wird. Hierfür kommt nach MACHEL (1995) und WORDEN (2000) die Geschwindigkeit der Auflösung des Anhydrit (CaSO_4) in Betracht. Allerdings sprechen eine begrenzte Zahl von Anhydrit-Lösungsexperimenten (CROSS (1997)) gegen diese Hypothese. Als weitere Möglichkeit für einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kommt nach ORR (1977) die Geschwindigkeit der Versorgung der Reaktionszone mit gelöstem Sulfat in Betracht. Nach BILDSTEIN (2001) und WORDEN (2000) kann auch die Ablagerung von Kalzit (CaCO_3) auf dem Reaktanden Anhydrit (CaSO_4) die Auflösung des Anhydrit behindern und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt werden. Schließlich kann nach CROSS (2004) und GOLDSTEIN (1994) die Anwesenheit reduzierter Schwefel-Spezies essentiell für den Ablauf der thermochemischen Sulfatreduktion sein. Diese Hypothese könnte nach Cross (2004) das stark unterschiedliche Auftreten der thermochemischen Sulfatreduktion in Erdöl-Lagerstätten erklären, in denen reduzierte Schwefel-Spezies entweder fehlen, wie etwa in klastischen Rotliegend-Sedimenten oder vorhanden sind, etwa als elementarer Schwefel aus vorheriger biologischer Sulfatreduktion (BSR) oder in Sulfid-Mineralen.

2.3 Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen

Jedes Sauerstoff-Atom hat im Grundzustand sechs Valenzelektronen auf dem zweiten Hauptenergieniveau. Die zwölf Valenzelektronen eines O_2 -Sauerstoffmoleküls werden auf die vier bindenden (σ_s , σ_x , π_y und π_z) und drei der vier antibindenden Molekülorbitale (σ_s^* , π_y^* , π_z^*) verteilt. Da zwei antibindende Orbitale mit nur einem Elektron besetzt sind, resultiert eine Doppelbindung.

Di-Sauerstoff hat im Grundzustand, einem Triplettzustand, gemäß der Hund'schen Regel zwei ungepaarte Elektronen parallelen Spins. Durch diese Elektronenverteilung lässt sich der

Paramagnetismus und der diradikalische Charakter des Sauerstoffs erklären. Interessanterweise senkt der Diradikalcharakter die Reaktionsfähigkeit, da eine konzertierte Reaktion der Spinerhaltung widersprechen würde. Besonders reaktionsfähig ist der angeregte Singulett-Sauerstoff. Eine weitere Folge der MO-Besetzung ist, dass es für O₂ schwierig ist, eine korrekte Lewis-Formel anzugeben. Entweder wird der Diradikalcharakter vernachlässigt oder die Doppelbindung. Man kann daher zwei mesomere Grenzformen des Sauerstoffs in der Lewis-Schreibweise skizzieren, wie in Gl. (55) dargestellt.



Der diradikalische Charakter ermöglicht den Ablauf von Radikal-Kettenreaktionen, wie z.B. der Autoxidation von Kohlenwasserstoffen, siehe Gln. (56 – 63), vergleiche OLAH (1995). Autoxidation bezeichnet eine Oxidation durch Luftsauerstoff. Die Autoxidation verläuft sehr langsam und ohne merkliche Wärmeentwicklung oder Flammerscheinung, im Gegensatz zur Verbrennung. Dabei werden aus Kohlenwasserstoffen zunächst Hydroperoxide (ROOH) gebildet, die langsam zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren weiterreagieren können. Die Reaktion wird durch Licht, insbesondere ultraviolettes Licht, und Spuren von Metallen wesentlich beschleunigt. Die Autoxidation von Kohlenwasserstoffen ist eine Radikalkettenreaktion, bei der eine Vielzahl von unterschiedlichen Teilreaktionen abläuft. Ist ein Initiator vorhanden, reagiert ein Initiatorradikal mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyradikals (Gl. 57). Dieses Peroxyradikal abstrahiert ein Wasserstoffatom aus einer Alkylkette, was zu einem Hydroperoxid und einem Alkylradikal führt (Gl. 58). Das Alkylradikal reagiert wiederum mit Sauerstoff zu einem Peroxyradikal (Gl. 57). Durch diesen Prozess werden zunächst Hydroperoxide (ROOH) gebildet, die unter Bruch der O–O-Bindung zu je einem Alkoxyradikal und Hydroxyl-Radikal (OH[•]) zerfallen können (Gl. 59). Diese Radikale können weitere H-Atome vom Substrat abstrahieren und dadurch Alkohol (ROH) (Gl. 60) bzw. Wasser (H₂O) (Gl. 61) und Alkylradikale bilden. Letztere reagieren wiederum mit Sauerstoff zu Peroxyradikalen (Gl. 57). Weil durch diesen Prozess die quasistationäre Konzentration der Kettenträger (Peroxyradikale ROO[•]) ansteigt, laufen Autoxidationen bei hoher ROOH-Konzentration schneller ab. Autoxidation ohne Initiator könnte ebenfalls auftreten. Dieser Prozess ist durch eine Induktionsperiode und eine wesentlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet, da die Bildung von Alkylradikalen gemäß Gl. (56) thermodynamisch und kinetisch unvorteilhaft ist, siehe OLAH (1995).

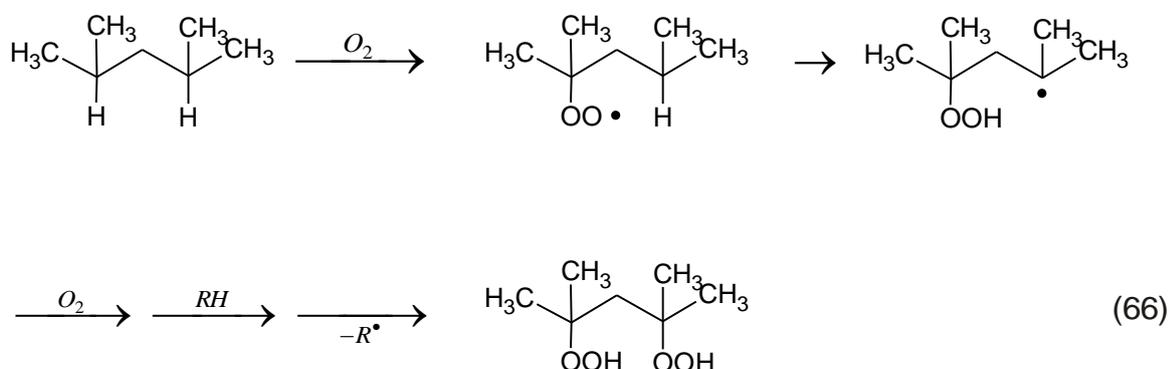




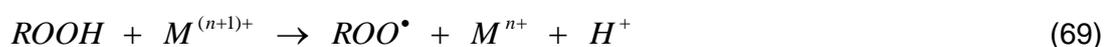
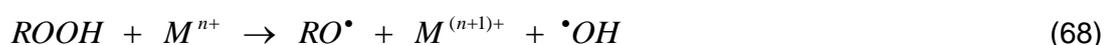
Das Produkt einer solchen Autoxidation wäre in diesem Fall ein Alkohol. Ketone werden bei einfachen Substraten (z.B. Cyclohexan) nicht durch Primärreaktionen, sondern durch sekundäre Weiterreaktionen mit ROOH, gebildet. Das zwischenzeitlich auftretende Radikal K'OOH ist nicht stabil: Es eliminiert ein Hydroxylradikal und wird zum Keton KO. Der Alkohol (ROH) kann in einer anschließenden Käfigreaktion (reaktive Teilchen dicht beieinander) gebildet werden, siehe Gl. 64-65, vgl. HERRMANN (2005)



Alkane mit zwei tertiären C-H-Bindungen in β oder γ -Position können Dihydroxoperoxide bilden. Das Produkt wird durch einen intramolekularen Peroxyradikal-Angriff gebildet, der bei der Umsetzung von 2,4-Dimethylpentan sehr effektiv ist (Gl. 66), siehe OLAH (1995).

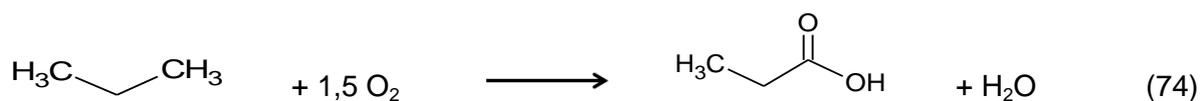
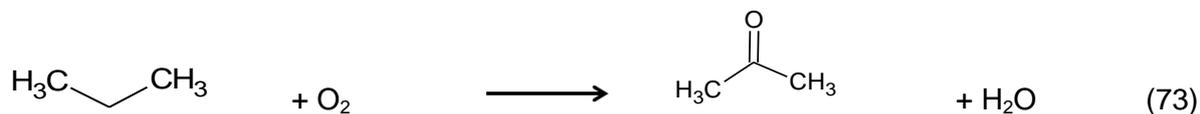
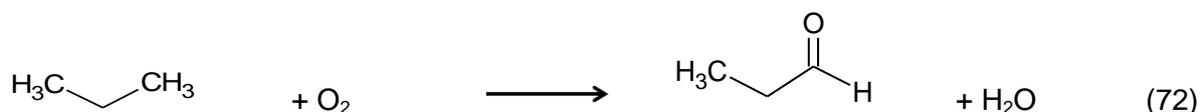
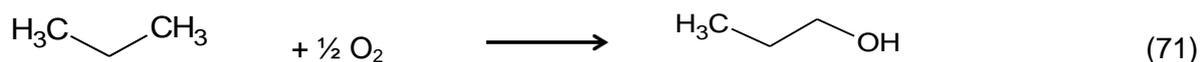


Die Autoxidation von Alkanen kann durch katalytische Prozesse beschleunigt werden. Die Metall-Ionen nehmen dabei an allen Oxidationsvorgängen teil. Ihre Hauptrolle in der Autoxidation ist nicht die Fähigkeit, freie Radikale durch Elektronenübertragung zu generieren (siehe Gl. 67), sondern ihre Fähigkeit den homolytischen Bindungsbruch der Hydroperoxide zu katalysieren, siehe Gln. 68 und 69. Als ein Resultat dieser Zersetzung erzeugen Metall-Ionen Radikale, die die Kettenreaktion initialisieren. Die Gesamtreaktion ist in Gl. 70 dargestellt.



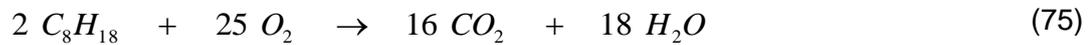
Da die Kohlenwasserstoffe im Salzstock Gorleben mit Metall-Ionen in Kontakt stehen, muss dort mit solchen katalytischen Prozessen gerechnet werden.

Die Produkte einer Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen können beispielsweise Alkohole (siehe Gl. (71)), Aldehyde (siehe Gl. (72)), Ketone (siehe Gl. (73)), Carbonsäuren (siehe Gl. (74)), aber auch Ether, Oxirane, Ester und andere partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe sein.



2. 4 Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen

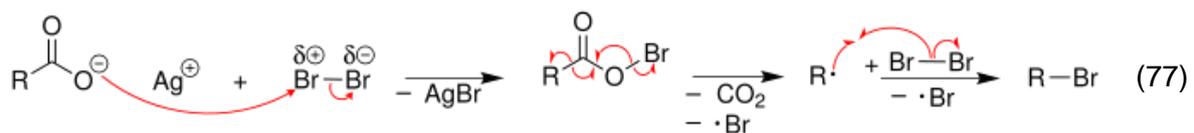
Neben der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen kann auch die Totaloxidation auftreten. Bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen entstehen Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) als die Produkte. Dies ist am Beispiel der Totaloxidation von Octan in Gl. (75) dargestellt:



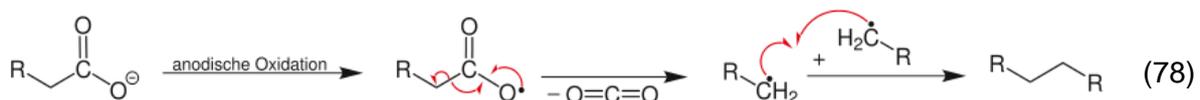
Dieser Prozess läuft normalerweise in Form einer Verbrennung unter großer Wärmeentwicklung bei hohen Temperaturen ab. Es ist aber auch denkbar, dass eine Totaloxidation bei geringen Temperaturen auftritt. Wenn sich durch eine Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen Carbonsäuren gebildet haben, können diese decarboxylieren, siehe Gl. (76):



Bei der Decarboxylierung von Carbonsäuren wird Kohlenstoffdioxid als Produkt gebildet. Besonders leicht läuft die Decarboxylierung von Carbonsäuren, wenn Radikal-Initiatoren in der Reaktionsmischung vorhanden sind. Das dabei gebildete Carboxylradikal decarboxyliert sofort. Bei der Hunsdiecker-Reaktion (siehe ATKINS XXX) wird Brom als Radikal-Initiator zugegeben, siehe Gl. (77):



Bei der Kolbe-Elektrolyse (siehe ATKINS XXX) erfolgt die Bildung des Carboxyl-Radikals durch anodische Oxidation, siehe Gl. (78):



Im vorliegenden Fall wird ein Reaktionssystem betrachtet, in dem auch das Cracking von Kohlenwasserstoffen auftritt. Dabei handelt es sich um eine Radikalkettenreaktion, siehe Gln. (2 - 39). Daher erscheint es naheliegend, dass eine Decarboxylierung von Carbonsäuren auftreten kann, da sich genügend Radikale als Initiatoren in der Reaktionsmischung befinden.

2.5 Folgereaktionen der Partialoxidation und der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen

Eine Folge der Partialoxidation und der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen ist die Ausbildung eines sauren Milieus. Bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen entstehen Kohlenstoffdioxid und Wasser als Produkt, siehe Gl. (75). Kohlenstoffdioxid und Wasser reagieren ihrerseits zu Kohlensäure, einer mittelstarken zweiprotonigen Säure mit einer Säurestärke vergleichbar etwa Essigsäure oder Zitronensäure, siehe Gl. (79).



Der pK_{s1} von Kohlensäure beträgt 6,35 und der pK_{s2} 10,33 (siehe HOLLEMANN-WIBERG (2007)).

Aber auch die Produkte einer Partialoxidation der Kohlenwasserstoffe tragen zur Ausbildung eines sauren Milieus bei, da unter anderem Carbonsäuren als Produkte der Partialoxidation entstehen, siehe Gl. (74). Essigsäure hat beispielsweise einen pK_s -Wert von 4,75, siehe JANDER (2003).

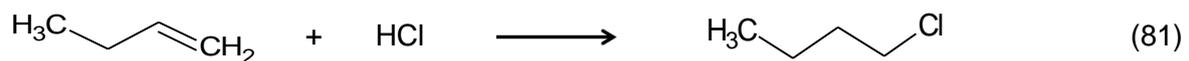
Da der Einlagerungsbereich des Salzstocks Gorleben überwiegend aus NaCl mit Anhydrit-Einschaltungen von ungefähr 5 % besteht, können schwache Säuren wie Kohlensäure oder Carbonsäuren (z.B. Essigsäure) auch starke Säuren freisetzen. Aus NaCl kann am Beispiel von Kohlensäure gemäß Gl. (80) Salzsäure (HCl) freigesetzt werden und aus $CaSO_4$ kann, ebenfalls am Beispiel von Kohlensäure, gemäß Gl. (81) Schwefelsäure (H_2SO_4) freigesetzt werden.



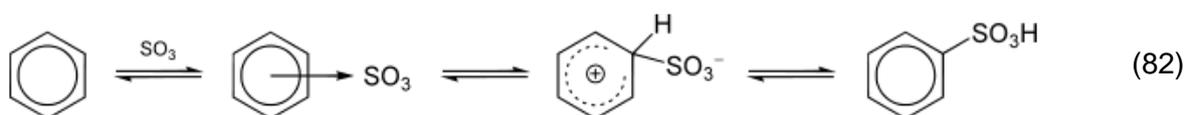
Da der pK_s von Salzsäure (HCl) einen Wert von -6 aufweist und der pK_s von Schwefelsäure (H_2SO_4) einen Wert von -3 (beides siehe JANDER (2003)), liegt das Gleichgewicht der Reaktionsgleichungen (80) und (81) ganz auf der linken Seite. Da Salzsäure und Schwefelsäure jedoch sehr reaktive Verbindungen sind, die z.B. mit dem Behältermaterial eines Atommüll-Endlagers weiterreagieren können und somit verbraucht würden, kann aus den Gleichgewichten in Gl. (80) und (81) stets Salzsäure und Schwefelsäure nachgebildet werden.

2.6 Folgereaktionen des Crackings und der Partialoxidation und Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen: Halogenierung, Sulfonierung und Sulfatierung von Kohlenwasserstoffen

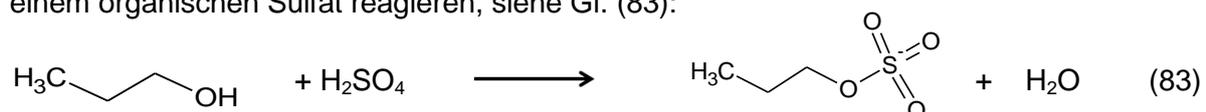
Beim Cracking von Kohlenwasserstoffen entstehen aus stöchiometrischen Gründen ungesättigte Kohlenwasserstoffe, siehe Gl. (1). Weiterhin können durch pericyclische Reaktionen auch aromatische Kohlenwasserstoffe als Produkte entstehen. Bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen entstehen Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) als Produkte. Daraus kann sich Kohlensäure (H₂CO₃) bilden, siehe Gl. (79). Bei der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen werden Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure (CH₃COOH) gebildet. Diese schwachen Säuren können in Anwesenheit von NaCl Salzsäure freisetzen (siehe Gl. (80)). Damit sind die Voraussetzungen für die Halogenierung von Kohlenwasserstoffen erfüllt, diese ist am Beispiel von Gl. (81) am Beispiel der Chlorierung von 1-Buten dargestellt:



Da eine Folgereaktion der Totaloxidation und der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen auch die Freisetzung von Schwefelsäure ist, siehe Gl. (81), ist es auch denkbar, dass eine Sulfonierung von Kohlenwasserstoffen erfolgen kann. Dabei werden sog. Sulfonsäuren gebildet, siehe Gl. (82):



Weiterhin können auch organische Schwefelsäureester, sogenannte Sulfate gebildet werden, dieser Prozess wird als Sulfatierung bezeichnet, siehe Gl. (83). Ausgangspunkt einer Sulfatierung ist ein Alkohol, der bei der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen gebildet werden kann, siehe Gl. (71). Dieser Alkohol kann mit Schwefelsäure (H₂SO₄) zu einem organischen Sulfat reagieren, siehe Gl. (83):



3 Experimentelles Vorgehen

3.1 Einleitung

Die Reaktionsbedingungen bei der Einlagerung von radioaktivem Abfall sind im Labor nicht vollständig nachstellbar. Wesentliche Einflußgrößen auf den Umsatz chemischer Reaktionen sind der Druck, die Temperatur und die Reaktionsdauer. Der Umsatz einer chemischen Reaktion ist definiert als der Anteil der umgesetzten Menge einer Komponente i bezogen auf die eingesetzte Menge n_i^0 , siehe Gl. (84):

$$U_i = \frac{n_i^0 - n_i}{n_i^0} \quad (84)$$

In der Gl. (84) bezeichnet n_i die Stoffmenge der Komponente i , die noch vorhanden ist. Unter Einlagerungsbedingungen muss über einen Zeitraum von mehreren zehntausend Jahren mit einer auf bis zu 200 °C erhöhten Temperatur gerechnet werden, siehe Abb. 1. Dieses Szenario liegt vor aufgrund des Wärme entwickelnden radioaktiven Abfalls. Reaktionsdauern von mehreren zehntausend Jahren sind im Labor nicht nachstellbar. Eine Möglichkeit, sich experimentell längeren Reaktionsdauern anzunähern, ist eine erhöhte Reaktionstemperatur, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen mit der Temperatur ansteigt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit einfacher chemischer Reaktionen gelten die nachfolgenden Gleichungen:

Für eine Reaktion nullter Ordnung: $A \rightarrow P$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \quad (85)$$

Für eine Reaktion erster Ordnung: $A \rightarrow P$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (86)$$

Für eine Reaktion zweiter Ordnung: $A + B \rightarrow P$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (87)$$

Für eine Reaktion zweiter Ordnung bei der Umwandlung nur eines Stoffes:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2 \quad (88)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k einer Reaktion zweiter Ordnung wird durch die Eyring-Gleichung beschrieben, siehe MOORE (1986):

$$k_2 = \kappa \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{z'_{\ddagger}}{z'_A \cdot z'_B} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (89)$$

Hierin ist κ der Transmissionskoeffizient, k die Boltzmann-Konstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum, z'_{\ddagger} die Zustandssumme je Volumeneinheit des aktivierten Komplexes (Übergangszustand), z'_A die Zustandssumme je Volumeneinheit des Moleküls A, z'_B die Zustandssumme je Volumeneinheit des Moleküls B, E_0 die Höhe des niedrigsten Energieniveaus des Komplexes über der Summe der niedrigsten Energieniveaus der Reaktanden A und B und T die Temperatur [K].

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktionen gibt es aber auch empirische Ansätze. Wenn man die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vieler Reaktionen untersucht, stellt man fest, dass sehr viele von ihnen der Arrhenius-Gleichung gehorchen, siehe ATKINS (2001):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (90)$$

In dieser Gleichung ist A der präexponentielle Faktor oder Frequenzfaktor, E_A die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur [K].

3.2 Experimentelle Methodik

Die Versuche wurden in Goldkapseln durchgeführt. Diese Kapseln weisen eine Länge von 35 mm und einen Innendurchmesser von 4 mm oder 4,6 mm auf. Die Kapseln werden aus Goldrohr hergestellt, das hierfür zunächst in 35 mm lange Stücke geschnitten wird. Die Rohrabschnitte werden zur Reinigung zunächst in Aceton geschwenkt. Anschließend werden die Kapseln in einen Porzellantiegel überführt und in einem Muffelofen für 10 Minuten bei 750 °C gegläht. Danach werden die Kapseln in destilliertem Wasser abgeschreckt und im Trockenschrank für 30 Minuten bei 105 °C getrocknet. Danach werden die Rohrabschnitte mit einer Flachzange einseitig zugequetscht und die Kante wird mit einer Schere glatt abgeschnitten. Anschließend werden die Kapseln einseitig mit einem Lichtbogen-Schweißgerät (Lampert Werktechnik GmbH, Modell PUK3 professional plus) verschweißt. Die leeren Kapseln werden ausgewogen. Die halbseitig geschlossenen Kapseln werden nun mit einer abgewogenen Menge an Salz befüllt und erneut ausgewogen. Aus der Gewichts Differenz wird die Salzeinwaage in der Kapsel ermittelt. Dann werden die Kapseln mit Wasser und ggf. mit n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff befüllt. Die Befüllung erfolgt entweder unter einer Luftatmosphäre oder in einer Glovebox unter einer

Stickstoffatmosphäre. Die offene Seite der Goldkapseln wird in der Glovebox oder an der Luft mit einer Flachzange zugequetscht. Anschließend wird die Kante mit einer Schere abgeschnitten und die Kapseln werden mit dem Lichtbogenschweißgerät zugeschweißt. Die Kapseln werden danach erneut gewogen. Es erfolgt dann eine Dichtigkeitsprüfung der Kapseln, hierfür kommen sie für ca. 30 Minute bei 105 °C in den Trockenschrank und werden danach gewogen. Die Dichtheit der Kapseln wird über etwaige Massendifferenzen abgeschätzt.

Die gefüllten Goldkapseln werden dann in einen Träger überführt und werden in den Hochdruckreaktor (Parr Instrument Company, Modell 4763) eingebracht. Nach Beendigung der Reaktion wird der Träger mit den Kapseln aus dem Hochdruckreaktor entfernt und die Kapseln werden nacheinander in Wasser, Aceton und Dichlormethan gereinigt. Danach wird jede Kapsel in ein Headspace-Vial überführt und das Vial wird verschlossen. Mit einer Ale werden die Goldkapseln durch das Septum des Headspace-Vials hindurch angestochen. Die Analyse erfolgt mit Gaschromatographen, die mit verschiedenen Detektoren ausgerüstet sind. Alle Versuche wurden doppelt durchgeführt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Wiederholbarkeit der Ergebnisse schwankend ist. Eine mögliche Erklärung dafür ist die mangelhafte Durchmischung in den Goldkapseln. Gab es bei Methan als Produkt Abweichungen von größer als 100 % zwischen den Doppelversuchen, wurden die Versuchsergebnisse verworfen. Ansonsten wurden die Ergebnisse aus den Doppelversuchen gemittelt.

3.3 Wahl der Reaktionsbedingungen

Unter Einlagerungsbedingungen tritt eine Temperatur von bis zu 200 °C über einen Zeitraum von mehreren zehntausend Jahren auf, siehe Abb. 1. Solche Reaktionsdauern sind im Labor nicht nachstellbar. Daher musste eine höhere Reaktionstemperatur gewählt werden, da die Umsätze ansonsten unrealistisch klein würden. Die Reaktionsdauer wurde auf 17 Tage festgelegt. Geht man von der empirischen Arrhenius-Gleichung (Gl. (90)) aus, dann würde für die Initialisierungsreaktion des Crackings von Ethan mit einer Aktivierungsenergie von 87,5 kcal/mol entsprechend 366,3 kJ/mol (siehe ALLARA (1980)) die simulierte Reaktionsdauer 3809273 Jahre betragen. Für die Thermochemische Sulfatreaktion haben CROSS et al. (2004) eine Aktivierungsenergie von 142 kJ/mol errechnet. Die in unseren Experimenten simulierte Reaktionsdauer würde 54 Jahre betragen. Man kann erkennen, dass die höher gewählte Reaktionstemperatur zu stark unterschiedlichen simulierten Reaktionsdauern führt, abhängig von der Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion. Ein

weiterer Nachteil der höher gewählten Reaktionstemperatur ist das mögliche Auftreten von weiteren Reaktionen, Nebenreaktionen oder anderen Reaktionswegen.

Der Gebirgsdruck im geplanten Einlagerungsbereich im Salzstock Gorleben beträgt etwa 180 bar bis 190 bar, siehe BRÄUER (2012). Die Versuche wurden im Hochdruckreaktor bei einem Druck von 105 bar bzw. 120 bar durchgeführt. Allerdings ist nicht sichergestellt, dass der Druck in den Goldkapseln in allen Experimenten diesen Wert erreichte. Dies liegt daran, dass die Kapseln mit Salz gefüllt sind. Die Salzschüttung in den Kapseln weist eine Porosität von geschätzt 50 % auf. Wenn die Goldkapseln im Hochdruckreaktor kollabieren, ist der Porenraum der Schüttung in den Kapseln mit Gas gefüllt, sofern nicht Wasser als Reaktand zugesetzt wurde, der den Porenraum ausfüllt. In vielen Experimenten wurde eine Salzmasse von 75 mg zugegeben. Mit einer Dichte von Salz von $2,16 \text{ g/cm}^3$ erhält man daraus mit einer angenommenen Porosität von 50 % ein Porenvolumen von $0,035 \text{ cm}^3$. Das Volumen in der Goldkapsel, deren freie Länge ca. 2 cm und deren Innendurchmesser ca. 4 mm beträgt, ist $0,33 \text{ cm}^3$. Daher würde sich bei einer vollständig kollabierten Goldkapsel im Porenraum der Schüttung ein Druck von nur 9,58 bar einstellen.

Es wurden aber auch Experimente mit einer Salzmasse von 5 mg durchgeführt, bei diesen Experimenten beträgt das Porenvolumen $0,0023 \text{ cm}^3$. Bei einem Innenvolumen der Goldkapsel von $0,33 \text{ cm}^3$ ergäbe sich daraus bei einer vollständig kollabierten Goldkapsel ein Innendruck von 143,65 bar. Dieser Druck ist größer, als der Außendruck von 105 bar bzw. 120 bar, so dass man bei diesen Experimenten davon ausgehen kann, dass sich auch in der Goldkapsel der Außendruck im Hochdruckreaktor einstellt.

Weitere Experimente wurden mit einer Salzmasse von 20 mg durchgeführt, bei diesen Experimenten beträgt das Porenvolumen $0,0093 \text{ cm}^3$. Bei einem Innenvolumen der Goldkapsel von $0,33 \text{ cm}^3$ ergäbe sich daraus bei einer vollständig kollabierten Goldkapsel ein Innendruck von 35,91 bar. Dieser Druck ist kleiner, als der Außendruck von 105 bar bzw. 120 bar, so dass man bei diesen Experimenten davon ausgehen muss, dass sich im Porenraum nur ein Druck von ca. 36 bar einstellen konnte.

Es bleibt festzuhalten, dass die Einflussgrößen auf den Umsatz einer chemischen Reaktion, der Reaktionsdruck, die Reaktionstemperatur und die Reaktionsdauer in unseren Experimenten nur unzureichend nachgestellt werden konnten.

Erschwerend kommt hinzu, dass die Reaktionsmischung in den Goldkapseln nicht durchmischt wird. Es handelt sich bei den Goldkapseln also nicht um einen Absatz-Rührkesselreaktor. Aufgrund der unzureichenden Durchmischung sind diese Experimente daher nicht geeignet, kinetische Daten zu erheben, wie sie für eine Vorhersage über den Einlagerungszeitraum notwendig wären. Die Versuchsergebnisse sollen daher nur qualitativ, nicht aber quantitativ interpretiert werden.

4 Versuchsergebnisse

4.1 Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen

In einer ersten Versuchsreihe wurden 5 μl bzw. 30,73 μmol Octan als Edukt verwendet. Die Reaktion fand sowohl in einer Luftatmosphäre, wie auch in einer Stickstoffatmosphäre statt und sowohl in Anwesenheit von Wasser, wie auch ohne Wasser. In Abb. 3 ist der Gehalt an Kohlenstoffdioxid sowohl in μmol als auch in Vol-% dargestellt.

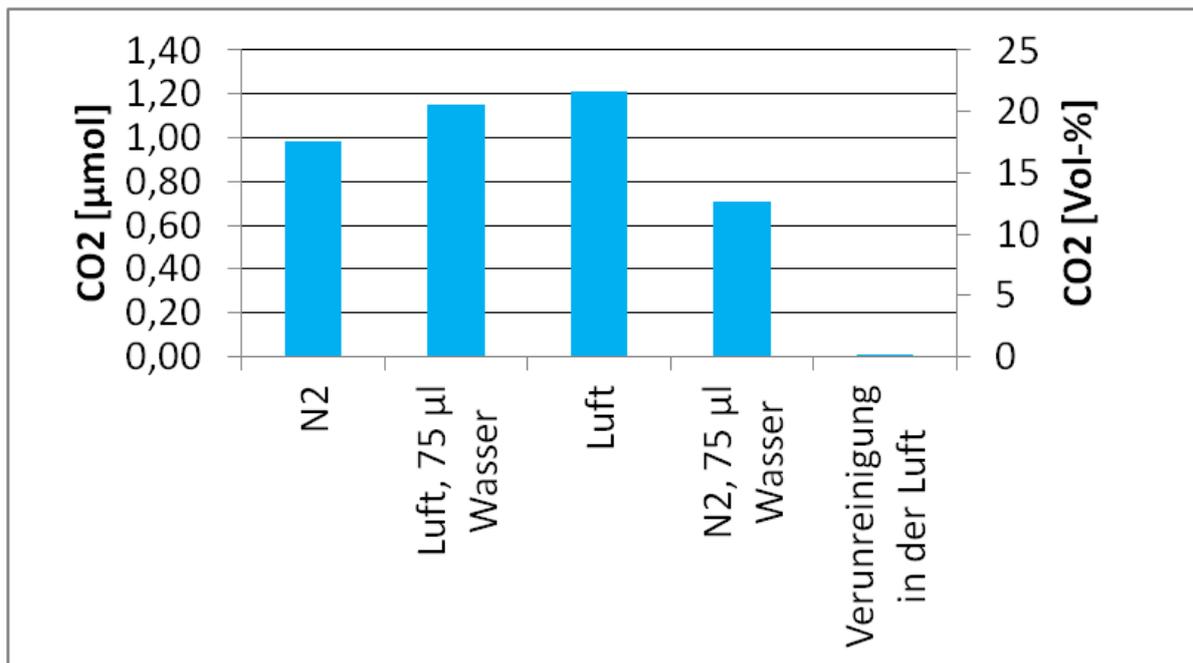


Abb. 3: Gebildete Mengen an CO₂ in den Hochdruckexperimenten unter verschiedenen Atmosphären (ohne Salze), Octan (5 μl bzw. 30,73 μmol) als Edukt, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Die Ergebnisse sind überraschend. Die Menge an gebildetem Kohlenstoffdioxid ist in allen Experimenten vergleichsweise hoch. Der Gehalt in der Atmosphäre der Goldkapseln beträgt zwischen ca. 10 Vol-% und ca. 20 Vol-% und zwar auch in einer Stickstoffatmosphäre. Daher bestand zunächst der Verdacht, dass es sich um eine Verunreinigung handeln könnte, doch der Kohlenstoffdioxidgehalt in der Luft beträgt nur ca. 0,04 Vol-%, so dass das CO₂ nicht aus der Luft stammen kann. Daher wurde eine Versuchsreihe von Blindexperimenten ohne Zugabe von n-Octan als Modellkohlenwasserstoff durchgeführt. In keiner Probe aus dieser Serie von Experimenten konnte Kohlenstoffdioxid mit der vorhandenen Analytik nachgewiesen werden. Das Kohlenstoffdioxid aus der Versuchsreihe, die in Abb. 3 dargestellt ist, stammt also tatsächlich aus der Totaloxidation des n-Octan. Es ist allerdings

ungeklärt, woher der Sauerstoff stammt, mit dem das n-Octan in einer Stickstoffatmosphäre oxidiert wurde. Die gebildete Menge an Kohlenstoffdioxid liegt unter einer Stickstoffatmosphäre in derselben Größenordnung, wie unter einer Luftatmosphäre. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in unseren Experimenten keine reine Stickstoffatmosphäre hergestellt werden konnte. Die Goldkapseln wurden in der Glovebox nur mit einer Zange zugeklemt, aber unter einer Luftatmosphäre verschweißt. Vielleicht ist dabei wieder Luft in die Kapseln gelangt.

Als Ergebnis dieser Experimente bleibt festzuhalten, dass n-Octan unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu Kohlenstoffdioxid oxidiert wird. Dies geschieht bei einer relativ moderaten Temperatur von 315 °C und ohne Ausbildung einer Flamme. Wasser hat auf die gebildete Menge an Kohlenstoffdioxid einen untergeordneten oder keinen Einfluss.

Um zu prüfen, ob Salze einen katalytischen Einfluss auf die Totaloxidation von n-Octan haben, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der chemisch reine Salze, aber auch aufgemahlenes Salz aus dem Salzstock Gorleben der Reaktionsmischung zugefügt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, die unter einer Luftatmosphäre durchgeführt wurde, sind in Abb. 4 dargestellt:

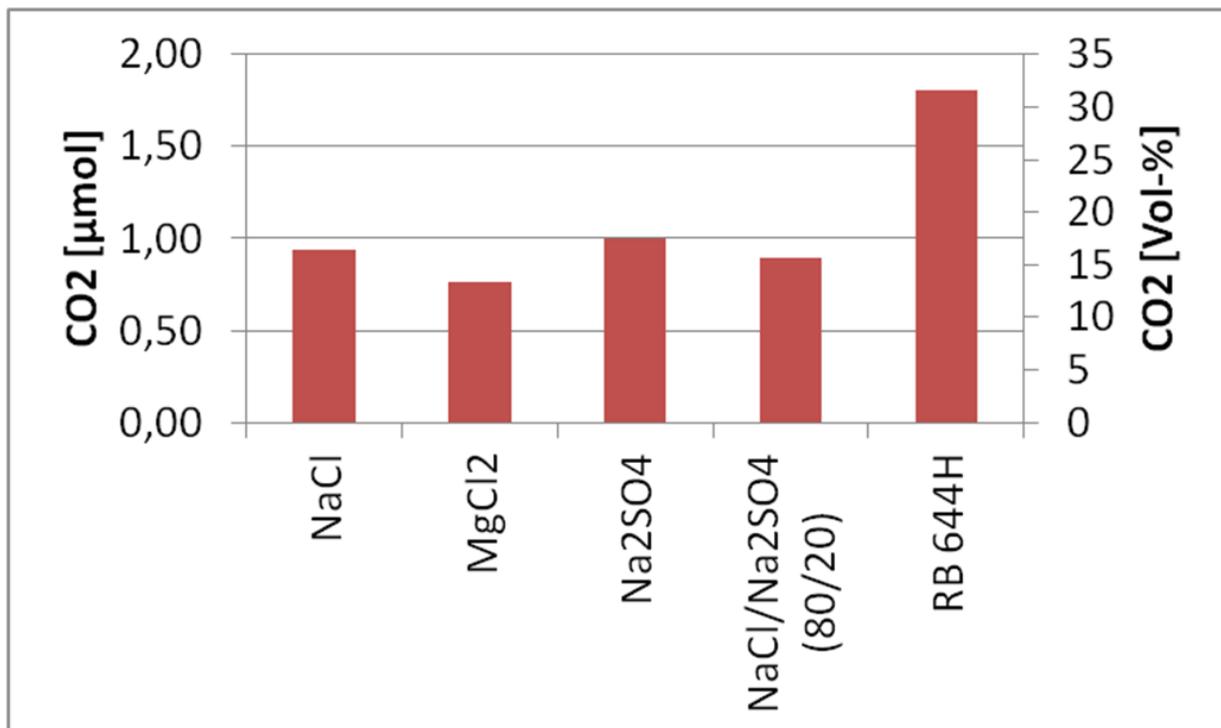


Abb. 4: Gebildete Mengen an CO₂ in den Hochdruckexperimenten in Anwesenheit verschiedener Salze (75 mg), Octan (5 μl bzw. 30,73 μmol) als Edukt in einer Luftatmosphäre ohne Wasser, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Zunächst ist festzuhalten, dass die Menge des gebildeten CO_2 für alle Salze in derselben Größenordnung liegt. Die Größenordnung ist auch dieselbe, wie in Abwesenheit von Salzen, vgl. Abb. 3. Allerdings ist es so, dass die Salze alle eine sehr geringe BET-Oberfläche aufweisen, so dass nach den Erfahrungen aus der heterogenen Katalyse auch kaum ein katalytischer Einfluss erwartet werden kann. Die BET-Oberfläche des MgCl_2 beträgt $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$, die des Na_2SO_4 beträgt $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$, die des NaCl beträgt $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ und die der gemörserten Probe RB 644H aus dem Salzstock Gorleben $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Allerdings fällt auf, dass in Anwesenheit von Salz aus dem Salzstock Gorleben etwa doppelt so viel Kohlenstoffdioxid gebildet wurde, wie in Anwesenheit der chemisch reinen Salze. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Zersetzung von Carbonaten aus dem Salz des Salzstockes Gorleben. Um dies zu prüfen, wurden Proben dieses Salzes in einem Headspace-Vial mit 12 %iger und 1,2 %iger Phosphorsäure angesäuert und die entstehenden Gase untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass durch die Zugabe von Phosphorsäure in beiden Experimenten etwa 300 ppm Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre freigesetzt wurden. Dies spricht dafür, dass das Salz aus dem Salzstock Gorleben tatsächlich Carbonate enthält, die durch Erhitzung zersetzt werden und wobei CO_2 freigesetzt wird. In einem Blindexperiment wurde Wasser zu einer aufgemahlenen Salzprobe der Bohrung RB 644H zugesetzt, dabei konnte kein Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre nachgewiesen werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Reaktionsmischung nur Salz der Bohrung RB 644H aus dem Salzstock Gorleben zugesetzt. Die Reaktion fand sowohl mit n-Octan als Modellkohlenwasserstoff, wie auch ohne n-Octan und mit Wasser, wie auch ohne Wasser statt. Die Experimente wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abb. 5 dargestellt:

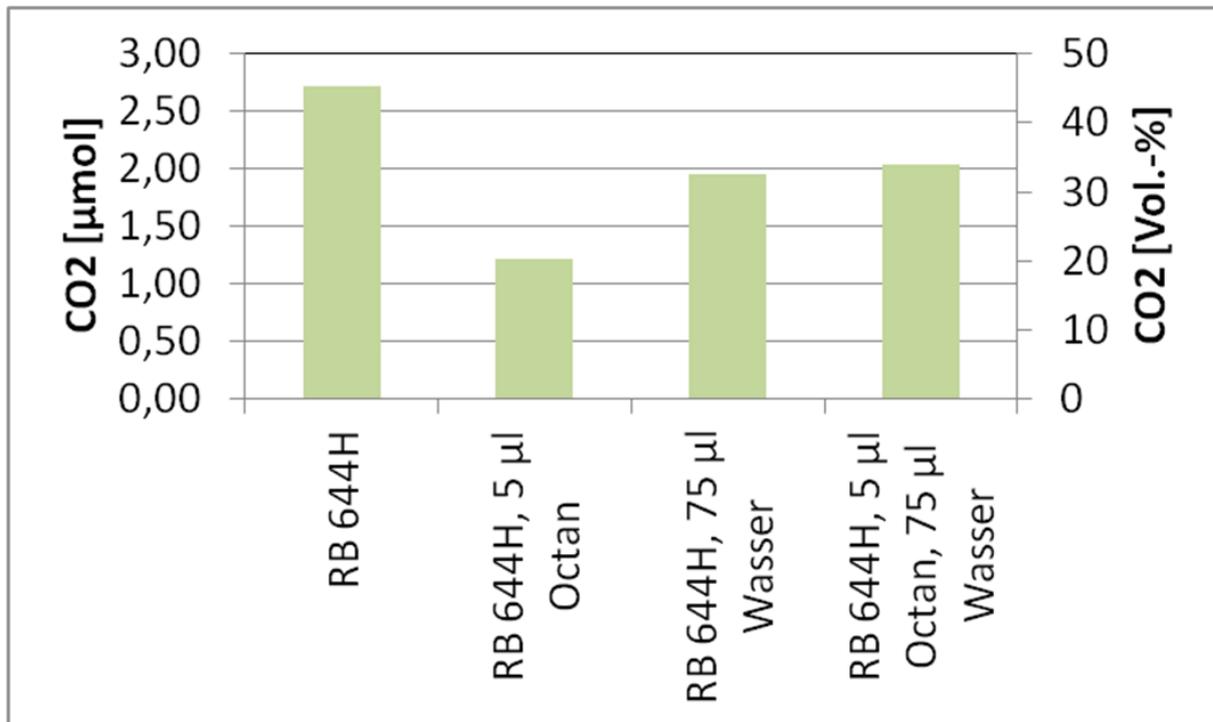


Abb. 5: Gebildete Mengen an CO₂ in den Hochdruckexperimenten in Anwesenheit von Gorleben-Salz (75 mg), mit und ohne Octan (5 µl bzw. 30,73 µmol) in einer N₂-Atmosphäre, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Es ist überraschend, dass die größte Menge an Kohlenstoffdioxid in Anwesenheit des Salzes der Bohrung RB 644H ohne n-Octanzugabe gebildet wurde. Dies unterstützt die Hypothese, dass das Salz des Salzstockes Gorleben Carbonate enthält, die in unseren Experimenten thermisch zersetzt wurden. Mit n-Octan als Modellkohlenwasserstoff wurde weniger CO₂ gebildet, dieses Ergebnis ist logisch nicht nachvollziehbar, da n-Octan unter den gewählten Reaktionsbedingungen ohne Zugabe von Salzen einer Totaloxidation unterliegt, siehe Abb. 3. Möglicherweise ist das Ergebnis auf eine mangelhafte Wiederholbarkeit der Experimente zurückzuführen, die ihrerseits ihren Grund in einer mangelhaften Durchmischung in den Goldkapseln haben kann. In Anwesenheit von Wasser wurde Kohlenstoffdioxid in derselben Größenordnung gebildet, wie ohne Wasser. Wasser hat also weder einen fördernden, noch einen hemmenden Einfluss auf die Bildung von CO₂ in unseren Experimenten.

4.2 Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen

In einer ersten Versuchsreihe wurde untersucht, wie viel Ketone sich in Anwesenheit von chemisch reinem NaCl unter einer Luftatmosphäre und unter einer Stickstoffatmosphäre bilden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 dargestellt:

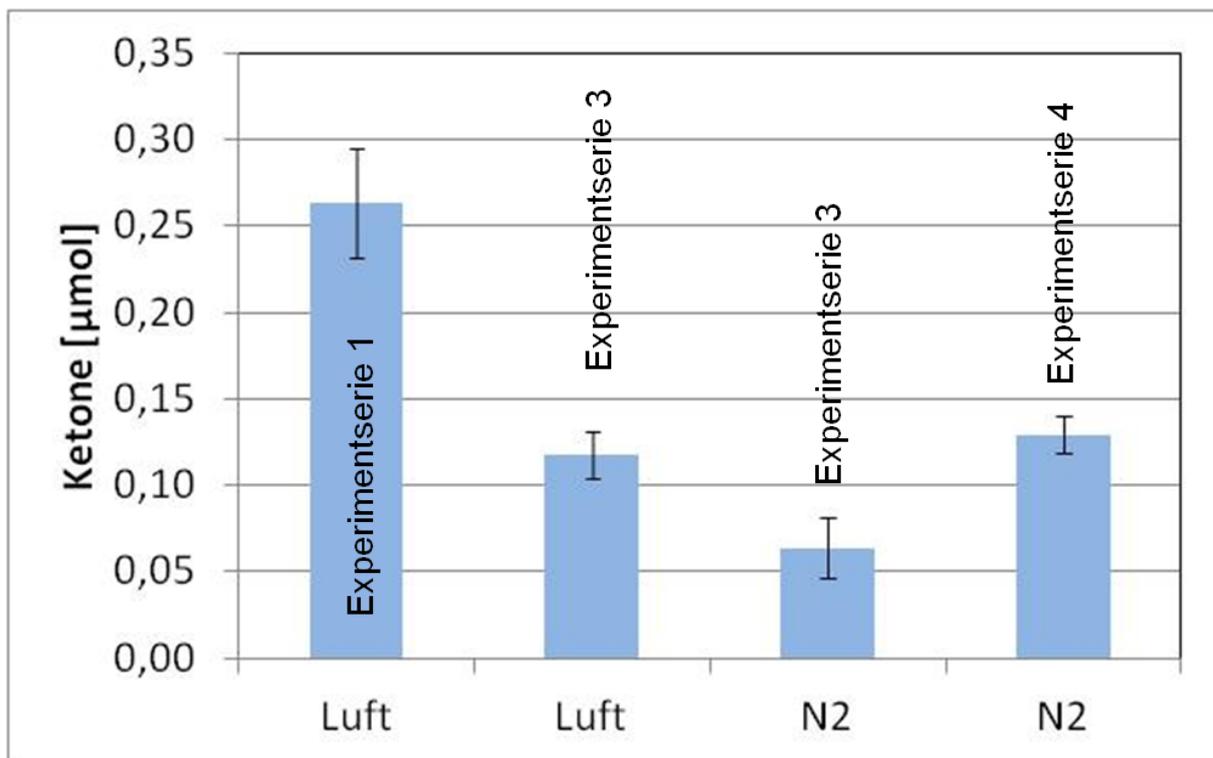


Abb. 6: Gebildete Mengen an Ketonen (Aceton und Butanon) in den Hochdruckexperimenten in Anwesenheit von NaCl (75 mg) unter verschiedenen Atmosphären, Octan (5 µl bzw. 30,73 µmol) als Edukt, $T = 315\text{ °C}$, $p = 105\text{ bar}$, Reaktionsdauer 17 Tage.

Zunächst ist festzuhalten, dass nur Aceton und Butanon in der Analytik kalibriert waren, so dass eventuell weitere bei den Versuchen entstandene Ketone nicht erfasst werden konnten. Weiterhin fällt auf, dass die Wiederholbarkeit der Experimente schlecht ist. Die Fehlerbalken im Diagramm zeigen die Abweichung im Doppelversuch, allerdings wurden die Doppelversuche wiederholt und dabei hat sich herausgestellt, dass die Abweichung in der Größenordnung von 100 % liegt. Hierzu können die ersten beiden Säulen in Abb. 6 und die letzten beiden Säulen in derselben Abbildung verglichen werden. Generell ist festzustellen, dass sich in allen Experimenten Ketone gebildet haben. Überraschend ist, dass dies auch unter einer Stickstoffatmosphäre geschah, was ein Hinweis darauf sein kann, dass es nicht gelungen ist, Sauerstoff in den Goldkapseln ganz zu vermeiden. Aufgrund der schlechten Wiederholbarkeit der Experimente ist ein Vergleich der gebildeten Mengen an Ketonen zwischen einer Stickstoffatmosphäre und einer Luftatmosphäre problematisch. Bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen war kein wesentlicher Unterschied bei der gebildeten Menge an CO_2 zwischen einer Luft- und einer Stickstoffatmosphäre festzustellen, siehe Abb. 3. Bei der Partialoxidation hat es den Anschein, dass die gebildete Menge an Ketonen unter einer Luftatmosphäre möglicherweise größer ist, als unter einer

Stickstoffatmosphäre, aber die schlechte Wiederholbarkeit der Experimente macht eine sichere Aussage zu dieser Fragestellung nicht möglich.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Menge der gebildeten Ketone in Anwesenheit von gemörserterem Salz aus der Bohrung RB 644 aus dem Salzstock Gorleben untersucht. Die Experimente fanden in einer Stickstoffatmosphäre statt und zusätzlich wurde der Einfluss von Wasser auf die gebildete Menge an Ketonen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 dargestellt:

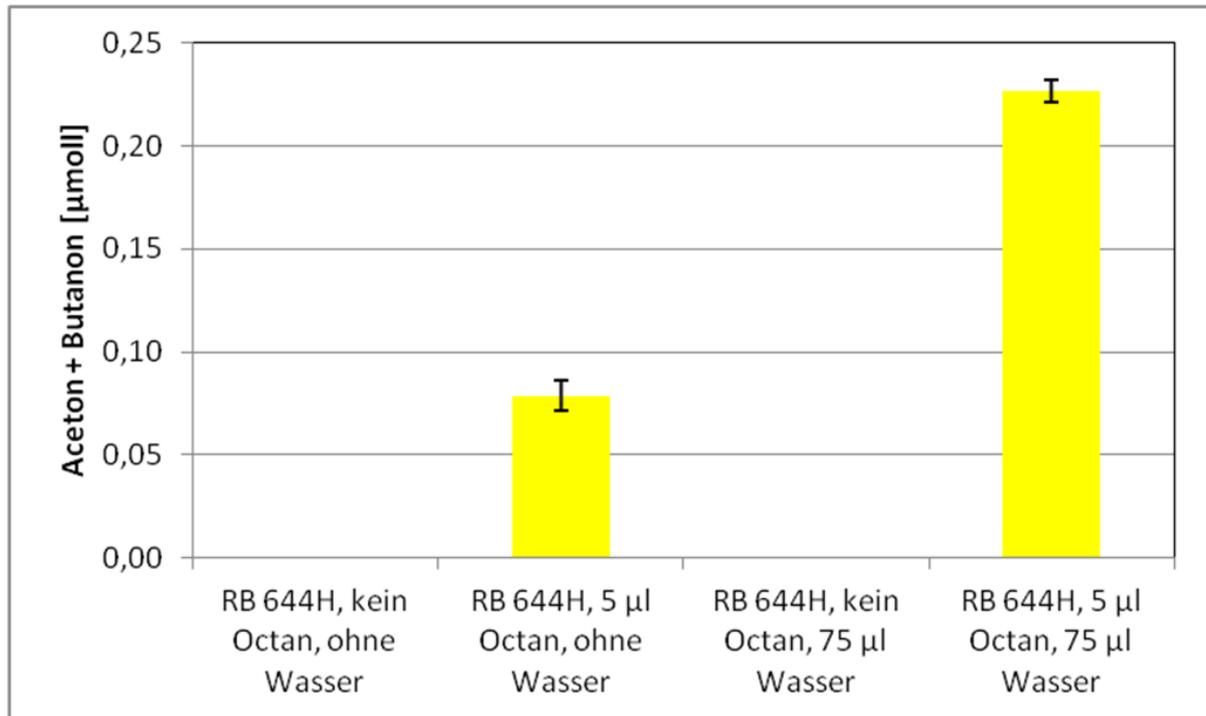


Abb. 7: Gebildete Mengen an Ketonen (Aceton und Butanon) in den Hochdruckexperimenten in Anwesenheit von Gorleben-Salz (75 mg) in einer N_2 -Atmosphäre mit/ohne Wasserzugabe, mit und ohne Octan (5 μl bzw. 30,73 μmol) als Edukt, $T = 315\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 105\text{ bar}$, Reaktionsdauer 17 Tage.

Als erstes Ergebnis kann festgehalten werden, dass ohne Zugabe von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff keine Ketone detektiert wurden. Daraus kann die Schlussfolgerung abgeleitet werden, dass das natürliche Kohlenwasserstoff-Inventar in diesem Salz nicht zur Bildung von Ketonen bei Aufheizexperimenten beiträgt. Als zweites wesentliches Ergebnis kann aus dem Experiment die Schlussfolgerung abgeleitet werden, dass in Anwesenheit von Wasser mehr Ketone gebildet werden, als ohne Wasser. Ob das Wasser dabei selbst als Oxidationsmittel dient oder ob andere Reaktionswege und Reaktionsmechanismen besprochen werden, kann anhand der vorliegenden Experimente nicht geklärt werden.

In einer dritten Versuchsreihe wurde der Einfluss verschiedener Salze auf die Menge der gebildeten Ketone untersucht. Die Experimente fanden unter einer Luftatmosphäre statt. Die Ergebnisse sind in Abb. 8 dargestellt:

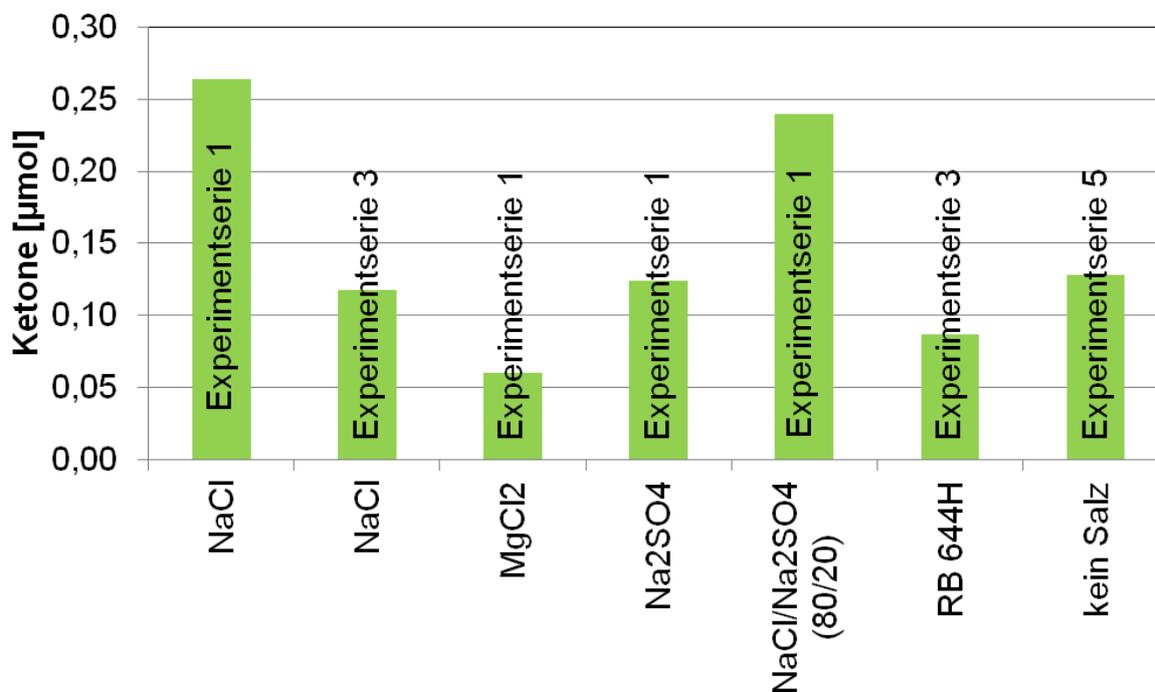


Abb. 8: Gebildete Mengen an Ketonen (Aceton und Butanon) in den Hochdruckexperimenten in Anwesenheit verschiedener Salze (75 mg) mit Octan (5 µl bzw. 30,73 µmol) als Edukt, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Zunächst fällt in dieser Experimentserie wieder die schlechte Wiederholbarkeit der Ergebnisse auf. Hierzu kann man die erste und die zweite Säule in der Abb. 8 vergleichen. Bei beiden Experimenten handelt es sich um einen Versuch in Anwesenheit von NaCl unter denselben experimentellen Bedingungen, die Abweichungen betragen aber etwa 100 %. Eine Ursache hierfür kann in der mangelnden Durchmischung in der Goldkapsel liegen, aber auch Fehler beim Anstechen der Kapseln im Headspace-Vial sind eine denkbare Ursache für die schlechte Wiederholbarkeit. Eine Interpretation der Ergebnisse sollte daher nur mit Vorsicht erfolgen. Als wichtigstes Ergebnis kann aber festgehalten werden, dass in dem Vergleichsexperiment ohne Zugabe von Salzen etwa dieselbe Menge an Ketonen gebildet wurde, wie in Anwesenheit verschiedener Salze. Ob es tatsächlich einen katalytischen Einfluss der Salze auf die Bildung von Ketonen gibt oder ob es sich bei den Unterschieden um die Streuung der experimentellen Ergebnisse handelt, kann bisher nicht geklärt werden.

4.3 Cracken von Kohlenwasserstoffen

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss verschiedener Atmosphären und der Einfluss von Wasser auf das Cracken von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff untersucht. Salze waren bei diesen Experimenten nicht Teil der Reaktionsmischung. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt:

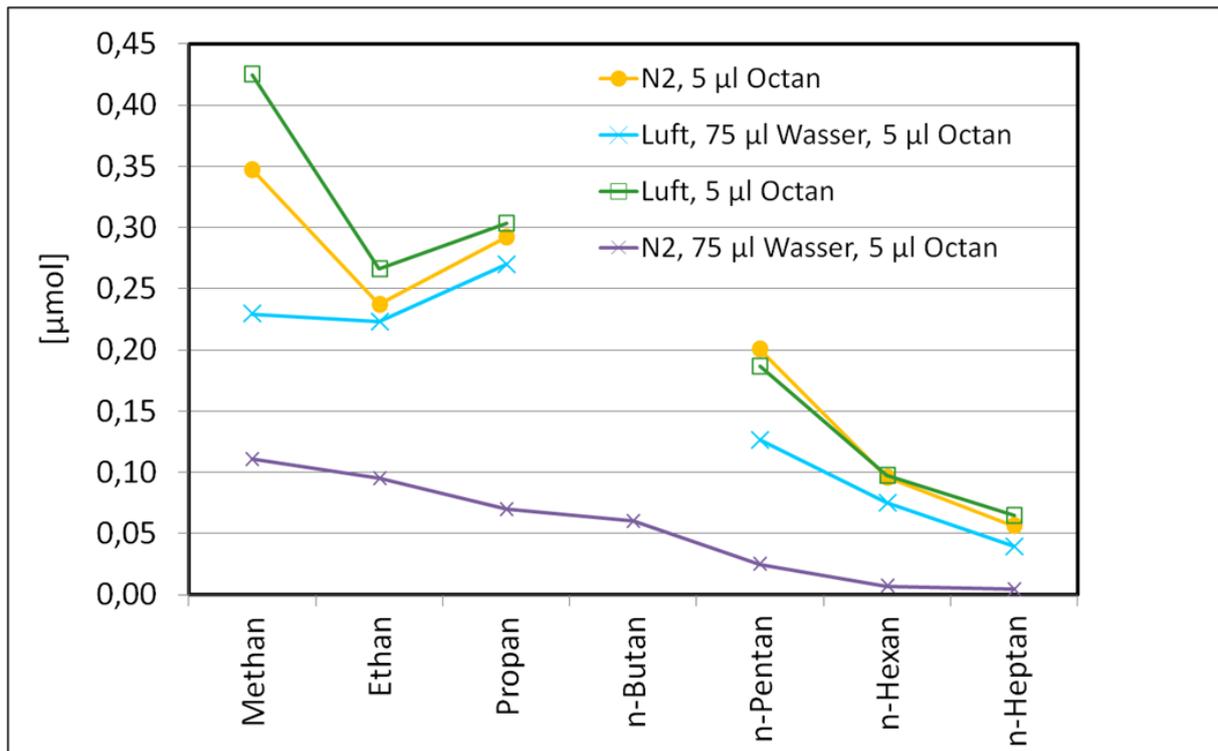


Abb. 9: Stoffmenge der gebildeten Cracking-Produkte von n-Octan (5 μl bzw. 30,73 μmol) als Funktion der Kettenlänge unter verschiedenen Atmosphären, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Bei einigen Versuchen war n-Butan nicht im Headspace-GC mit Flammenionisationsdetektor kalibriert, so dass für diese Verbindung keine gebildete Stoffmenge angegeben werden kann. Als erstes Ergebnis ist festzustellen, dass das Cracken von n-Octan unter den gewählten Reaktionsbedingungen in allen Experimenten beobachtet wurde. Die Hauptprodukte sind kleine Kohlenwasserstoffmoleküle wie Methan, Ethan und Propan. Mit dieser Reaktion geht also eine deutliche Volumenzunahme einher und damit ein Druckaufbau in einem geschlossenen System. Es hat den Anschein, dass Wasser einen hemmenden Einfluss auf das Cracken von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff hat. Die geringste Menge an Produkten wurde in der Reaktionsmischung mit 75 μl Wasser unter einer Stickstoffatmosphäre gefunden. Allerdings ist zu bedenken, dass dieses Experiment aus einer anderen Experimentserie stammt. Möglicherweise liegt hier wieder das Problem

einer schlechten Wiederholbarkeit vor. Falls dies nicht der Fall ist, könnte man die Schlussfolgerung ableiten, dass die Menge der gebildeten Cracking-Produkte in einer Stickstoff-Atmosphäre geringer ist, als in einer Luftatmosphäre, wenn Wasser in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Ohne Wasser in der Reaktionsmischung ist die gebildete Menge an Cracking-Produkten in einer Stickstoff-Atmosphäre sehr ähnlich zu der in einer Luftatmosphäre.

In einer zweiten Versuchsreihe sollte ein etwaiger katalytischer Einfluss verschiedener Salze auf die gebildete Menge und die Produktverteilung des Crackens von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff untersucht werden. Alle Experimente fanden unter einer Luftatmosphäre statt, Wasser wurde der Reaktionsmischung nicht zugegeben. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abb. 10 dargestellt:

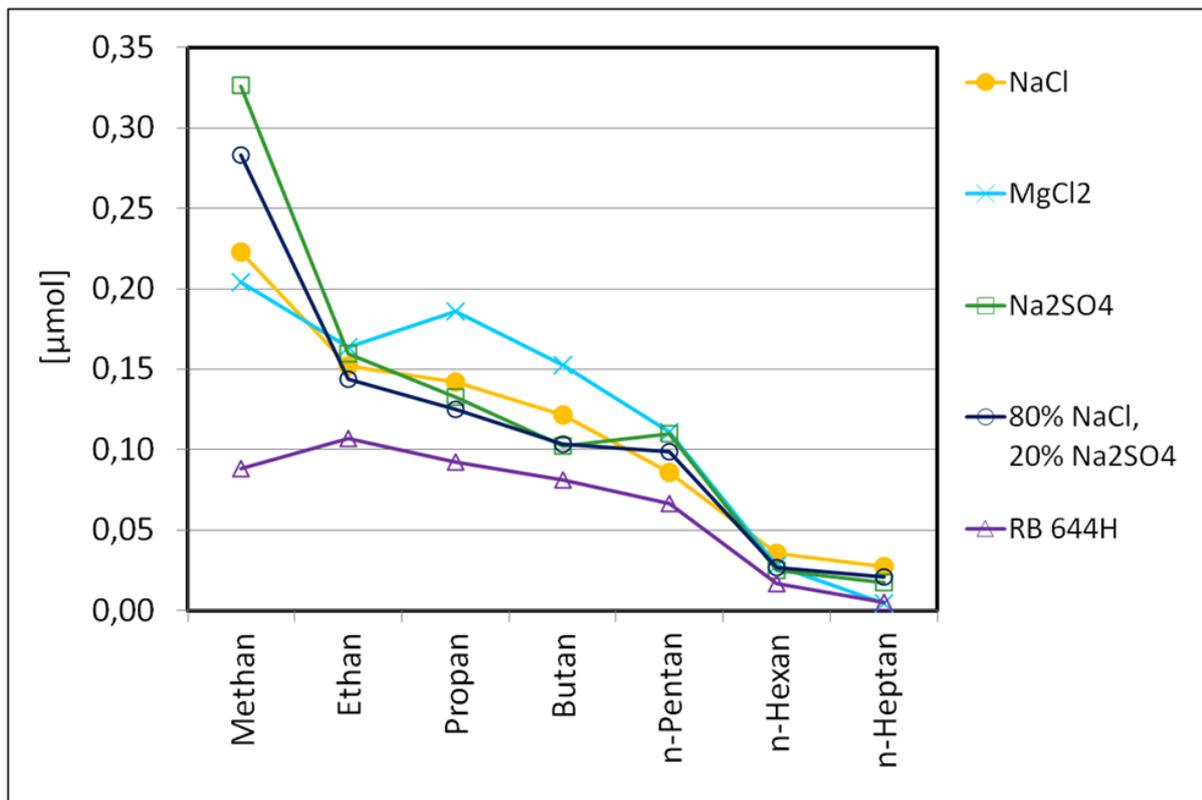


Abb. 10: Stoffmenge der Cracking-Produkte von n-Octan (5 μ l bzw. 30,73 μ mol) als Funktion der Kettenlänge in Anwesenheit verschiedener Salze (75 mg) in einer Luftatmosphäre, $T = 315 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 105 \text{ bar}$, Reaktionsdauer 17 Tage.

Als erstes Ergebnis ist festzustellen, dass die Menge der gebildeten Produkte in einer ähnlichen Größenordnung liegt, wie ohne Salze in der Reaktionsmischung, vergl. Abb. 9. Auch die Verteilung der Kettenlängen der Produkte ähnelt dem Experiment ohne Salze in der Reaktionsmischung. Diese Befunde sind allerdings wenig überraschend, da die BET-

Oberflächen der Salze sehr gering sind, so dass nach den Erfahrungen aus der heterogenen Katalyse kaum ein messbarer katalytischer Einfluss erwartet werden kann. Die BET-Oberfläche des MgCl_2 beträgt $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$, die des Na_2SO_4 beträgt $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$, die des NaCl beträgt $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ und die der gemörsterten Probe RB 644H aus dem Salzstock Gorleben $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Betrachtet man die Produktverteilung, so fällt auf, dass in Anwesenheit von Na_2SO_4 und dem Gemisch aus NaCl und Na_2SO_4 der größte Anteil an Methan bei den Produkten entstanden ist. Die insgesamt geringste Menge an Cracking-Produkten befand sich in der Reaktionsmischung, die gemörstertes Salz aus der Bohrung RB 644 aus dem Salzstock Gorleben enthielt.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte der Einfluss des gemörsterten Salzes aus der Bohrung RB 644 auf das Cracken von Kohlenwasserstoffen genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde das Salz ohne Zugabe von n-Octan untersucht, ebenso wie mit der Zugabe von n-Octan. Für beide Varianten wurde auch der Einfluss von Wasser untersucht. Die Untersuchungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 dargestellt:

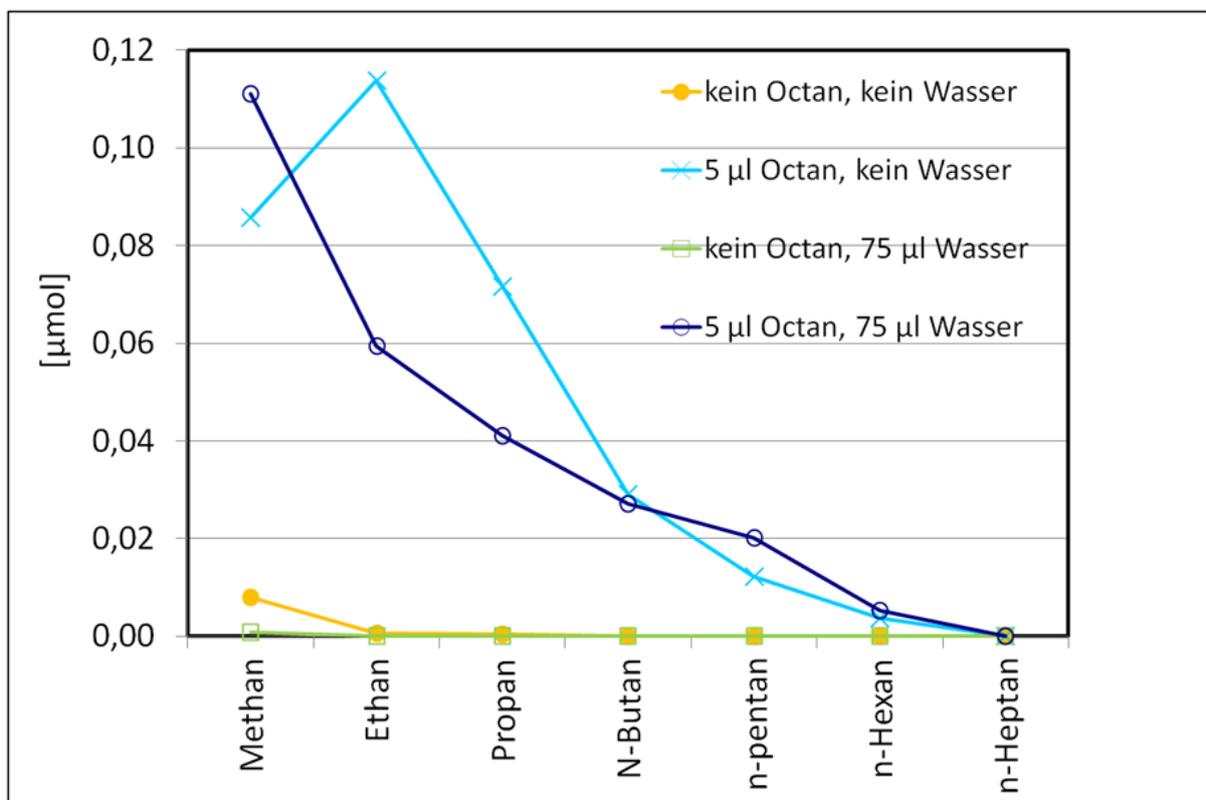


Abb. 11: Stoffmenge der Cracking-Produkte in Anwesenheit von gemörstertem Knäuelsalz (RB 644H, $S_{\text{BET}} = 2,6 \text{ m}^2/\text{g}$, 75 mg) mit und ohne Octan (5 μl bzw. 30,73 μmol) als Modell-Kohlenwasserstoff, Stickstoff-Atmosphäre, $T = 315 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 105 \text{ bar}$, Reaktionsdauer 17 Tage.

Für einen Vergleich ist in Abb. 12 der Gehalt an natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffen in zwei Proben dargestellt, die der gemörserten Probe RB 644H nahe benachbart sind:

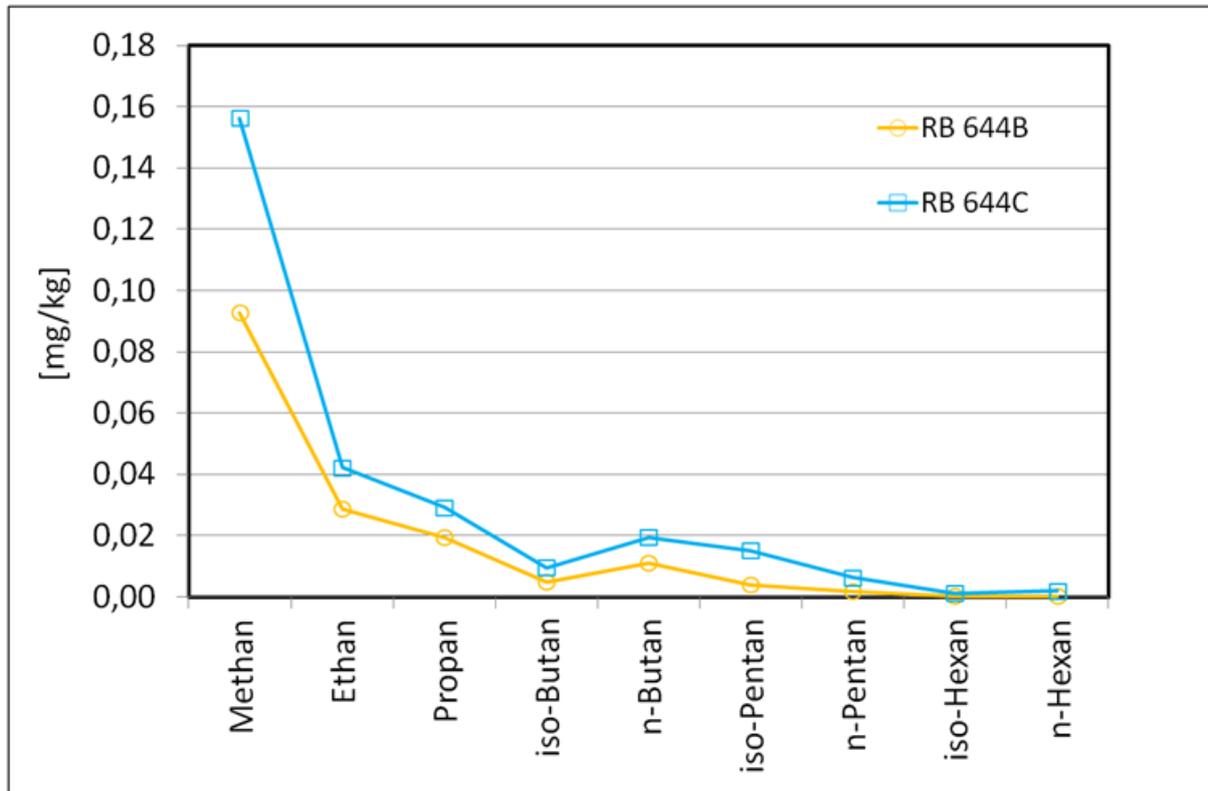


Abb. 12: Natürlicher Kohlenwasserstoffgehalt der Proben RB 644B und RB 644C, nahe benachbart zur Probe RB 644H.

Zunächst fällt in Abb. 11 auf, dass ohne n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff nur eine geringe Menge an Kohlenwasserstoffen im Aufheizexperiment freigesetzt wurde: In dem Experiment ohne Wasser konnte Methan nachgewiesen werden. Ist Wasser anwesend, konnten überhaupt keine Kohlenwasserstoffe in der Gasatmosphäre nach dem Aufheizversuch nachgewiesen werden. Ein anderes Bild ergibt sich, wenn der Reaktionsmischung n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff zugesetzt wurde. In diesem Fall wurden sowohl in Anwesenheit von Wasser, als auch ohne Wasser Cracking-Produkte in der Gasphase identifiziert. Überwiegend sind bei diesem Experiment kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan entstanden, was aufgrund der Molzahlzunahme zu einer Volumenzunahme und in einem geschlossenen System zu einem entsprechenden Druckaufbau führen würde. Es hat den Anschein, dass in Anwesenheit von Wasser Methan das Hauptprodukt des Crackens von n-Octan ist, während ohne Wasser

Ethan das Hauptprodukt ist. Aufgrund der schlechten Wiederholbarkeit unserer Experimente sollte eine solche Interpretation aber nur vorsichtig erfolgen.

4.4 Einfluss der Salzmenge auf das Cracken von Kohlenwasserstoffen

Nach den bisherigen Ergebnissen wird nicht eindeutig klar, ob die Salze, die der Reaktionsmischung zugesetzt wurden, einen katalytischen Einfluss auf das Cracken von Kohlenwasserstoffen haben. Um dies zu prüfen, wurde eine weitere Serie von Experimenten mit NaCl als Modellsalz durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurde der NaCl-Gehalt in den Goldkapseln verändert. Wenn NaCl einen katalytischen Einfluss auf das Cracken von Kohlenwasserstoffen hat, kann man annehmen, dass dieser Einfluss mit zunehmender Salzmenge ansteigt. Allerdings müssen diese Experimente mit Vorbehalten interpretiert werden: Zum Einen ist die BET-Oberfläche des NaCl mit nur $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ sehr gering, so dass es nach den Erfahrungen aus der heterogenen Katalyse naheliegt, dass der Einfluss des Salzes generell zu gering ist, um messbar zu sein. Zum anderen verändert die Salzmenge auch den Reaktionsdruck. Da das Cracking aufgrund der Stöchiometrie der Produkte mit einer erheblichen Volumenzunahme einhergeht, die in einem geschlossenen System mit einer Druckzunahme einhergeht, ist anzunehmen, dass das Cracken von Kohlenwasserstoffen vom Reaktionsdruck abhängt. Die Abhängigkeit zwischen der Salzmenge und dem Reaktionsdruck ist im Kapitel 3.3 ausführlich diskutiert.

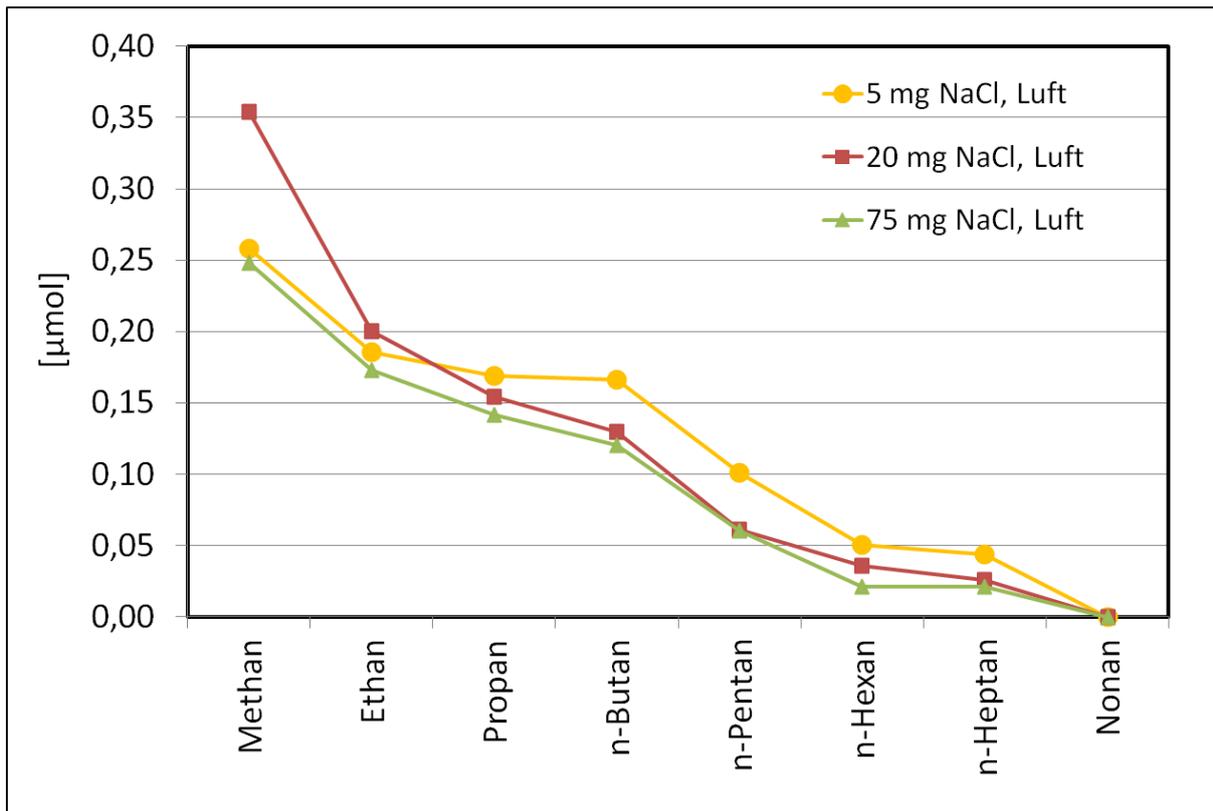


Abb. 12: Stoffmenge der Cracking-Produkte in Anwesenheit von NaCl mit Octan (5 µl bzw. 30,73 µmol) als Modell-Kohlenwasserstoff, Luft-Atmosphäre, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

In einem ersten Experiment wurde der Einfluss der Salzmenge in einer Luftatmosphäre untersucht, siehe Abb. 12. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Salzmenge keinen signifikanten Einfluss auf die Produktmenge und die Produktverteilung des Crackens von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff hat. Die Kurven in Abb. 12 liegen dicht beieinander und die insgesamt geringste Menge an Cracking-Produkten findet sich in dem Ansatz mit der größten Salzmenge. Ein etwas anderes Bild ergibt sich für dasselbe Experiment, wenn es mit Wasser in der Reaktionsmischung durchgeführt wurde, siehe Abb. 13. Ist Wasser in der Reaktionsmischung vorhanden, füllt es den Porenraum und man kann davon ausgehen, dass in allen Experimenten der Außendruck von 105 bar auch in der Goldkapsel erreicht wurde. Überraschenderweise findet sich auch in diesem Experiment die geringste Menge an Cracking-Produkten in dem Ansatz mit der höchsten Salzmasse. Das Salz hat also keinen förderlichen katalytischen Einfluss auf das Cracken von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff. Ob das Salz die Geschwindigkeit des Crackens gar verlangsamt, kann aufgrund der schlechten Wiederholbarkeit der Ergebnisse nicht mit Sicherheit gesagt werden.

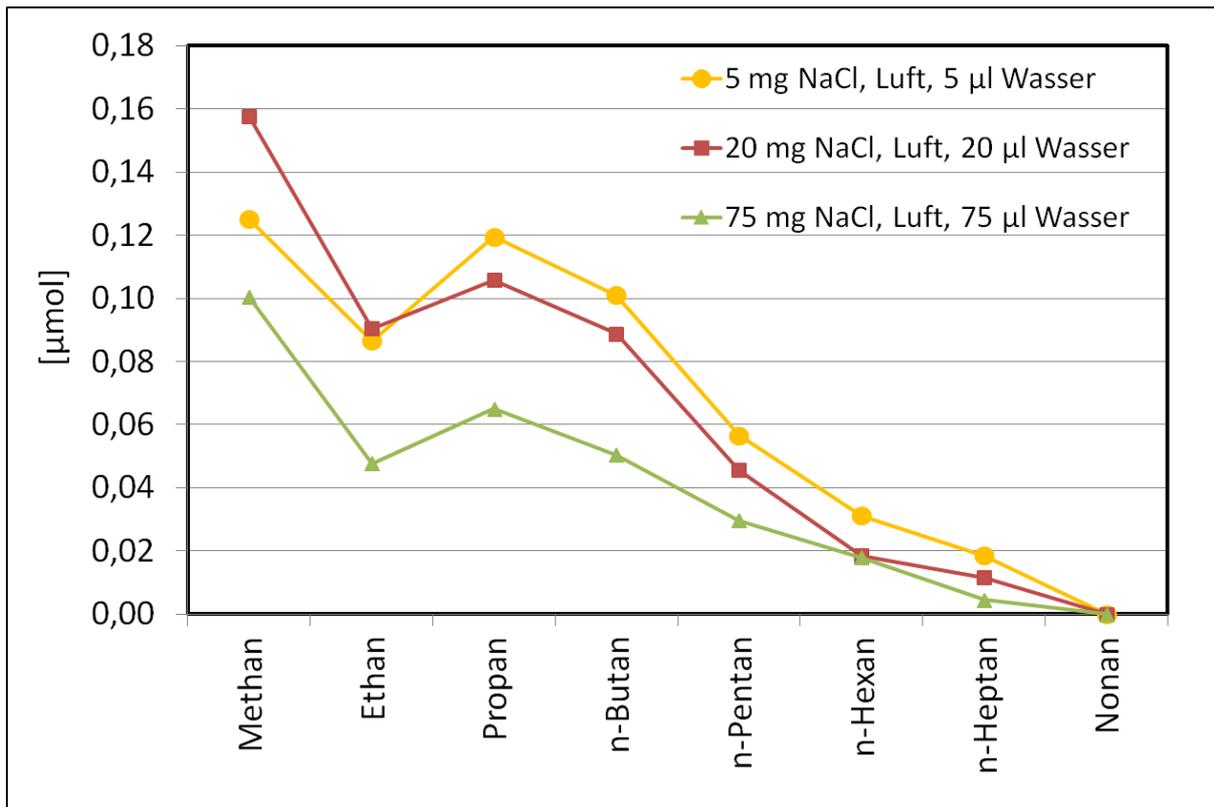


Abb. 13: Stoffmenge der Cracking-Produkte in Anwesenheit von NaCl mit Octan (5 μ l bzw. 30,73 μ mol) als Modell-Kohlenwasserstoff, Luft-Atmosphäre, mit Wasser, $T = 315 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 105 \text{ bar}$, Reaktionsdauer 17 Tage.

Die Experimente wurden in einer Stickstoffatmosphäre wiederholt. Auch hier zeigt sich ein ähnliches Bild, siehe Abb. 14:

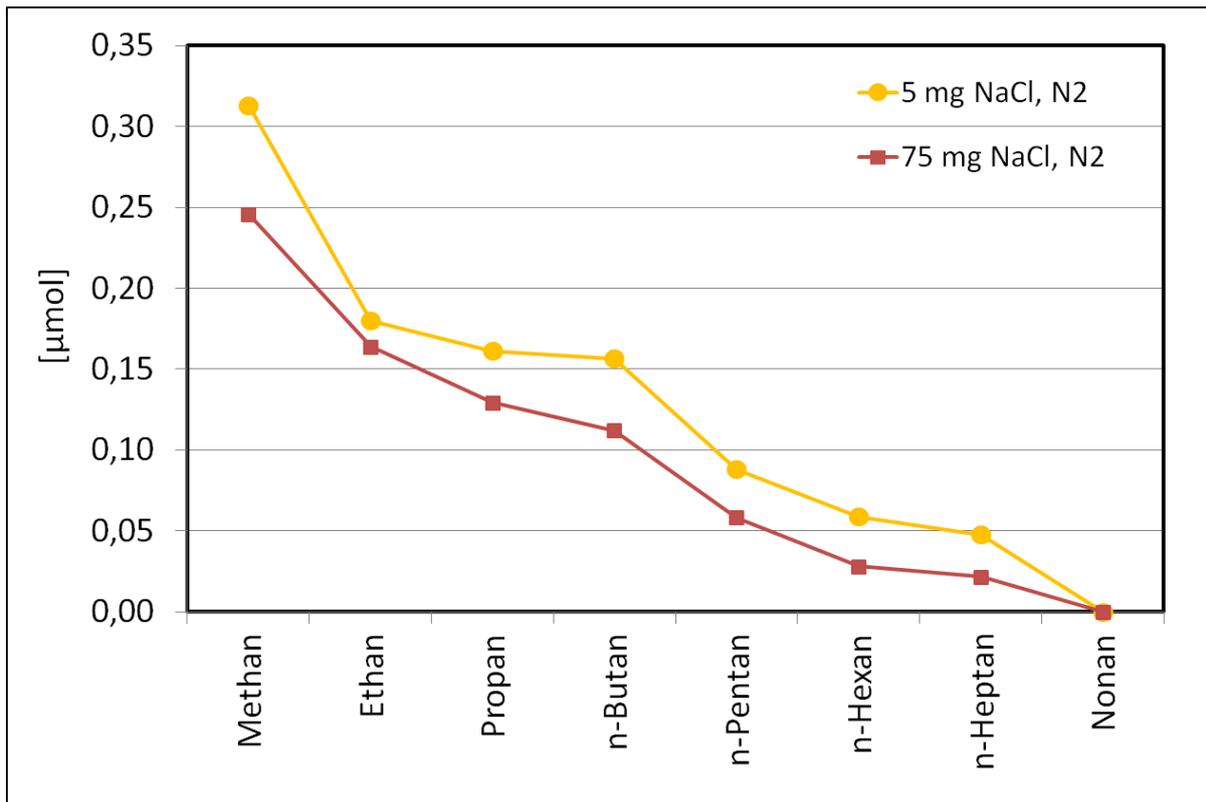


Abb. 14: Stoffmenge der Cracking-Produkte in Anwesenheit von NaCl mit Octan (5 μ l bzw. 30,73 μ mol) als Modell-Kohlenwasserstoff, Stickstoff-Atmosphäre, $T = 315 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 105 \text{ bar}$, Reaktionsdauer 17 Tage.

Die gebildete Menge an Cracking-Produkten liegt bei 5 mg Salzeinwaage in derselben Größenordnung, wie bei 75 mg Salzeinwaage. Bei der größeren Salzeinwaage wurden sogar etwas weniger Cracking-Produkte gebildet, als bei der geringen Salzeinwaage. Ein Einfluss des Druckes in der Goldkapsel aufgrund der unterschiedlichen Salzeinwaage kann ausgeschlossen werden, da das Cracken mit einer Molzahlzunahme einhergeht und somit mit einer Volumenvergrößerung. Das Cracken sollte also bei höherem Druck (geringe Salzeinwaage) langsamer erfolgen, als bei niedrigem Druck (große Salzeinwaage). In einer letzten Versuchsreihe wurde dieses Experiment mit einer Zugabe von Wasser wiederholt, die Ergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt. In diesem Experiment ist der Druck in den Goldkapseln in beiden Fällen gleich, da das Wasser den Porenraum zwischen den Salzkristallen ausfüllt. Auch in diesem Experiment konnte kein dem Cracken förderlicher katalytischer Einfluss von NaCl nachgewiesen werden, es ist eher umgekehrt: In Anwesenheit der größeren Salzmenge ist die Menge an gebildeten Cracking-Produkten geringer. Man kann aufgrund der schlechten Wiederholbarkeit der Ergebnisse aus diesem Experiment jedoch nicht sicher ableiten, dass NaCl einen hemmenden Einfluss auf das Cracken von n-Octan ausübt.

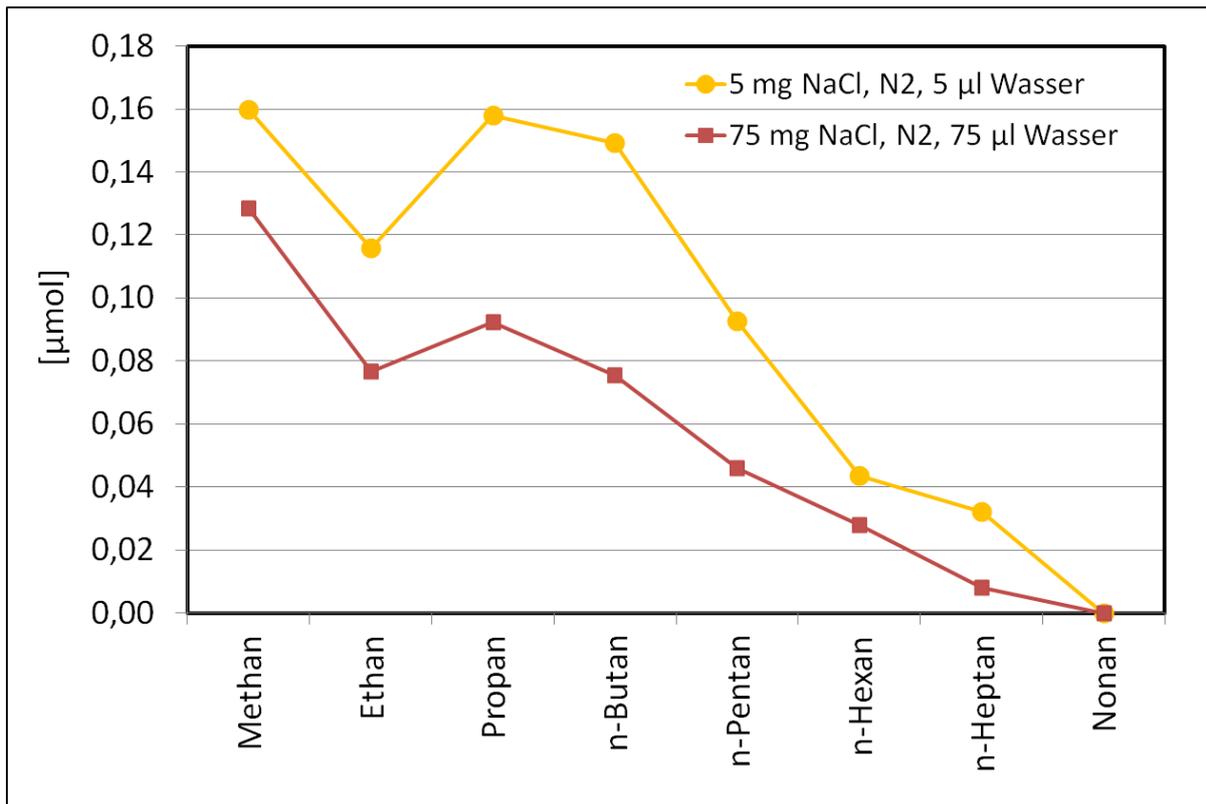


Abb. 15: Stoffmenge der Cracking-Produkte in Anwesenheit von NaCl mit Octan (5 μl bzw. 30,73 μmol) als Modell-Kohlenwasserstoff, Stickstoff-Atmosphäre, mit Wasser, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Auch wenn dies nicht Ziel der Experimente war, lässt sich doch eine systematische Beobachtung anhand dieser Experimente tätigen: In allen Fällen ist die gebildete Menge an Cracking-Produkten in Anwesenheit von Wasser kleiner, als ohne Wasser. Wasser scheint also einen hemmenden Einfluss auf das Cracken von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff zu besitzen.

4.5 Einfluss von Kugelmahlen auf das Cracken und weitere chemische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen

Die Menge der gebildeten Produkte des Crackens von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff liegt in Anwesenheit verschiedener Salze und ohne Salze in etwa derselben Größenordnung, vergl. hierzu Abb. 9 und Abb. 10. Diese Befunde sind wenig überraschend, da die BET-Oberflächen der Salze sehr gering sind, so dass nach den Erfahrungen aus der heterogenen Katalyse kaum ein messbarer katalytischer Einfluss erwartet werden kann. Die BET-Oberfläche des MgCl₂ beträgt 6,2 m²/g, die des Na₂SO₄ beträgt 0,2 m²/g, die des NaCl beträgt 0,1 m²/g und die der gemörserten Probe RB 644H aus dem Salzstock Gorleben 2,6

m²/g (neues Gerät) bzw. 0,2 m²/g (altes Gerät). Diese BET-Oberflächen wurden mit einem Micromeritics Gemini ermittelt. Auch die Versuche in Anwesenheit verschiedener Mengen an chemisch reinem NaCl, vergleiche Kap. 2.4, ergaben, dass die Menge der Cracking-Produkte mit zunehmender Salzmenge nicht ansteigt. Auch dieses Ergebnis überrascht nicht, da die für heterogene Katalyse zur Verfügung stehende Oberfläche in allen Experimenten sehr gering war. Um eine größere BET-Oberfläche zu erreichen, wurden sowohl chemisch reine Salze, wie auch gemörsertes Salz aus der Bohrung RB 644 (Probe RB 644H) kugelmahlen. Der Mahlprozess fand in einer Kugelmühle Fritsch Pulverisette 7 statt, es wurde grundsätzlich der Reversierbetrieb gewählt. Zunächst wurde für dieses Experiment das Salz der Bohrung RB 644 (Probe RB 644H) aus dem Salzstock Gorleben ausgewählt. Die Probe (ca. 10 ml) wurde in der Kugelmühle in einem Achat-Becher (80 ml) mit 8 Achat-Kugeln eines Durchmessers von 10 mm für 80 Minuten gemahlen. Die Mahldauer betrug jeweils 10 Minuten und die Pause 20 Minuten, um eine thermische Belastung des Salzes gering zu halten. Die BET-Oberfläche wurde danach zu 1,2 m²/g bestimmt. Anschließend wurde die Probe für insgesamt 78 Minuten in ca. 10 ml iso-Hexan gemahlen (Nassmahlen). Die Mahldauer betrug 1 oder 2 Minuten, die Pause 14 oder 13 Minuten. Dennoch war am Ende des Mahlvorgangs ein Großteil des iso-Hexans verdampft. Es befand sich eine Paste im Mahlbecher. Der Mahlvorgang musste noch verbessert werden und die thermische Belastung beim Mahlen verringert werden. Die Paste wurde im Trockenschrank bei 100 °C für 12 Stunden getrocknet. Die BET-Oberfläche wurde nach Ende des Mahlvorgangs zu 1,6 m²/g bestimmt. In einem weiteren Versuch wurde eine Probe (ca. 10 ml) ausgehend von dem gemörserten Material erneut nass in iso-Hexan gemahlen. Hierfür kam wieder der Achatbecher, allerdings mit 30 Mahlkugeln zum Einsatz und während des Mahlprozesses wurde iso-Hexan nachgefüllt. Die Mahldauer betrug 78 Minuten, wobei auf eine Minute Mahlen 14 Minuten Pause folgten, um die thermische Belastung gering zu halten. Die Probe wurde für mehrere Tage im Trockenschrank getrocknet. Die BET-Oberfläche dieser Probe wurde zu 7,3 m²/g bestimmt. In diesem Bericht wird diese Probe als „RB 644H, nass gemahlen“ bezeichnet. Ausgehend von dieser Probe wurde der Mahlprozess fortgeführt. In einen Zirkoniumdioxidbecher (20 ml) wurden 30 g Zirkoniumdioxid-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 2 mm vorgelegt. Dazu kamen 2 ml der Probe „RB 644H, nass gemahlen“ und ca. 2 ml iso-Hexan. Die Probe wurde für ca. 60 Minuten weitergemahlen, wiederum in Zyklen mit je einer Minute Mahldauer und 14 Minuten Pause. Während des Mahlprozesses wurde verlorengegangenes iso-Hexan nachgefüllt. Danach wurden die Mahlkugeln vom Mahlgut getrennt. Der Mahlprozess wurde nun mit Kugeln eines Durchmessers von 0,5 mm fortgesetzt. Wiederum wurden 30 g Zirkoniumdioxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 0,5 mm in den 20 ml-Zirkoniumdioxidbecher vorgelegt, dazu kam die Salzprobe und ca. 2 ml iso-Hexan. Die

Probe wurde für ca. 60 Minuten weitergemahlen, wiederum in Zyklen mit je einer Minute Mahldauer und 14 Minuten Pause. Während des Mahlprozesses wurde verlorengangenes iso-Hexan nachgefüllt. Danach wurden die Mahlkugeln vom Mahlgut getrennt und die Probe wurde für mehrere Tage im Trockenschrank getrocknet. Diese fein aufgemahlene Probe wird in diesem Bericht mit „RB 644H, nass fein gemahlen“ bezeichnet. Die BET-Oberfläche dieser Probe wurde zu 31,1 m²/g bestimmt.

Von den Proben wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen, um zu prüfen, ob es sich in allen Fällen noch um Steinsalz handelt und das Material nicht etwa durch den Mahlprozess amorphisiert wurde. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 16 dargestellt:

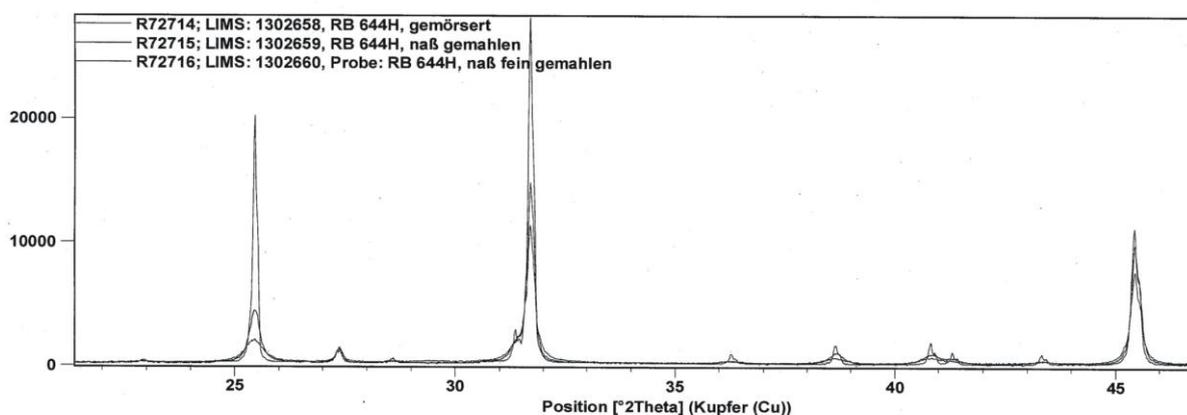


Abb. 16: Röntgendiffraktogramme der Probe RB 644H, gemörsert ($S_{\text{BET}} = 2,6 \text{ m}^2/\text{g}$), naß in iso-Hexan gemahlen ($S_{\text{BET}} = 7,3 \text{ m}^2/\text{g}$) und feiner naß in iso-Hexan gemahlen ($S_{\text{BET}} = 31,1 \text{ m}^2/\text{g}$)

Aus den Röntgendiffraktogrammen geht hervor, dass es es bei den Proben in allen Fällen um Steinsalz mit Spuren von Anhydrit handelt. Eine Amorphisierung wurde nicht beobachtet, allerdings eine Verbreiterung der Röntgenlinien, wie sie für ein Material mit geringer Kristallgröße charakteristisch ist.

In einem ersten Versuch wurde untersucht, welche Verbindungen aus der aufgemahlene Probe RB 644H ($S_{\text{BET}} = 1,6 \text{ m}^2/\text{g}$) ohne Zugabe von Octan als Modell-Kohlenwasserstoff freigesetzt werden. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abb. 17 dargestellt:

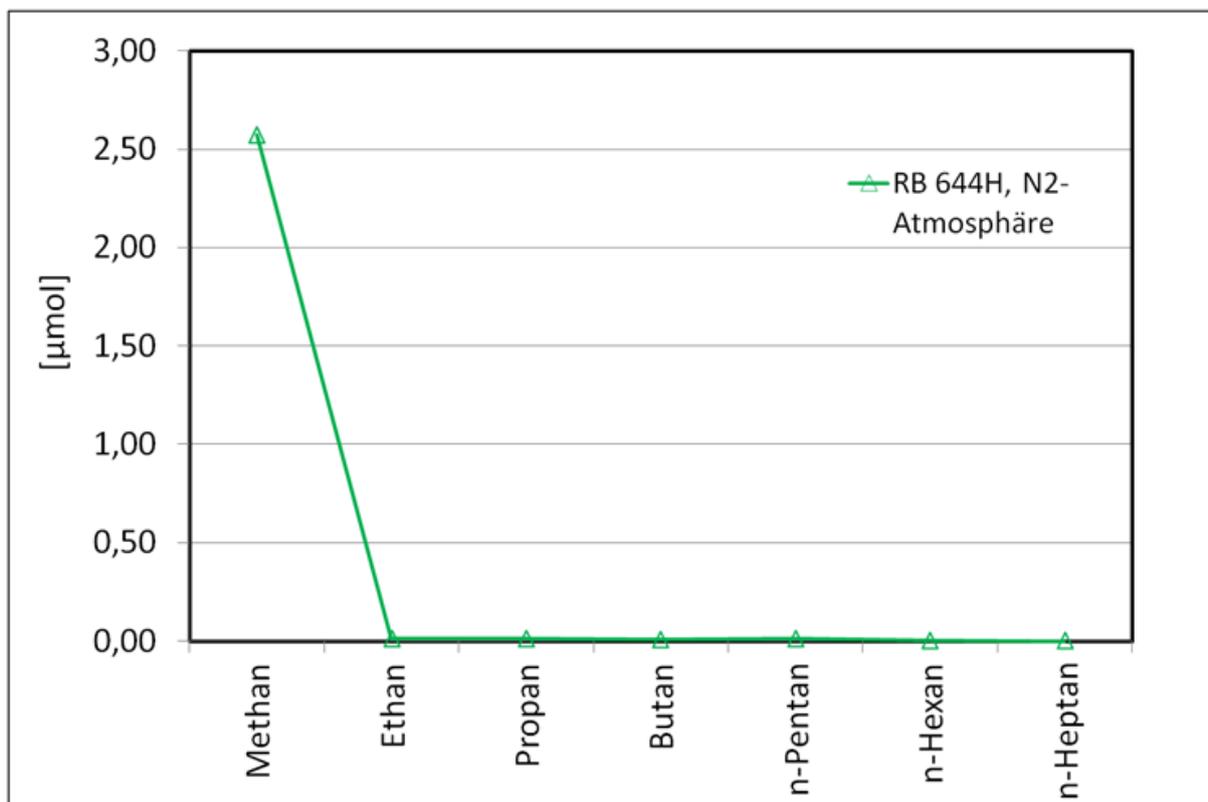


Abb. 17: Cracking-Produkte aus der Probe RB 644H (gemahlen, BET-Oberfläche 1,6 m²/g) Stickstoff-Atmosphäre, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Es wird deutlich, dass eine erhebliche Menge an Methan im Aufheizexperiment gebildet wurde und zwar wesentlich mehr, als in der gemörsterten Probe, vergleiche hierzu die gelbe Kurve in Abb. 11.

Das Aufheizexperiment der gemahlten Probe RB 644H ($S_{\text{BET}} = 1,6 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde in Anwesenheit von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abb. 18 dargestellt. Da die Probe RB 644H ein natürliches Kohlenwasserstoffinventar besitzt (vergleiche Abb. 12), welches auch Cracking-Reaktionen unterliegt, vergleiche Abb. 11 und Abb. 17, wurden für die Darstellung in Abb. 18 die Cracking-Produkte aus dem natürlichen Kohlenwasserstoff-Inventar subtrahiert, so dass nur die Cracking-Produkte aus n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff dargestellt sind:

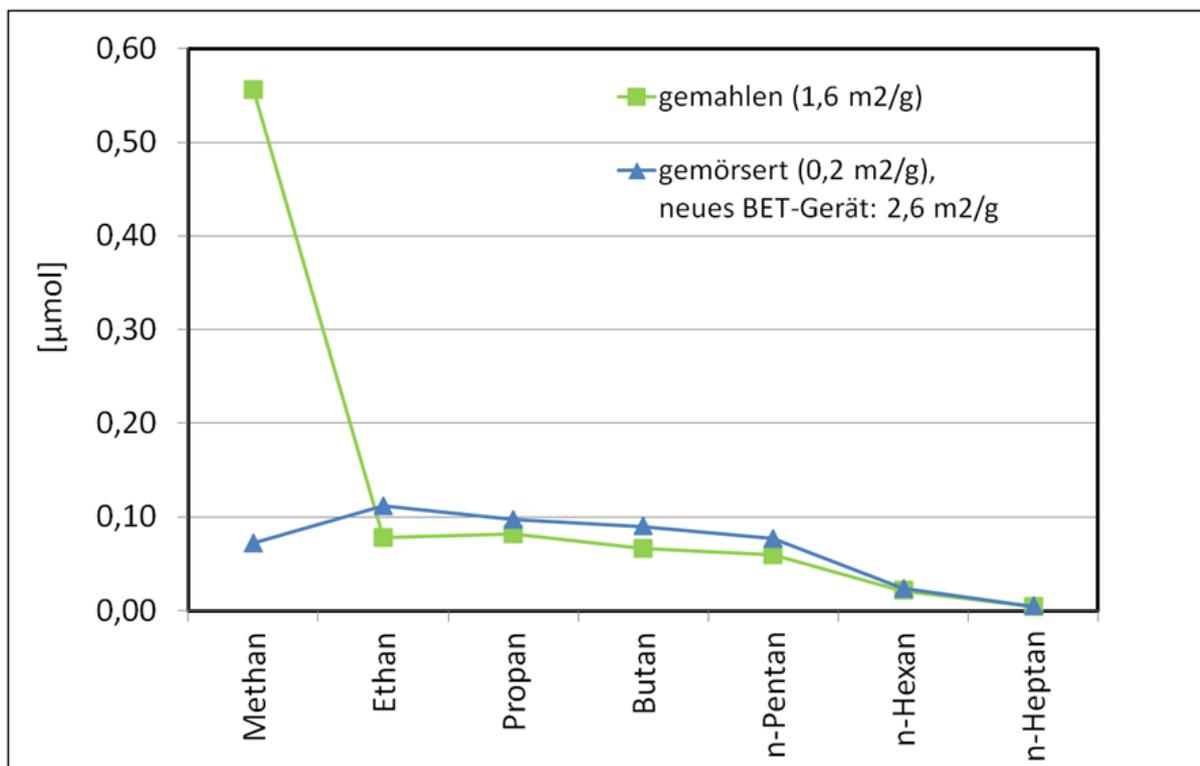


Abb. 18: Konzentration der Cracking-Produkte von n-Octan (5 µl bzw. 30,73 µmol) als Funktion der Kettenlänge in Anwesenheit von Knäuelsalz (RB 644H) mit unterschiedlicher BET-Oberfläche. Die Cracking-Produkte natürlicher Kohlenwasserstoffe wurden subtrahiert. Stickstoff-Atmosphäre, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Es wird deutlich, dass die Produktverteilung in Anwesenheit von gemahlenem Salz der Bohrung RB 644H eine andere ist, als bei gemörsertem Salz aus der Bohrung RB 644H. Beim gemahlene Salz ist der Anteil an gebildetem Methan wesentlich höher. Dieses Ergebnis ist ein erster Hinweis darauf, dass Gorleben-Salz tatsächlich einen katalytischen Einfluss auf das Cracken von Kohlenwasserstoffen hat.

Die Experimente zum Cracken des natürlichen Kohlenwasserstoffinventars der Probe RB 644H sowie zum Cracken von n-Octan in Anwesenheit von Salz der Probe RB 644H wurden anhand von nass fein gemahlenem Material ($S_{\text{BET}} = 31,1 \text{ m}^2/\text{g}$) wiederholt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 19 dargestellt:

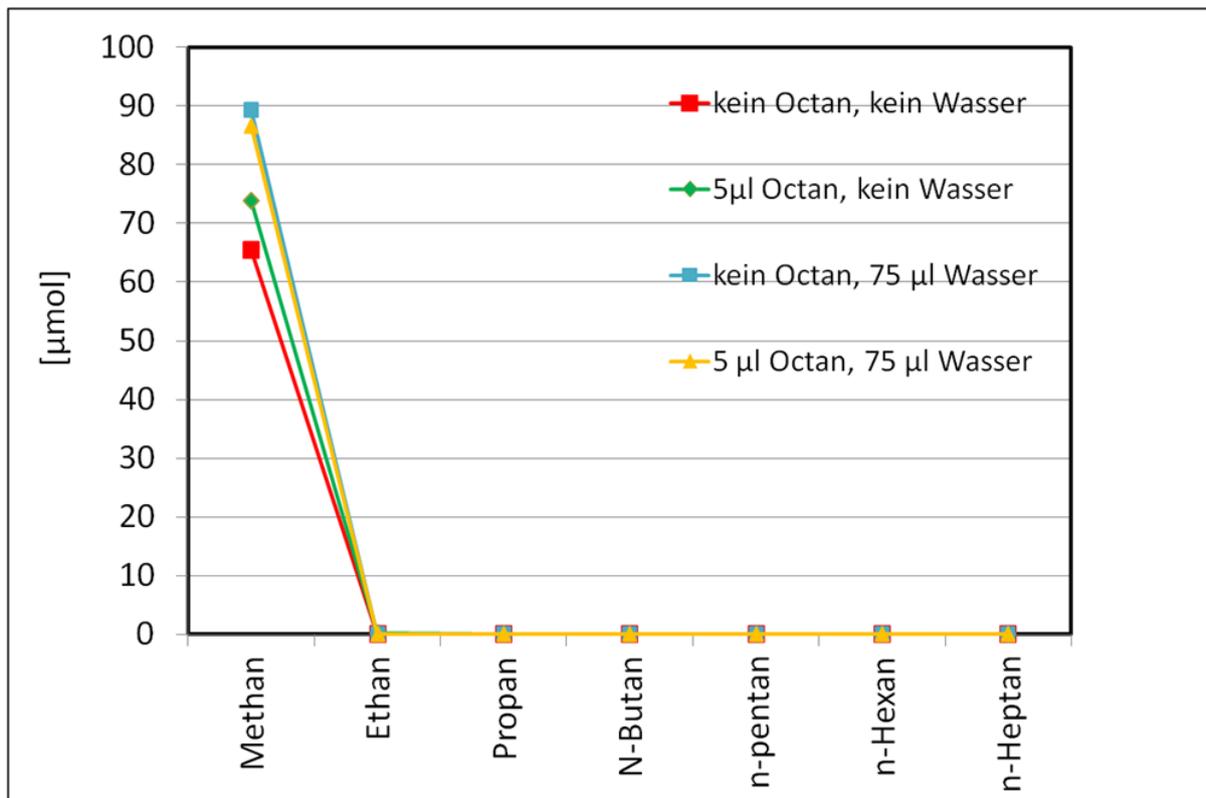


Abb. 18: Konzentration der Cracking-Produkte in Anwesenheit von nass fein in iso-Hexan gemahlenem Knäuelsalz (RB 644H, BET-Oberfläche = 31,1 m²/g) mit und ohne Octan (5 μl bzw. 30,73 μmol) als Modell-Kohlenwasserstoff, Stickstoff-Atmosphäre, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Es fällt auf, dass in allen Experimenten Methan als überwiegendes Produkt gebildet wurde. Die gebildeten Mengen an Methan sind bei dem fein nass gemahlenen Material mit einer BET-Oberfläche von 31,1 m²/g wesentlich größer, als bei dem gemahlenen Material mit einer BET-Oberfläche von 1,6 m²/g, vergleiche Abb. 17. Bei den Experimenten ohne die Zugabe von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff ist die gebildete Menge an Methan sogar unerklärlich hoch. Der Gehalt an natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffen müsste mindestens 0,14 % (Methan) betragen, damit in diesem Experiment 65 μmol Methan freigesetzt werden könnten. Dieser Gehalt ist höher, als es für Gorleben-Salz charakteristisch ist. Um zu prüfen, ob das Methan durch eine Kontamination etwa mit iso-Hexan von dem Aufmahlprozess gebildet wurde, wurde eine Probe vor dem Aufheizen untersucht. Dabei konnte weder iso-Hexan noch Methan noch relevante Mengen anderer Kohlenwasserstoffe gefunden werden. Die großen Mengen an Methan, die gebildet wurden, gehen also tatsächlich auf das Aufheizen zurück. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass durch den Aufmahlprozeß in iso-Hexan andere Kohlenwasserstoffe als Vorläufersubstanz gebildet wurden, die wir mit unserer Analytik nicht nachweisen konnten.

Als Ergebnis auch dieses Experiments kann man festhalten, dass Gorleben-Salz sehr wahrscheinlich einen katalytischen Einfluss auf das Cracken von Kohlenwasserstoffen hat. Dieser Einfluss nimmt mit steigender BET-Oberfläche zu. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass durch das Kugelmahlen Defekte oder Fehlstellen im Salz gebildet wurden, die als katalytisch aktive Zentren agieren können. Auch auf die Bildung anderer Produkte hat das Kugelmahlen einen Einfluss, siehe Tab. 5:

Tab 5: Weitere Produkte, die in den Aufheizexperimenten in Gegenwart von Salz der Bohrung RB 644 gebildet wurden, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Salz	S _{BET}	Atmosphäre	Octan [μl]	Wasser [μl]	Datenreihe	CO ₂ [μmol]	Wasserstoff [μmol]	Aromaten [μmol]	Ketone [μmol]
RB 644H gemörsert	2,6 (0,2)	N ₂			1	2,58	0,000	2,32E-03	0,000
RB 644H gemörsert	2,6 (0,2)	N ₂	5		2	1,16	0,039	0,00E+00	0,079
RB 644H gemörsert	2,6 (0,2)	N ₂		75	3	1,86	0,000	0,00E+00	0,000
RB 644H gemörsert	2,6 (0,2)	N ₂	5	75	4	1,93	0,099	0,00E+00	0,227
RB644H nass gemahlen	7,3	N ₂	5		6	2,39	0,059	2,93E-03	0,047
RB644H nass gemahlen	7,3	N ₂		75	7	2,14	0,000	3,96E-03	0,143
RB644H nass gemahlen	7,3	N ₂	5	75	8	1,96	0,061	3,66E-03	0,224
RB644H nass fein gemahlen	31,1	N ₂			9	3,59	0,143	1,48E-02	0,117
RB644H nass fein gemahlen	31,1	N ₂	5		10	3,56	0,190	3,91E-02	0,183
RB644H nass fein gemahlen	31,1	N ₂		75	11	3,30	0,317	3,16E-02	0,148
RB644H nass fein gemahlen	31,1	N ₂	5	75	12	2,97	0,422	1,37E-02	0,261

Die Menge an gebildetem Kohlenstoffdioxid ist bei der Probe mit der BET-Oberfläche von 31,1 m²/g etwas größer, als bei den Proben mit geringerer BET-Oberfläche. Ein ähnlicher Befund ergibt sich für die gebildeten Aromaten. Bei den Ketonen ist das Bild uneinheitlich. Besonders auffällig ist jedoch, dass in Anwesenheit der Probe mit der großen BET-Oberfläche von 31,1 m²/g wesentlich mehr Wasserstoff gebildet wurde, als bei den anderen Proben.

Die bisher dargestellten Experimente wurden an einer Salzprobe der Bohrung RB 644 durchgeführt. Es sollte geprüft werden, ob sich ähnliche Beobachtungen auch an chemisch reinem NaCl tätigen lassen. Hierfür wurde eine Probe chemisch reines NaCl in dem Achatbecher (80 ml) mit Achatkugeln in der Kugelmühle Fritsch Pulverisette 7 trocken, d.h. ohne Zugabe von iso-Hexan, aufgemahlen. Die Mahldauer betrug insgesamt ca. eine Stunde. Die BET-Oberfläche des gemahlenden chemisch reinen NaCl wurde nicht ermittelt. In Anwesenheit der gemahlenden und ungemahlenden Probe des chemisch reinen NaCl wurde ein Hochdruckversuch durchgeführt, mit und ohne Zugabe von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff. Die Ergebnisse sind in Abb. 19 dargestellt:

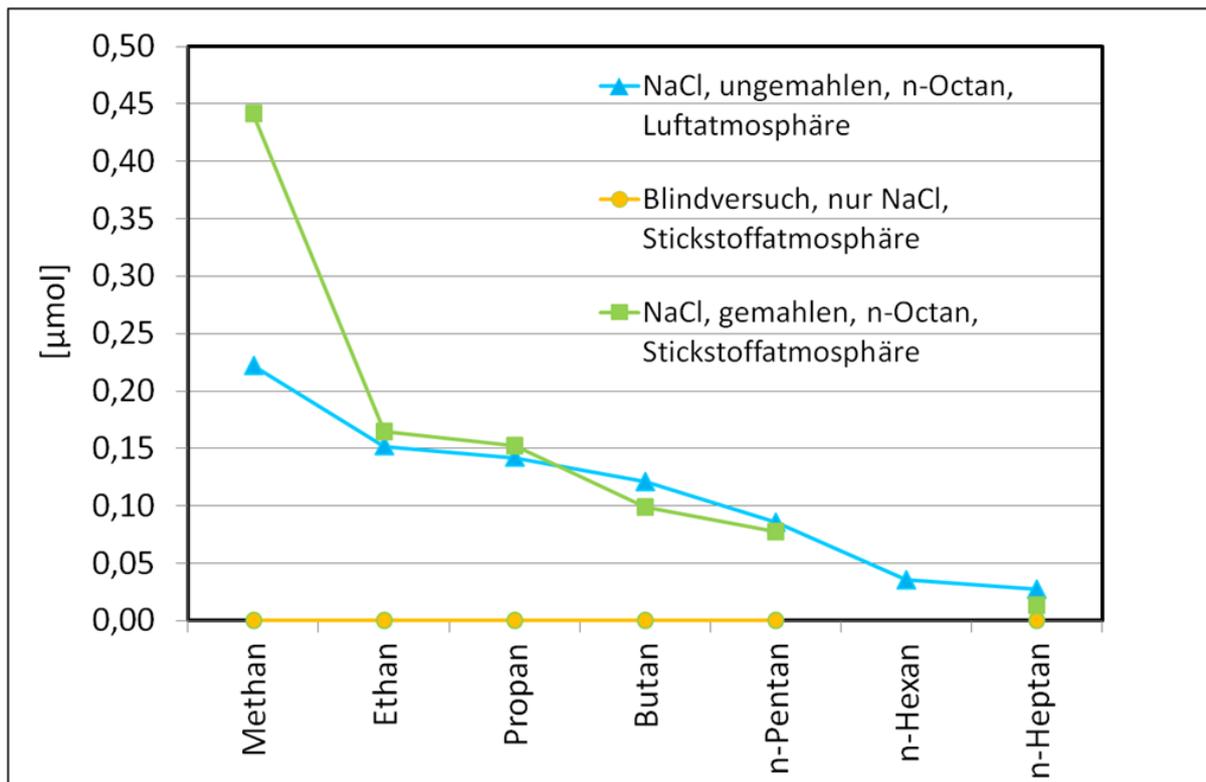


Abb. 19: Konzentration der Cracking-Produkte von n-Octan als Funktion der Kettenlänge in Anwesenheit gemahlenem und ungemahlenem NaCl mit und ohne Octan (5 µl bzw. 30,73 µmol) als Modell-Kohlenwasserstoff, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Es wird zunächst deutlich, dass in dem Blindversuch ohne Zugabe von n-Octan auch keine Cracking-Produkte gebildet wurden, im Gegensatz zu den Proben der Bohrung RB 644 (Probe RB 644H). Dies liegt einfach daran, dass das chemisch reine NaCl kein natürliches Kohlenwasserstoff-Inventar besitzt, welchen Cracking-Reaktionen oder einer Freisetzung durch Aufheizexperimente unterliegen könnte. Als zweites wird deutlich, dass in Gegenwart von gemahlenem chemisch reinem NaCl eine wesentlich größere Menge Methan gebildet wird, als in Gegenwart von ungemahlenem NaCl, wenn n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff zugefügt wird. Die Ergebnisse, die für gemahlene Salz der Bohrung RB 644 erhalten wurden, werden hiermit bestätigt. Es hat den Anschein, dass auch chemisch reines NaCl einen katalytischen Einfluss auf das Cracking von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff ausübt. Dieser Einfluss ist bei gemahlenem Material größer, als bei ungemahlenem. Leider sind die Experimente in Abb. 19 nicht ganz direkt vergleichbar, da im einen Fall eine Stickstoffatmosphäre vorlag, im anderen Fall eine Luftatmosphäre. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Wiederholbarkeit der Experimente bei nur einer Atmosphäre nicht hinreichend gut war, so dass die Ergebnisse verworfen werden mussten.

4.6 Halogenierung von Kohlenwasserstoffen

Bei einigen Aufheizversuchen in Anwesenheit von nass fein gemahlenem Salz aus der Bohrung RB 644 aus dem Salzstock Gorleben (Probe RB 644H) wurden Massenspektren von halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen gefunden, siehe Abb. 20

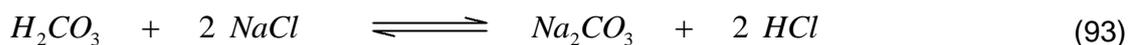


Abb. 20: Massenspektren halogener Aromaten, die bei Aufheizversuchen an Gorleben-Salz (RB 644H) mit einer BET-Oberfläche von 31,1 m²/g nachgewiesen wurden. Octan (5 µl bzw. 30,73 µmol) als Modell-Kohlenwasserstoff, Stickstoff-Atmosphäre, 75 µl Wasser, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Da diese Verbindungen nicht kalibriert waren, konnten sie nur qualitativ nachgewiesen werden, nicht aber quantifiziert. Es handelt sich in allen Fällen um das Salz mit einer großen BET-Oberfläche von 31,1 m²/g. Wie es Bildung halogener aromatischer Kohlenwasserstoffe kam, ist bisher nicht geklärt. Man kann vermuten, dass in einem ersten Reaktionsschritt bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen Kohlensäure gebildet wurde, siehe Gln. (91) und (92):



Möglicherweise wurden aber auch in einem ersten Reaktionsschritt bei der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen organische Säuren gebildet, siehe Gl. (74). Mittelstarke Säuren wie Kohlensäure oder organische Säuren setzen dann aus NaCl Salzsäure frei, siehe Gl. (93):



Salzsäure ist ihrerseits ein Reagens, was organische Moleküle halogeniert, siehe Gl. (81). In Abb. 21 sind die m/z 112-Ionenspuren von Chlorbenzol dargestellt, die bei Aufheizversuchen in Anwesenheit der nass fein gemahlene Probe RB 644H aus dem Salzstock Gorleben aufgezeichnet wurden.

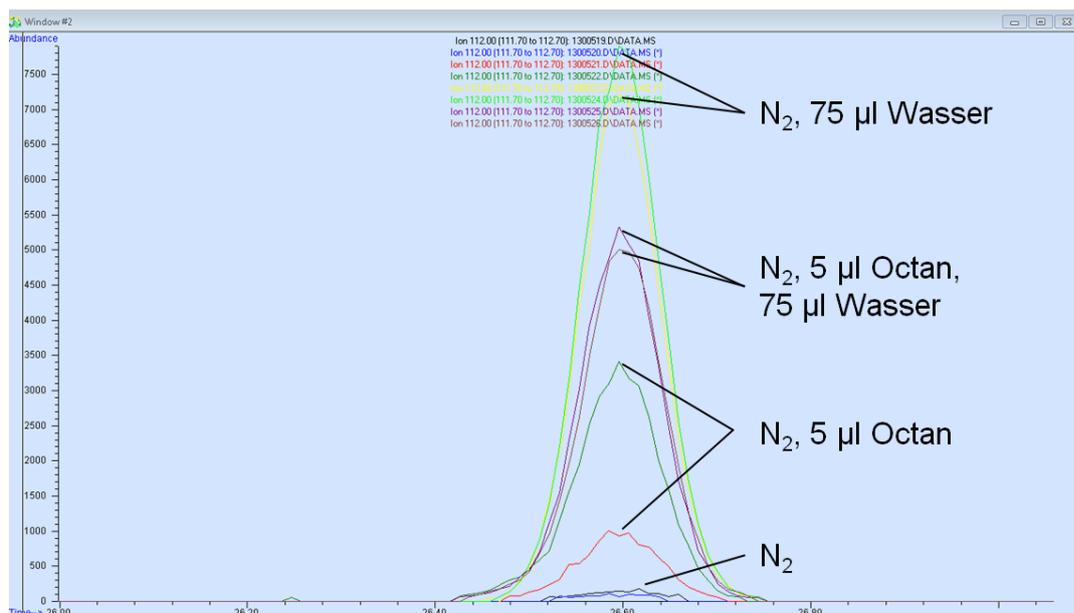


Abb. 21: m/z 112-Ionenspur hier von Chlorbenzol, die bei Aufheizversuchen an Gorleben-Salz (RB 644H) mit einer BET-Oberfläche von 31,1 m²/g nachgewiesen wurden, T = 315 °C, p = 105 bar, Reaktionsdauer 17 Tage.

Es fällt auf, dass Chlorbenzol sowohl in Anwesenheit von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff, wie auch ohne n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff (gelbe und grüne Kurve) gebildet wurde. Dies spricht dafür, dass auch das natürliche Kohlenwasserstoff-Inventar im Salzstock Gorleben unter den gewählten Reaktionsbedingungen einer Halogenierung unterliegen kann. Chlorbenzol ist, wie die meisten halogenierten Aromaten, biologisch schwer abbaubar. Es reichert sich in der Natur in Gewässersedimenten an und wird über das Trinkwasser von Mensch und Tier aufgenommen. Im tierischen Gewebe wird es in Fettgewebe und Leber angesammelt. Es wirkt lähmend, indem es das Nervengewebe angreift. Die Schädigung von Föten ist möglich. Das leicht nachweisbare Chlorbenzol wird in der Umwelttechnik als Indikatorsubstanz für die Anwesenheit der wesentlich giftigeren und schwerer nachweisbaren Dioxine verwendet. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass sich in unseren Experimenten auch hoch giftige Dioxine gebildet haben, die jedoch möglicherweise nicht nachgewiesen werden konnten.

5 Zusammenfassung

Die Reaktionsbedingungen bei der Einlagerung von hoch radioaktivem Abfall in einen Salzstock sind im Labor nicht nachstellbar. Es wurden Experimente in einem Hochdruckreaktor durchgeführt, wobei Goldkapseln als Reaktionsraum dienten. Aufgrund der mangelhaften Durchmischung in diesem System erscheint nur eine qualitative, keine quantitative Auswertung sinnvoll. Kinetische Daten, wie sie für Vorhersagen notwendig sind, können mit dem gewählten Reaktionssystem nicht erhoben werden. In unseren Experimenten konnten wir unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen nachweisen. Blindtests haben belegt, dass es sich bei diesen Ergebnissen nicht um Artefakte handelt. Die Kohlenwasserstoffe werden auch ohne Ausbildung einer Flamme zur Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert. Als ein Produkt kann daher Kohlensäure entstehen, die ihrerseits aus den Salzen des Salzstockes Salzsäure und Schwefelsäure freisetzen kann. Ein indirekter Hinweis auf die Bildung von Salzsäure ist die von uns beobachtete Halogenierung von Kohlenwasserstoffen in unseren Experimenten.

Neben der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen konnte auch die Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden. Da in der vorhandenen Analytik nicht alle möglichen Produkte einer Partialoxidation kalibriert waren, ist das Bild über die gebildeten partiell oxidierten Kohlenwasserstoffe unvollständig. Es konnten relevante Mengen einiger Ketone nachgewiesen werden.

Mit der vorhandenen Analytik wurden keine Hinweise auf das Ablaufen einer thermochemischen Sulfatreduktion gefunden. Allerdings wurden nicht alle Experimente mit einem für Schwefelverbindungen empfindlichen Detektor (SCD-Detektor, Sulfur Chemiluminescence Detector) durchgeführt, so dass der Ablauf einer thermochemischen Sulfatreduktion für viele Experimente nicht ausgeschlossen werden kann.

Das Cracken von Kohlenwasserstoffen wurde in den Experimenten beobachtet, dies betrifft sowohl das Cracken von n-Octan als Modell-Kohlenwasserstoff als auch das Cracken des natürlichen Kohlenwasserstoff-Inventars im Salz aus dem Salzstock Gorleben (Probe RB 644H). Hauptprodukte des Crackens sind kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan, was eine Volumenzunahme zur Folge hat, bzw. in geschlossenen Systemen zu einem Druckaufbau führt. Die BET-Oberfläche der Salzproben wurde durch Kugelmahlen gezielt vergrößert, dabei hat sich herausgestellt, dass mit zunehmender BET-Oberfläche wesentlich größere Mengen an Methan als Produkt gebildet wurden. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass das Salz des Salzstockes Gorleben, aber auch chemisch reines NaCl einen katalytischen Einfluss auf das Cracken von Kohlenwasserstoffen ausüben. An den Proben mit großer BET-Oberfläche wurde zudem wesentlich mehr Wasserstoff als Produkt nachgewiesen. Der Reaktionsweg, auf dem der Wasserstoff gebildet wurde, ist bisher unklar.

6 Literaturverzeichnis

ALLARA, D. R., SHAW, L. (1980) – A Compilation of Kinetic Parameters for the Thermal Degradation of n-Alkane Molecules, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9: 523-559

ATKINS, P. W. (2001) – *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim

BALTES, B. (1986) - Temperaturfeldrechnung im Nahbereich eines HAW-Endlagers, Gesellschaft für Reaktorsicherheit, Köln.

BILDSTEIN, O., WORDEN, R. H., BROSE, E. (2001) - Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction. *Chemical Geology*, 176: 173–189.

BOUNACEUR, R., WARTH, V., MARQUAIRE, P.-M., SCACCHI, G., DOMINE, F., DESSERT D., PRADIER, B., BREVART, O. (2002) - Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64, 103–122

BRÄUER, V., EICKEMEIER, R., EISENBURGER, D., GRISSEMANN, C., HESSER, J., HEUSERMANN, S., KAISER, D., NIPP, H.-K., NOWAK, T., PLISCHEKE, I., SCHNIER, H., SCHULZE, O., SÖNNKE, J. & WEBER, J. R. (2012) - Standortbeschreibung Gorleben Teil 4 – Geotechnische Erkundung des Salzstocks Gorleben, 194 S., Stuttgart

BURKLÉ-VITZTHUM, V., BOUNACEUR, R., MARQUAIRE, P.-M., MONTEL, F., FUSETTI, L (2011) - Thermal evolution of n- and iso-alkanes in oils. Part 1: Pyrolysis model for a mixture of 78 alkanes (C₁–C₃₂) including 13,206 free radical reactions. *Organic Geochemistry* 42, 439–450

CROSS, M. M., MANNING, D. A. C., CHAMPNESS, P. E., WORDEN, R. H., (1997) - Experimental determination of the kinetics and mechanisms of Thermochemical Sulphate Reduction (TSR) reactions at reservoir conditions of pressure and temperature.

In: Hendry, J. P., Carey, P. F., Parnell, J., Ruffell, A. H., Worden, R. H. (Eds.), *Geofluids II'97*, Extended abstracts. Queen's University of Belfast, Belfast, 461–464.

CROSS, M. M., MANNING D. A. C., BOTTRELL, S. H., WORDEN, R. H. (2004) - Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry* 35, 393-404

DOMINÉ, F., DESSORT, D., BRÉVART, O. (1998) - Towards a new method of geochemical kinetic modelling: implications for the stability of crude oils. *Organic Geochemistry* 28, 597-612

DOMINE, F., BOUNACEUR, R., SCACCHI, G., MARQUAIRE P.-M., DESSORT, D., PRADIER, B., BREVART O. (2002) – Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model. *Organic Geochemistry* 33, 1487–1499

DOMINE, F. 1989 - Kinetics of Hexane Pyrolysis at Very High Pressures. 1. Experimental Study. *Energy & Fuels* 3, 89-96

ENGELMANN, H. J., LOMMERZHEIM, A., LINN, M., MÜLLER-HOEPPE, N. (1993): Direkte Endlagerung ausgedienter Brennelemente (DEAB 02 E 8201)

GOLDSTEIN, T. P., AIZENSTHAT, Z. (1994) – Thermochemical Sulfate Reduction A Review. *Journal of Thermal Analysis* 42, 241-290

Hermans, I., Nguyen, T. L., Jacobs, P. A., Peeters, J. (2005) – Autoxidation of Cyclohexane: Conventional Views Challenged by Theory and Experiment. *ChemPhysChem*, 6, 637-645

Holleman, A. F., Wiberg, N. - Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin 2007

Jander, G., Jahr, K. F., Schulze, G., Simon, J. - Maßanalyse. Theorie und Praxis der Titrations mit chemischen und physikalischen Indikationen. 16. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin u. a. 2003, S. 81.

KELLER, S. - Langzeitsicherheitsanalyse für ein HAW-Endlager im Salz - Geologisches Referenzmodell für einen HAW-Endlagerstandort im Salz – BGR Bericht 2007

MACHEL, H.G., KROUSE, H.R., SASSEN, R., (1995) - Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry* 10, 373–389.

MACHEL, H. G. (2001) - Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights. *Sedimentary Geology* 140, 143 – 175

MOORE, W. J. (1986) – Physikalische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York

OLAH, G. A., MOLNAR, A. (1995) – Hydrocarbon chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York 1995, 291 - 293

ORR, W. L. (1974) - Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation - Study of the Big Horn Basin Paleozoic oils. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 50, 2295–2318.

ORR, W. L., (1977) - Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. In: Campos, R., Goni, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. Enadisma, Madrid, 571–597.

PROHL, H. (1998) - Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Zusammensetzung gasförmiger Einschlüsse in Gesteinen des Salzstocks Gorleben, Dissertation, Technische Universität Clausthal.

Rahimi, N., Karimzadeh, R. (2011) - Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General* 398, 1–17

RICE, F. O. (1931) - The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. I Saturated Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* 53, 1959

WORDEN, R. H., SMALLEY, P. C. (1996), H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi, *Chemical Geology* 133, 157-171

WORDEN, R. H., SMALLEY, P. C., CROSS, M. M., (2000) - The influences of rock fabric and mineralogy upon thermochemical sulphate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Journal of Sedimentary Research* 70, 1210–1221.