

# **Bildungsmechanismen von Chloraromaten**

von

H.H. Grotheer, H. Pokorny und R. Thanner  
Institut für Verbrennungstechnik  
DLR Stuttgart

**Förderkennzeichen: PD 96 179**

Die Arbeiten des Projektes "Wasser, Abfall, Boden" wurden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Oktober 2000

# Bildungsmechanismen von Chloraromaten

H.H. Grotheer, H. Pokorny und R. Thanner  
Institut für Verbrennungstechnik  
DLR Stuttgart

## Zusammenfassung

In diesem Vorhaben wurde versucht, mittels zweier komplementärer Ansätze Beiträge zur Modellverbesserung zu leisten: Einerseits durch Fortentwicklung der Meßtechnik und ihre Anwendung, andererseits durch Untersuchung relevanter Elementarreaktionen.

Ein erster Einsatz unserer Jet-REMPI-Meßtechnik an KLEAA zeigte etliche Defizite auf, war aber insgesamt ermutigend. Zahlreiche Verbesserungen wurden durchgeführt. Das Analysengerät hat jetzt einen sehr viel höheren Stand, die Zuverlässigkeit ist aber für technische Einsätze immer noch unzureichend.

In einem Rührreaktor wurden im Temperaturbereich 455-711 °C Arrheniusparameter für die Reaktionen von Phenoxyradikalen mit halogenierten Benzolen (als Substitute für Phenole) bestimmt. Die Daten stehen im Einklang mit der älteren Literatur, wonach die Dioxinbildung über diesen Gasphasenkanal vernachlässigbar ist. Die Arbeiten wurden dann in einem schnellen Strömungsreaktor auf Radikal-Radikalreaktionen ausgedehnt. Für Phenoxyradikale konnten die Chlorierung durch Cl-Atome und die konkurrierende Selbstreaktion zumindest quantitativ gezeigt werden.

Eine mögliche Bedeutung der Ergebnisse für die Dioxinbildung in der Gasphase kann vermutlich erst aus der Modellierung der komplexen Chemie im turbulenten Strömungsfeld abgeleitet werden. Entsprechende Hinweise aus neueren Arbeiten werden diskutiert.

Ferner kann aus den Ergebnissen dieses Vorhabens abgeleitet werden, daß eine Gasphasen-Dioxinbildung über bromierte Phenole kaum schneller verläuft als über chlorierte Phenole.

## Summary

Two approaches are attempted in this project towards model improvement, (i) development and application of sensitive measurement techniques and (ii) investigation of some selected elementary reactions. To this end, our Jet-REMPI apparatus was coupled to the KLEAA model reactor leading to quite promising results. Although a lot of improvements could be achieved, the apparatus is still lacking the reliability needed for an analytical tool under practical conditions.

Concerning kinetics, we studied the reactions of phenoxy radicals with halogenated benzenes between 728 and 984 K, benzenes being used as substitutes for phenols. The results are in disagreement to the more recent literature, yet they support an earlier study which arrives at the conclusion that gas phase dioxin formation via this route is insignificant. Using a fast flow reactor, our kinetic studies were extended to include fast radical radical reactions. Chlorination of phenoxy radicals by Cl atoms could be shown qualitatively as well as the competing selfreaction.

Potential implications of this study on gas phase dioxin formation can only be assessed when a model of the complex chemistry in the turbulent flow field is available. Potential flow effects are discussed in the light of recent publications.

In addition, it can be concluded from this study that gasphase dioxin formation via brominated phenols is hardly faster than the one via chlorinated phenols

## 1. Problemstellung: Schadstoffbildung bei hohen Temperaturen

Als wichtiger Mechanismus der Dioxinbildung wurde die sog. de novo Synthese im Forschungszentrum Karlsruhe besonders ausführlich untersucht (z. B. STIEGLITZ UND VOGG, 1987). Es handelt sich um Reaktionen an Flugaschen, die bevorzugt bei langen Reaktionszeiten (Stunden) und mäßig tiefen Temperaturen (200-400 °C) ablaufen.

Demgegenüber sind Hochtemperaturmechanismen vor allem unter dem Aspekt interessant, das Abgas durch Optimierung der Verbrennungsbedingungen zu verbessern. Tatsächlich wurde Di-

oxinbildung bei hohen Temperaturen von mehr als 500 °C und bei kurzen Reaktionszeiten von 1s oder weniger von mehreren Autoren (z.B. TAKACS et al. 1993, GULLETT et al. 1994, GHORISHI & ALTWICKER 1996) beobachtet. Gerade in jüngster Zeit wurden Belege und Erklärungen für einen solchen „Hochtemperatur“-Mechanismus erarbeitet, wie an drei Dissertationen des vergangenen Jahrs gezeigt sei:

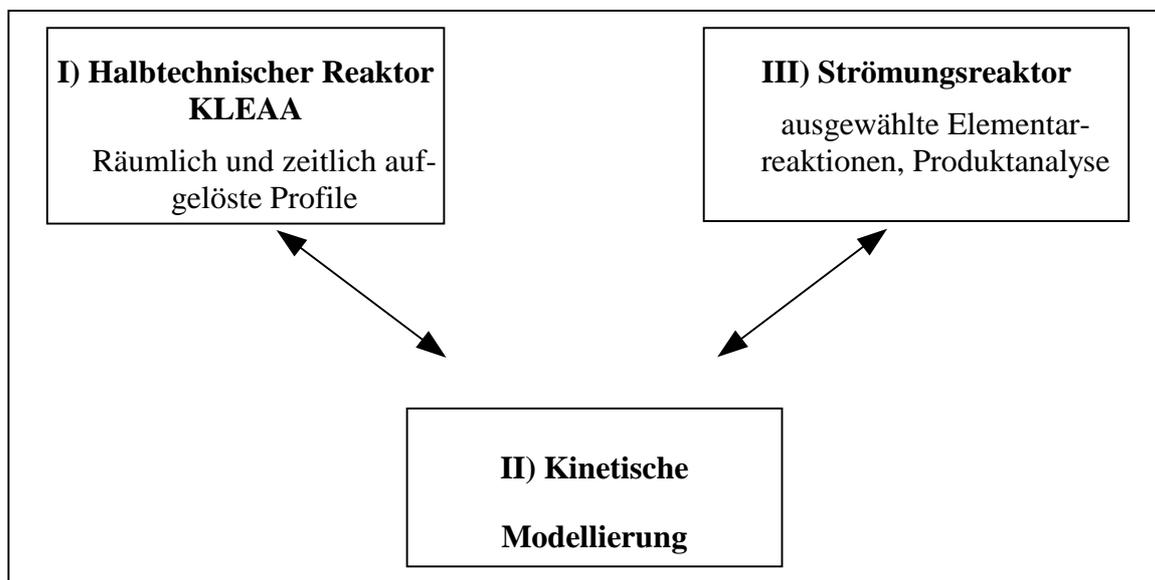
In Umea (Schweden) wurde mit Hilfe chemometrischer Methoden an einer Müllverbrennungsanlage im Labormaßstab demonstriert, daß die C-Skelettbildung der Schadstoffe überwiegend im heißen Teil der Anlage stattfindet ( $> 650\text{ °C}$ ). Dabei handelt es sich um unchlorierte oder niedrig chlorierte Homologen, die dann in den kälteren Anlagenteilen weiter chloriert werden (WIKSTRÖM 1999).

Von BUCK (BUCK 1999) wurden in Darmstadt Untersuchungen an einer turbulenten Hochdruckbrennkammer im Technikumsmaßstab durchgeführt. Bei Zugabe von Phenol zum Brennstoff konnten die rasche Bildung und der Abbau von Dioxinen und insbesondere Furanen gemessen werden. Zur Modellierung wurde der rudimentäre Mechanismus von TSANG (siehe unten) benutzt und hinsichtlich einiger Geschwindigkeitskoeffizienten angepaßt. Diese Modellierung ergab eine starke Abhängigkeit der Schadstoffbildung vom angenommenen Grad der Mischung in der turbulenten Strömung.

Schließlich zeigte PROCACCINI am MIT (PROCACCINI 1999), daß in den mageren Zonen einer Flamme, deren Brennstoff chlorhaltige Beimischungen enthält, Chloratome in signifikanten Übergleichgewichtskonzentrationen gebildet werden können und dann relativ stabil sind. Sie können mit Produkten unvollständiger Verbrennung, die aus fetten Flammenbereichen stammen, auch noch außerhalb der Nachbrennzone reagieren und somit eine Quelle chlorierter Kohlenwasserstoffe darstellen.

Die genannten Arbeiten machen deutlich, daß es Hochtemperaturmechanismen der Chlorarombildung gibt, deren chemisch-kinetische Beschreibung jedoch außerordentlich lückenhaft ist.

## 2. Dualistischer Lösungsansatz zur Verbesserung der Modellierung



**Abb.1:** Verknüpfung von Meßtechnik und Elementarkinetik

Ziel dieses Vorhabens ist es, mithilfe einer Verbesserung der chemisch-kinetischen Modellierung zum Verständnis der Chlorarombildung in thermischen Anlagen beizutragen. Generell ist die

Modellierung der Kohlenwasserstoffoxidation und -pyrolyse bei Anwesenheit von Chlor mit zahlreichen Unbekannten behaftet. Wir haben daher für die angestrebte Modellverbesserung einen dualistischen Ansatz gewählt (Abb. 1), nämlich

- einerseits ausgewählte Speziesprofile am Reaktor KLEAA zu messen und sie zu einem späteren Zeitpunkt mit Modellrechnungen zu vergleichen,
- andererseits ausgewählte Elementarreaktionen zu isolieren und direkt zu untersuchen.

Die Modellierung verknüpft diese Teilansätze, weil aus Diskrepanzen zwischen gemessenen und gerechneten Profilen Rückschlüsse auf kinetische Defizite gezogen werden können, zumindest wenn die Strömung hinreichend übersichtlich ist. Die Frage, welche Elementarschritte wesentlich zu solchen Diskrepanzen beitragen, läßt sich mittels Sensitivitätsanalyse weiter quantifizieren. Man gelangt so zu einer Auswahl relevanter Elementarschritte, deren Messung zu einer Modellverbesserung führt, insgesamt also eine iterative Vorgehensweise.

Trotz der im folgenden dargestellten Fortschritte in den Teilaspekten dieses Vorhabens wurde ihre Verknüpfung mittels Modellierung nicht erreicht, weil einerseits die gemessenen Profile und die kinetischen Daten zu unvollständig sind. Andererseits geht es in der Müllverbrennung um die Modellierung turbulenter Strömung, für die in diesem Vorhaben keinerlei know-how vorliegt. Erst jüngst wurde erkannt (BUCK 1999, PROCACCINI 1999), wie stark die Schadstoffbildung durch die Wechselwirkung zwischen chemischer Kinetik und Turbulenz beeinflußt werden kann. Es sei aber unterstrichen, daß gerade von der Modellierung wichtige Hinweise für Auslegungsoptimierung und Prozeßkontrolle thermischer Anlagen erwartet werden können.

### 3. Jet-REMPI und (erste) Anwendung am Forschungsreaktor KLEAA bzw. an TAMARA

REMPI-Massenspektrometrie (REMPI = resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisation) verknüpft die nach der Wellenlänge aufgelöste Laserionisation mit Massenspektrometrie, so daß man ein zweidimensionales Analyseverfahren erhält, das sich durch außerordentliche Empfindlichkeit und Trennschärfe auszeichnet. Seine Eignung als Monitor in der Müllverbrennung wurde früh erkannt

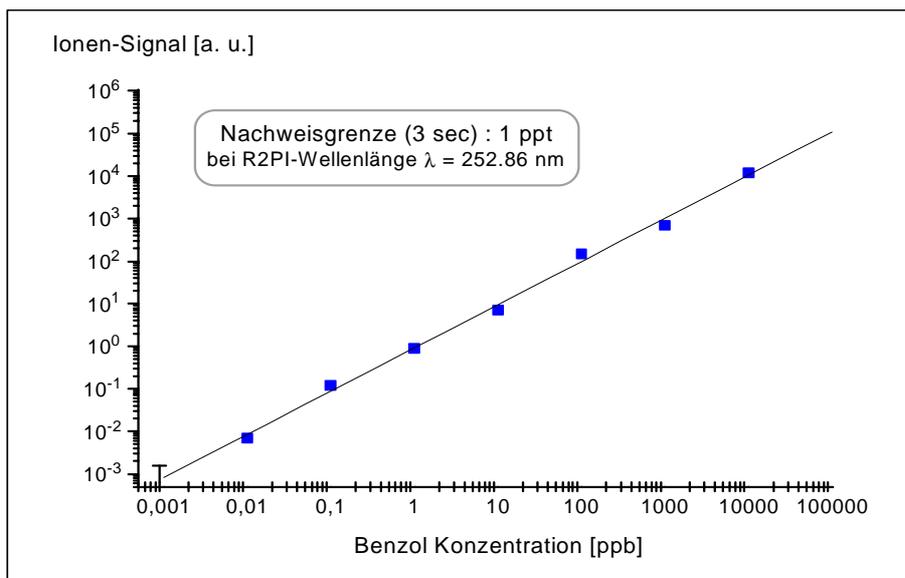
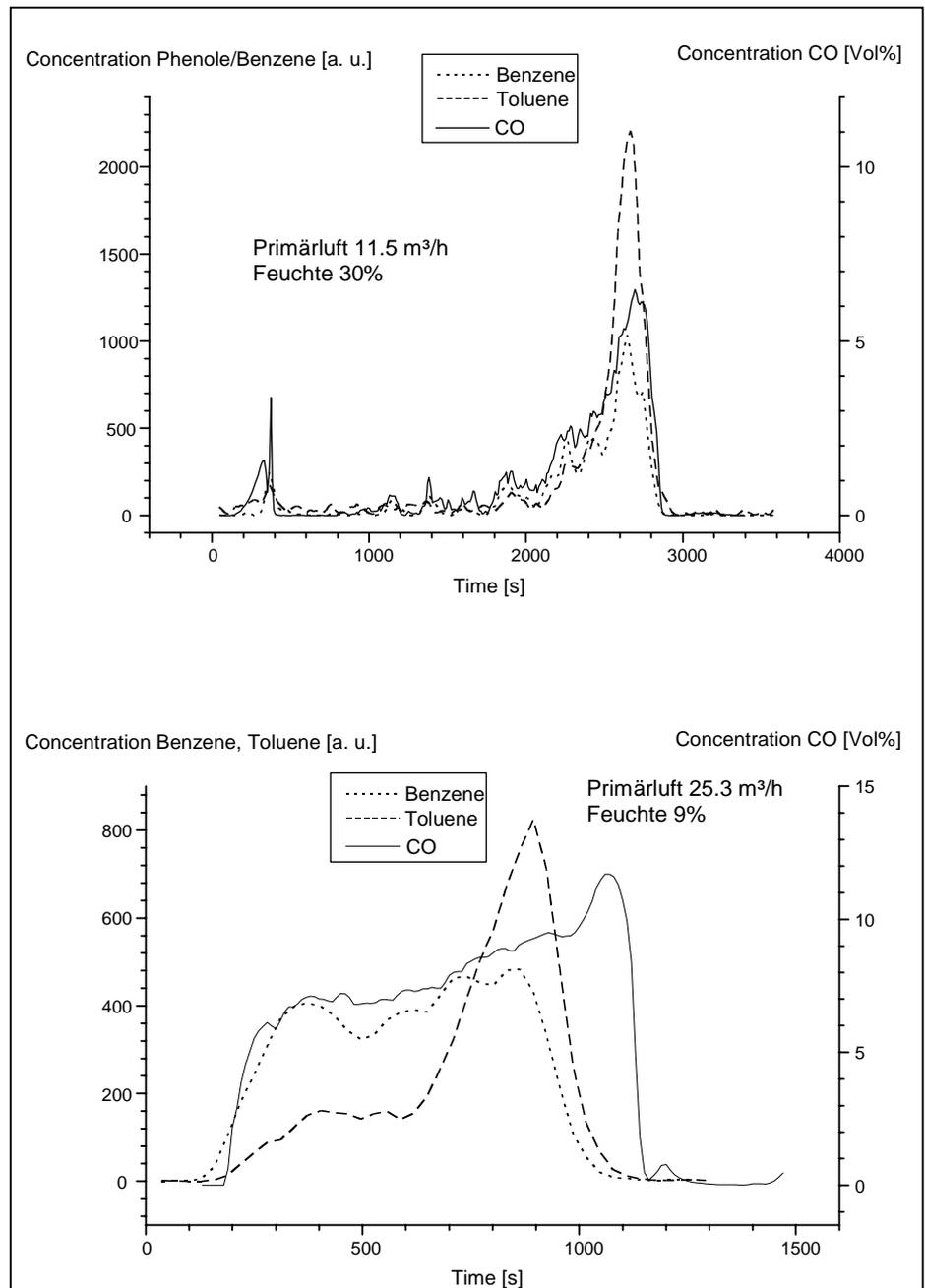


Abb. 2: Jet-REMPI-Eichkurve von Benzol

(ROHLFING 1988, WILLIAMS et al.1992), und es wurde von einigen Gruppen im In- und Ausland (TEMBREULL et al. 1985, ZIMMERMANN et al. 1996) weiter entwickelt. Der Beitrag der DLR besteht darin, das Ionisationsgebiet an den Kontinuumbereich (Jet) des Probenstrahls zu verlegen (OSER et al. 1996a). Mit dieser einfachen geometrischen Optimierung wurden signifikante Empfindlichkeitssteigerungen ohne Einbuße an Selektivität

erreicht. Als Beispiel ist in Abb. 2 unsere Eichkurve für Benzol wiedergegeben. Man erkennt einerseits den großen dynamischen Bereich (ca. 6 Dekaden). Andererseits wurde bei der kleinsten untersuchten Benzolkonzentration (10 ppt) in nur 3 s Meßzeit ein Signal gefunden, welches mehr als 10fach über dem Rauschen liegt. Die Meßgrenze (nur des Analysengeräts!) liegt also in diesem Fall bei < 1 ppt (OSER 1996b).



**Abb. 3:** Benzol-, Toluol- und CO-Profile, gemessen an KLEAA für verschiedene Betriebsbedingungen

Mit der mobilen Jet-REMPI-Anlage wurden im Sommer 1996 Messungen an der Karlsruher Modellanlage KLEAA durchgeführt. Ihr liegt die Idee zugrunde, eine zylindrische Brennstoffprobe auf dem Verbrennungsrost von der Müllaufgabe bis zum Schlackenabwurf als "mitfahrender Beobachter" zu untersuchen (SCHUMACHER 1994). Der Brennstoff war in diesen Experimenten Holz. Bei den Messungen gab es eine Reihe von Problemen. So zeigte sich, daß die Anwesenheit von Partikeln in der Jet-REMPI-Ionenquelle zu einem erheblichen Signaluntergrund führte. In Ermangelung eines geeigneten Probenfilters konnten Proben daher nur stromabwärts des KLEAA-Planfilters genommen werden. Ungenügende Thermostatisierung führte zu Desorptionseffekten an Filter und Probenleitung, Temperaturschwankungen hatten ferner einen starken Einfluß auf die Stabilität der Laser. Schließlich bestand keine Kalibriermöglichkeit für die gemessenen Proben. Insgesamt waren die Ergebnisse jedoch ermutigend, weil die hohe REMPI-Selektivität auch im praktischen Abgas bestätigt wurde. Eine Reihe von typischen Produkten unvollständiger Verbrennung wurden detektiert und als Funktion der KLEAA-Brennzeit gemessen, darunter Benzol, Toluol, Phenol, Phenylazetylen, Styrol, Benzofuran, Naphthalin, Biphenyl, Fluoren, Dibenzofuran und Anthrazen. Als Beispiel sind in Abb. 3 Benzol- und Toluolprofile dargestellt im Vergleich zu CO, welches mit der an KLEAA installierten Gasanalytik gemessen wurde. Unter den Bedingungen von Bild a sind diese Konzentrationen über die gesamte Versuchszeit hinweg praktisch proportional zueinander. Scheinbar wird also bestätigt, daß CO ein guter Indikator für das Inventar unvollständig verbrannter Produkte ist, wie in der Literatur häufig angegeben (z.B. SEEKER 1990). Demgegenüber ergibt sich in Bild b nach Erhöhung des Primärluftanteils und Verminderung der Brennstoffeuchte eine völlig andere Situation. Hier ist CO keineswegs zu Benzol oder Toluol korreliert, wie überigens schon früher von FRENKLACH (1990) aus kinetischen Überlegungen abgeleitet wurde. Aus den Bildern 3a,b ergibt sich daher:

- Für die Abgaszusammensetzung spielt Kinetik offenbar eine erhebliche Rolle, so daß hier Forschungsbedarf besteht.
- Ein einfacher CO-Monitor reicht nicht zur Charakterisierung der Produkte unvollständiger Verbrennung.

Weitere Details zu diesen Experimenten sind veröffentlicht (OSER et al. 1997).

Die hohen CO-Gehalte in Abb. 3 zeigen den zum damaligen Zeitpunkt schlechten Ausbrand von KLEAA. Als Konsequenz wurde diese Anlage inzwischen mit einem Nachbrenner ausgerüstet, was leider dazu führte, daß die Jet-REMPI-Anlage in ihrer bisherigen Form aus Platzgründen nicht mehr in diesem Labor untergebracht werden konnte.

Im Frühjahr 1998 wurde ein Demonstrationseinsatz an TAMARA durchgeführt. Abb. 4 zeigt einen Schnitt durch die Anlage. Die Probennahmestelle ist markiert; sie befand sich stromabwärts vom Tuchfilter. Typische Strömungszeiten in der auf ca. 200 °C geheizten Probennahmeleitung lagen bei einigen Sekunden. Gemessen wurden kleine Aromaten und deren Chlorsubstituierte, z. B. Toluole und Benzole. Bei Messung der Ionensignale in Abhängigkeit von der Wellenlänge wurden für diese Substanzen Spektren gefunden, die völlig konkruent zu im Labor gemessenen Reingaspektren waren. Die hohe, durch die Wellenlängenauflösung bedingte Selektivität von REMPI wurde also durch Messung im realen Rohgas nicht beeinträchtigt (OSER et al. 1998).

Auch für die Empfindlichkeit wurden sehr gute Werte gefunden, wie in Abb. 5 demonstriert. Neben der Laserleistung sind hier die Ionensignale für zwei Chlorbenzole als Funktion der Zeit aufgetragen. Chlorbenzole wurden wegen ihrer möglichen Rolle als Toxizitätsindikatoren als Testspezies ausgewählt. Sie wurden bei ihren jeweiligen Resonanzwellenlängen gemessen, d. h., in der gezeigten Aufnahme wurde die Laserwellenlänge periodisch verstellt. Aufgrund der konstanten Betriebsweise von TAMARA war eine gleichzeitige Messung der Chlorbenzole auf konventionelle Weise möglich. Hieraus konnte abgeleitet werden, daß die in Abb. 5 wiedergegebene 1,2-

Dichlorbenzolspur einer Konzentration von nur 2 ppt entspricht (THANNER ET AL. 1998). Mit der Jet-REMPI-Methode wurde also eine Empfindlichkeit erreicht, die für den on-line-Nachweis ausgewählter Chloraromaten im MVA-Rohgas sicher ausreicht.

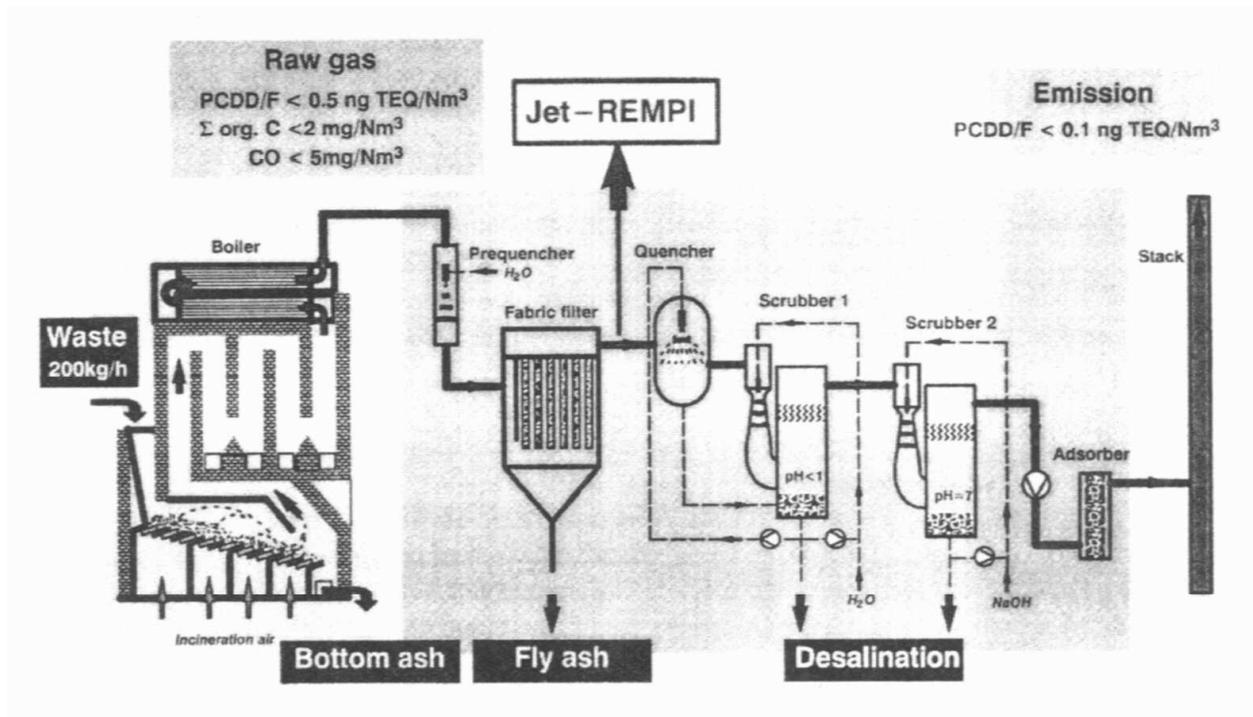


Abb. 4: TAMARA als Testfeld für Jet-REMPI

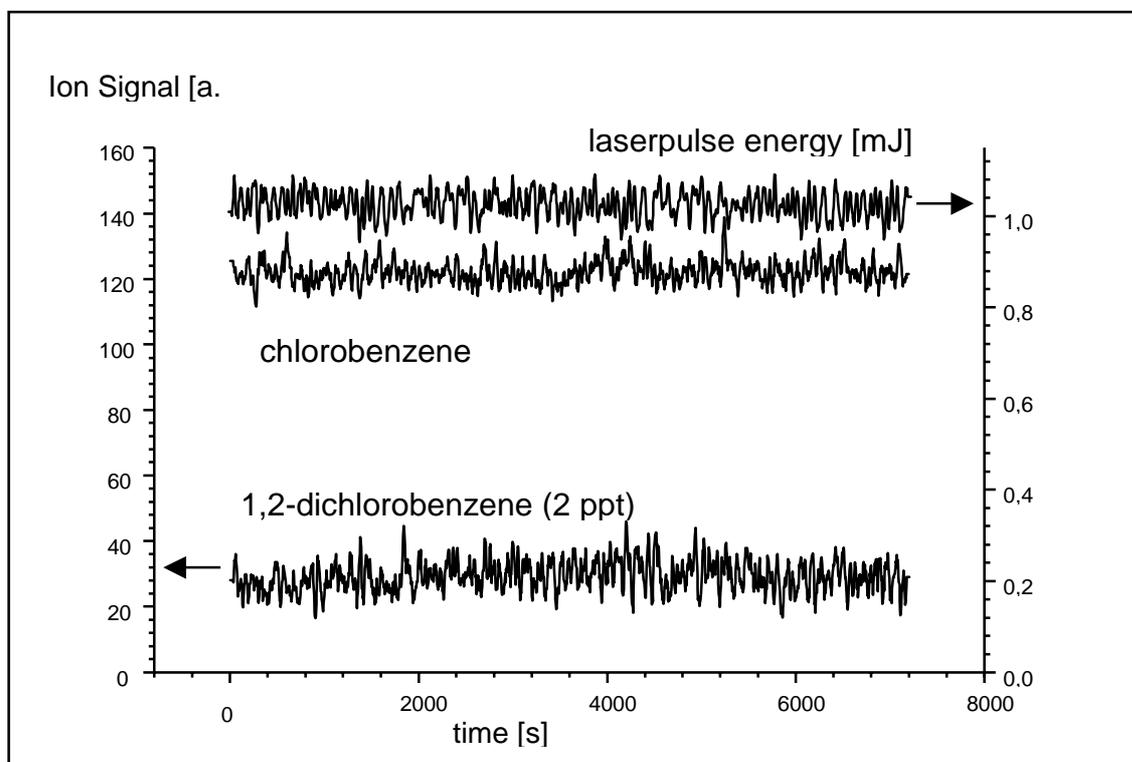


Abb. 5: Niedrig chlorierte Benzole im Rohgas von TAMARA

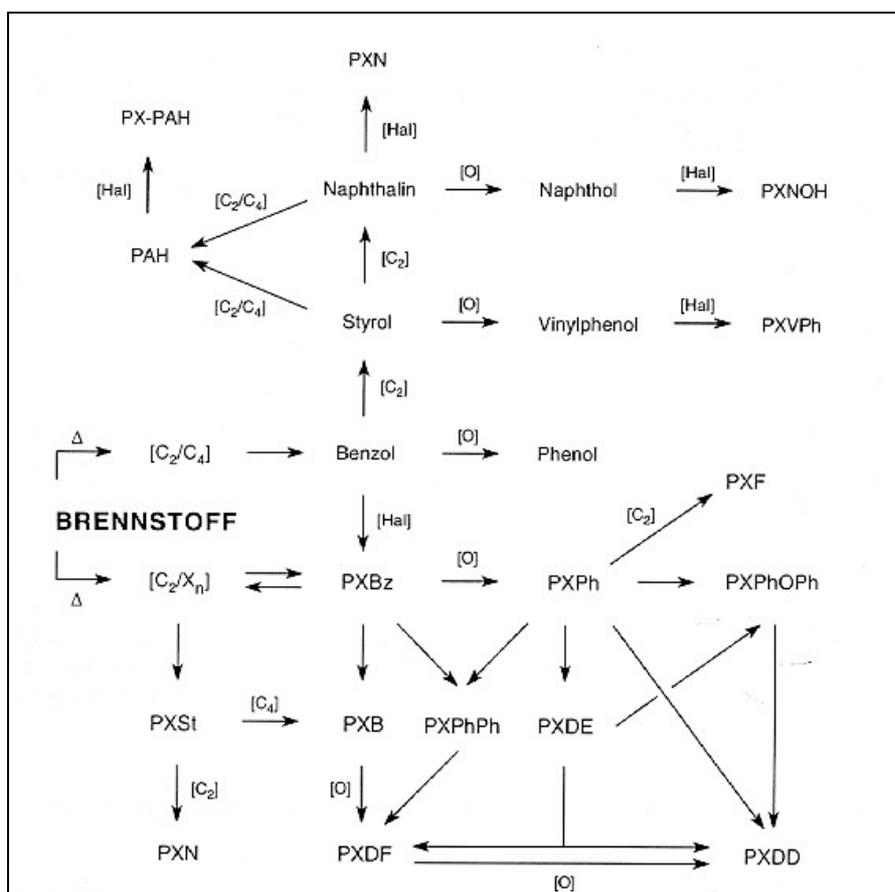
Leider muß einschränkend gesagt werden, daß die oben gezeigten sehr guten Eigenschaften der Jet-REMPI-Anlage beim Einsatz unter technischen Bedingungen nicht erreicht werden konnten. Offensichtlich war es bislang nicht möglich, bei Einfluß von Schwingungen und Temperaturfluktuationen, also typischen Randbedingungen bei der Müllverbrennung, optimale Betriebsparameter des Lasersystems einzuhalten. An diesem Problem wird derzeit noch gearbeitet.

#### 4. Beiträge zur Kinetik der Dioxinbildung in der Gasphase

Abb. 6, die dem Buch von BALLSCHMITER & BACHER, 1996, entnommen ist, zeigt das Reaktionsnetz der Bildung aromatischer Verbindungen bei Pyrolyse- und Verbrennungsprozessen. Wiedergegeben sind Endprodukte und stabile Zwischenprodukte. Im allgemeinen sind diese Verbindungen über jeweils mehrere Reaktionspfade oder auch Reaktionssequenzen verknüpft. Daher ist die Zahl der beteiligten Elementarreaktionen ungleich höher als die der in Abb. 6 wiedergegebenen Komponenten. Beim gegenwärtigen Stand des Wissens ist daher die Auswahl zu messender Elementarreaktionen recht willkürlich, und das kinetische Modell bleibt rudimentär. Man

kann jedoch in Abb. 6 erkennen, daß auf dem Weg zu chlorierten Dioxinen offenbar Chlorbenzole und Chlorphenole eine Art "Flaschenhals"-Funktion haben. Daher schien es sinnvoll, Reaktionen der beteiligten Radikale, in diesem Fall des Phenoxyradikals zu untersuchen, wobei zwei Schwerpunkte gesetzt wurden:

- 1) Phenoxy-Reaktionen mit halogenierten Benzolen,
- 2) Selbstreaktion von Phenoxy und Reaktion mit Cl bzw. Cl<sub>2</sub>.

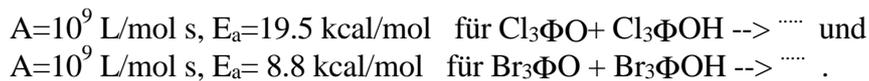


**Abb. 6:** Reaktionsnetz der Bildung von aromatischen Verbindungen. Hier wichtige Abkürzungen: PXBz, PXPh, PXPhOPh, PXDD polyhalogenierte Benzole, Phenole, Phenoxyphenole, Dibenzo-p-Dioxine.

#### 4.1 Reaktionen von Phenoxyradikalen mit halogenierten Benzolen

Bei dieser Klasse von Reaktionen handelt es sich um die Dimerisierung chlorierter monoaromati-

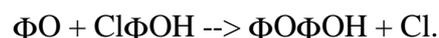
scher Verbindungen. Die Analogreaktionen von Phenoxy mit halogenierten Phenolen wurde (etwa zeitgleich mit der Antragstellung für dieses Vorhaben) als ein für die Dioxinbildung überaus wichtiger Schritt beschrieben (SIDHU et al. 1995). Dabei wurde die Gasphasen-Oxidation von 2,4,6-Trichlorphenol und 2,4,6-Tribromphenol in einem Strömungsreaktor untersucht. In beiden Fällen wurden erhebliche Mengen chlorierter und bromierter Dioxine mit einem Bildungsmaximum bei 600 °C gefunden. Bei der Modellierung mit Hilfe des TSANG-Mechanismus (siehe unten) wurde die hohe Dioxinbildung ausschließlich den Reaktionen halogener Phenoxyradikale mit halogeniertem Phenol zugeschrieben. Deren Arrheniusparameter wurden entsprechend angepaßt, um die gemessenen hohen Dioxinausbeuten wieder zu geben. Im einzelnen wurde mit Hilfe der Modellierung bestimmt



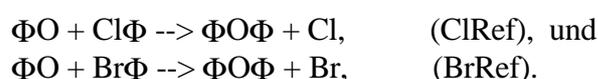
Die A-Faktoren sind dabei in Übereinstimmung zu einer früheren Abschätzung (SHAUB & TSANG 1983), wohingegen die Aktivierungsenergien deutlich verkleinert wurden. Im Kontext dieses Vorhabens ist wichtig, daß nach den Zahlen von SHAUB UND TSANG die Dioxinbildung in thermischen Anlagen über den genannten Pfad keine Rolle spielt; nach SIDHU et al. ergäbe sich dagegen ein signifikanter Beitrag, der dann offensichtlich für die Prozeßregelung von hoher Bedeutung wäre. Daher lag es nahe, die genannten Reaktionen bzw. eine geeignete Referenzreaktion gesondert zu untersuchen. Zwar gab es am DLR entsprechende Vorarbeiten zur Präparation von Phenoxyradikalen. Es zeigte sich aber ziemlich schnell, daß die Niederdruck-Strömungsreaktoren des DLR für die genannten Reaktionen ungeeignete Instrumente sind. Selbst bei Annahme der hohen Geschwindigkeitskoeffizienten von SIDHU et al. wäre nämlich die Gasphasenreaktion der Phenoxyradikale klein gegenüber der Wandreaktion. Daher sind wir in eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. R. Louw an der Universität Leiden getreten. Diese Gruppe hat umfangreiche Erfahrungen hinsichtlich der Kinetik chlorierter Aromaten und benutzt "well-stirred" Rühr-Reaktoren, mit denen auch langsamere Reaktionen untersucht werden können. Bei der Auswahl einer geeigneten Modellreaktion sind wir der Argumentation von SHAUB UND TSANG gefolgt, wonach die Reaktionen



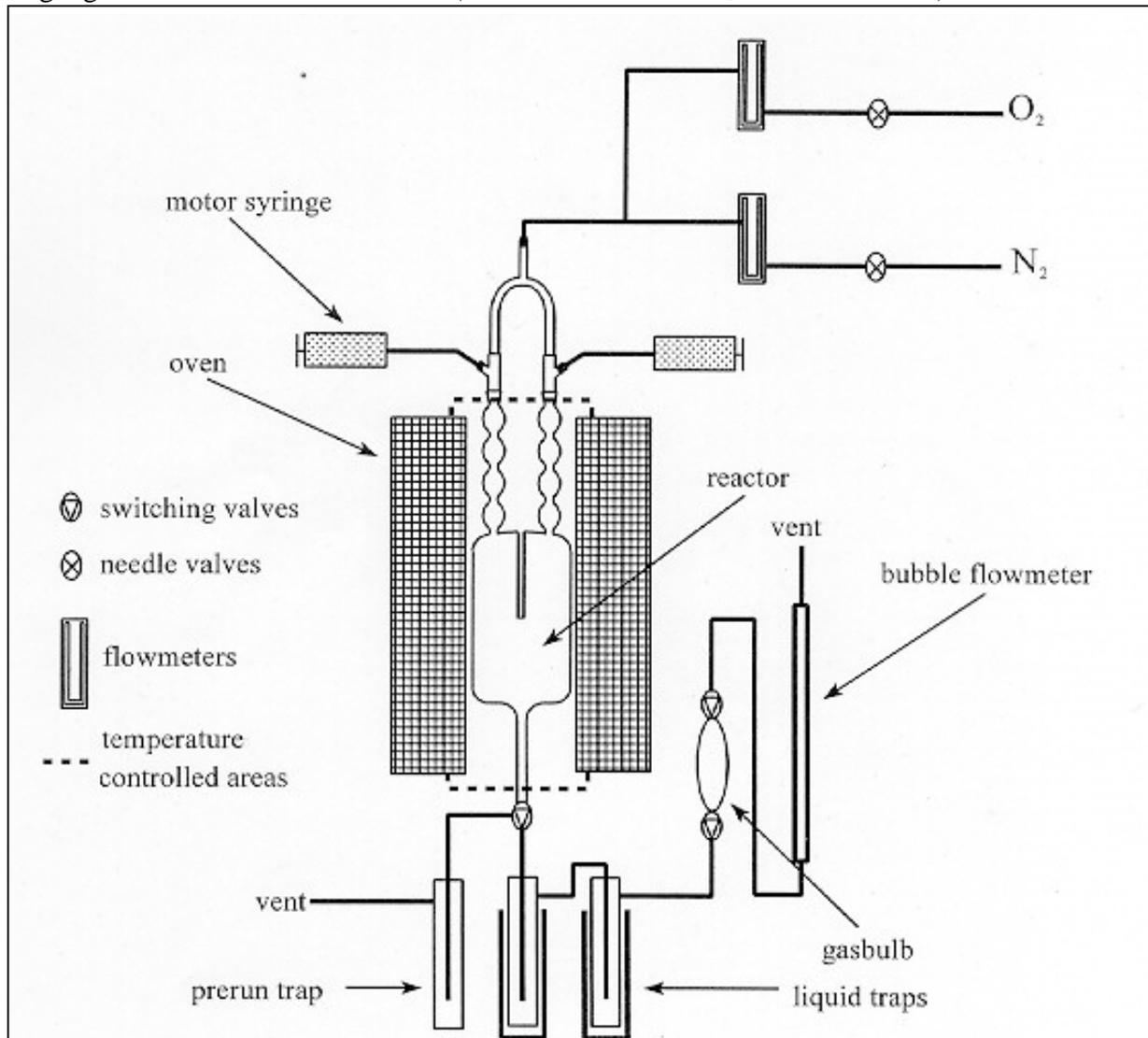
alle sehr ähnliche Geschwindigkeitskoeffizienten haben sollten. Dabei ist P ein 1 bis 5fach chloriertes Phenol und P\* ein bis zu 5fach chloriertes Phenoxyradikal. Die Begründung ist, daß die Additionsreaktion über das O-Atom am Phenoxy erfolgt und durch eine Substituierung auf Nachbarplätzen wenig beeinflußt wird. Eliminiert wird bei dieser Reaktion ein Cl-Atom am chlorierten Phenol, wiederum recht unabhängig von eventuellen weiteren Substitutionen auf Nachbarplätzen. Für die Familie der Reaktionen chlorierter Phenoxyradikale mit chloriertem Phenol wäre demnach die einfachste Referenzreaktion



Wir haben noch weiter vereinfacht und Phenol durch Benzol ersetzt, weil das phenolische OH wenig Einfluß auf die Additionsreaktion haben sollte. Der Vorteil ist in diesem Fall, daß der gebildete Ether stabiler und somit leichter meßbar ist. Für den chlorierten bzw. bromierten Fall haben wir daher die folgenden Referenzreaktionen gemessen:



Als kontinuierliche Phenoxyquelle wurde die langsame Oxidation von Phenol in einem Strömungsreaktor bei Atmosphärendruck benutzt (vgl. Abb. 7). Der Temperaturbereich war im chlorierten Fall 455-711 °C. Halogenierte Benzole wurden dem Phenol in bekannten Konzentrationen zugegeben. Zur Eliminierung der unbekanntenen Phenoxy-Konzentration wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß im betrachteten Temperaturbereich die Rekombination von Phenoxyradikalen über eine Serie von Schritten praktisch ausschließlich zu Dibenzofuran (DF) führt, wie aus früheren Leidener Arbeiten bekannt war (BORN 1992). Der Geschwindigkeitskoeffizient für den zu DF führenden Gesamtprozeß,  $k_{\text{Rek}}$ , lag vor. Somit konnte  $k_{\text{ClRef}}$  in Konkurrenz zur  $\Phi\text{O}$ -Rekombination gemessen werden. In Abwesenheit anderer DF-Quellen ergibt die Analyse unter den Bedingungen eines idealen Rührreaktors (Details in der Literatur, GROTHEER 1996):



**Abb. 7:** „well-stirred“ Rührreaktor

$$k_{\text{ClRef}} = \{k_{\text{Rek}}/[\text{DF}]_{\text{aus}}\tau\}^{1/2} [\Phi\text{O}\Phi]_{\text{aus}}/[\Phi\text{Cl}]_{\text{aus}} \quad (\text{Gl. 1}).$$

Dabei ist  $\tau$  die Residenzzeit im Reaktor (ca. 40 s),  $[\dots]_{\text{aus}}$  sind die entsprechenden Konzentrationen am Reaktorausfluß. Die Komponenten wurden über eine Versuchsdauer von 1 h in einer Kühlfalle gesammelt und ihre Konzentrationen mittels GC-Analyse bestimmt.

Bei Variation der Stöchiometrie  $\text{Cl}\Phi/\Phi\text{OH}$  über 2 Größenordnungen ergaben sich keine systematischen Änderungen im ermittelten Wert von  $k_{\text{ClRef}}$ , wodurch das angegebene Verfahren unterstützt

wird. Bei höheren Temperaturen wurde deutlich, daß die Reaktionsprodukte, DF und  $\Phi O\Phi$ , durch Folgereaktionen abgebaut wurden. Dieser Abbau wurde durch Zugabe bekannter Ether- bzw. Fu-rankonzentrationen experimentell ermittelt und entsprechend korrigiert.

Aus einem Arrheniusplot wurden Arrheniusparameter in sehr guter Übereinstimmung zu SHAUB UND TSANG bestimmt. Sie weisen klar auf eine langsame Reaktion hin.

Die Ausdehnung dieser Untersuchung auf Brombenzol lag aus systematischen Gründen nahe; sie ist auch von praktischem Interesse, weil bromierte Verbindungen z.B. beim Verbrennen von Elekt-ronikschrott eine Rolle spielen. Während bei SIDHU et al. die Reaktion  $Br_3\Phi O + Br_3\Phi OH$  im Ver-gleich zum chlorierten Analogon um Größenordnungen schneller angesetzt wird, ergab sich bereits aus unseren Vorversuchen, daß  $\Phi O + Br\Phi$ , (BrRef), kaum schneller ist als die entsprechende Re-aktion mit  $Cl\Phi$ , (ClRef).

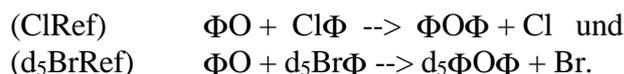
Im Gegensatz zum chlorierten Fall waren die nach Gl. 1 bestimmten Geschwindigkeitskoeffi-zienten,  $k_{BrRef}$ , hier jedoch abhängig von der jeweiligen  $Br\Phi$ -Konzentration. Die Ursache hierfür ist vermutlich, daß die von der  $\Phi O$ -Rekombination zu DF führende Reaktionssequenz durch  $HBr$ , einem Reaktionsprodukt der  $Br\Phi$ -Oxidation, katalytisch unterstützt wird, wie bereits früher in Leiden (KANTERS 1996) festgestellt wurde. Als Folge davon setzt man für große Brombenzol-konzentrationen einen zu kleinen Wert für  $k_{Rek}$  in Gl. 1 ein, so daß zu kleine Werte für  $k_{BrRef}$  resul-tieren. Diese Abhängigkeit wurde auch experimentell gefunden.

Ein Ausweg aus dem beschriebenen kinetischen Problem ist es, die Störung klein zu machen und den asymptotischen Grenzfall für  $[Br\Phi] \rightarrow 0$  zu messen. Offensichtlich sind dann auch die Pro-duktsignale  $[\Phi O\Phi]_{aus}$  sehr klein, so daß diese Methode nicht sonderlich genau ist (Details in der Literatur, GROTHEER 1998).

Reaktion	A [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	E <sub>a</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	k (600°C) [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	
$\Phi O + \Phi Cl$	4.8E8	24.5	360	diese Arbeit
	1E9	26	293	Schaub + Tsang (1983)
	1E9	19.5	12600	Sidhu et al. (1995)
$\Phi O + \Phi Br$	1.4E8	21.4	660	diese Arbeit
	1E9	26	293	Schaub + Tsang (1983)
	1E9	8.8	6.15E6	Sidhu et al. (1995)

**Tabelle 1:** Vergleich unserer Ergebnisse mit der Literatur

Als alternativen Ansatz haben wir daher gewählt, (BrRef) nicht in Konkurrenz zur Phenoxy-rekombination, sondern vielmehr in Konkurrenz zu (ClRef) zu messen. Da dann jedoch in beiden Fällen  $\Phi O\Phi$  gebildet wird, mußte eine der beiden Reaktionen markiert werden, was durch voll-ständig deuteriertes Brombenzol erreicht wurde. Somit ergab sich das Gleichungspaar:



Für den idealen Rührreaktor erhält man in diesem Fall:

$$k_{BrRef}/k_{ClRef} = \{d_5\text{-}\Phi O\Phi/\Phi O\Phi\}_{aus} * \{\Phi Cl/d_5\text{-}\Phi Br\}_{aus} \quad \text{(Gl. 2).}$$

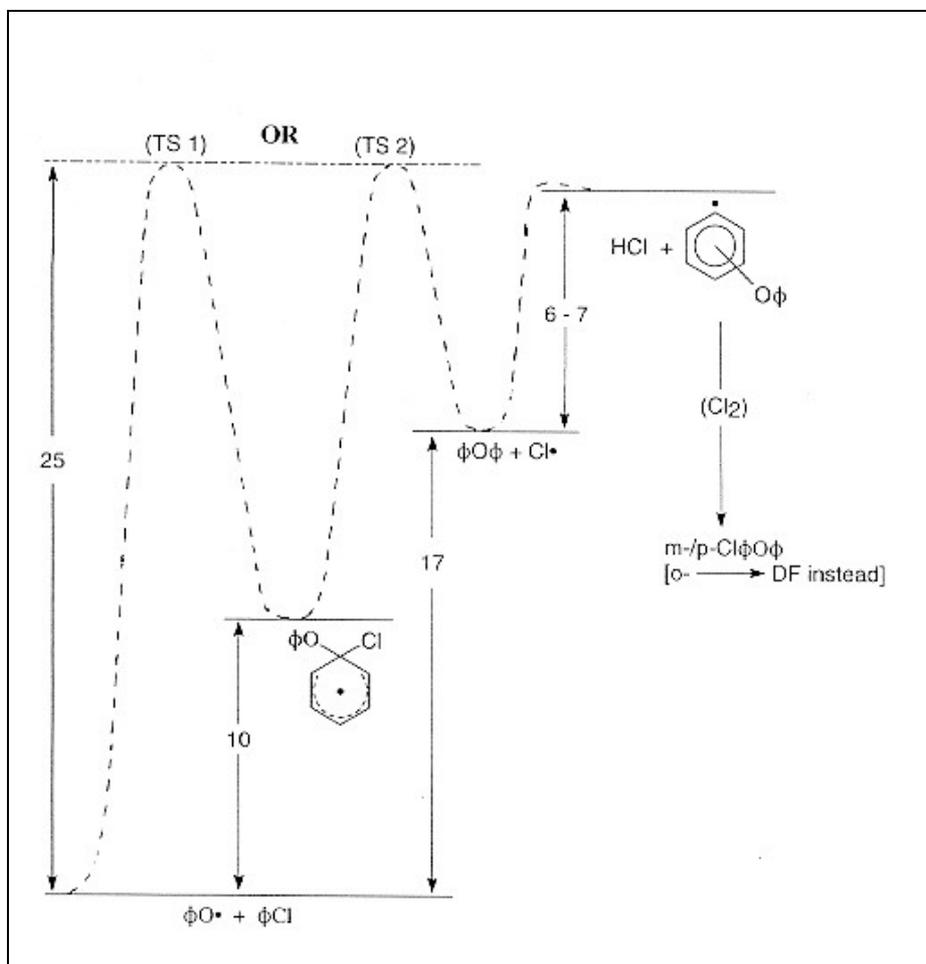
Dementsprechend wurden Mischungen aus  $\Phi OH/\Phi Cl/d_5FBr$  vorgegeben. Für die analytische Trennung der beiden Produktether wurde GC/MS benutzt. In einem weiten Bereich der Stöchio-

metrie  $\Phi\text{Cl}/d_5\Phi\text{Br}$  konnte die aus Gl. 2 folgende inverse Proportionalität von  $\{d_5\text{-}\Phi\text{O}\Phi/\Phi\text{O}\Phi\}_{\text{aus}}$  und  $\{\Phi\text{Cl}/d_5\text{-}\Phi\text{Br}\}_{\text{aus}}$  gezeigt werden. Bei höheren Temperaturen wird die Auswertung durch H/D-Austauschvorgänge erschwert. Die entsprechenden Korrekturen sind in der Literatur beschrieben (GROTHER 1998). Die so ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten stimmen gut mit Werten der asymptotischen Methode überein, was als Indiz für die Abwesenheit von Isotopieeffekten gewertet werden kann. Zur Bestimmung der Arrheniusparameter wurde hier in einem Temperaturbereich von 805 - 953 K gemessen.

Wir sehen die gemessenen kinetischen Daten als typisch für die Klasse halogenierter Phenoxyradikale mit halogenierten Phenolen an. In Tabelle 1 sind die Daten verglichen mit den Angaben von SHAUB & TSANG 1983 und SIDHU et al. 1995. Vorläufige, auf der Basis derzeitigen Wissens für beide Reaktionen konstruierte Energiediagramme finden sich in Abb. 8 und 9 (Details vgl. GROTHEER 1998). Die im Vergleich zu Cl-C geringere Energie der Br-C-Bindung führt dazu, daß im bromierten Fall die Reaktion nur wenig endotherm ist (ca. 2 kcal/mol). In beiden Fällen haben jedoch die zunächst gebildeten Addukte eine sehr ähnliche Enthalpie im Vergleich zu derjenigen der Ausgangsstoffe. Daher ist nicht erstaunlich, daß beide Reaktionen recht ähnliche Arrheniusparameter haben.

Die Diskrepanz zu SIDHU et al. erklären wir wie folgt: Der Mechanismus von SHAUB & TSANG mit seinen nur 13 Einzelschritten ist rudimentär, weil er beispielsweise Radikal-Radikal-Reaktionen, darunter die Selbstreaktionen von Phenoxyradikalen, vernachlässigt. Diese Näherung ist bei den von Sidhu et al. gewählten hohen Phenolkonzentrationen wohl nicht zulässig, mit anderen Worten: Es ist riskant, das Experiment von SIDHU et al. allein auf der Basis des Mechanismus von SHAUB & TANG auszuwerten. Wir deuten demgegenüber die von SIDHU et al. gemessenen hohen Dioxinausbeuten als Produkte der Phenoxyselfreaktionen (vgl. BORN 1992), und nicht, wie von Sidhu et al. angenommen, als Produkte der Reaktionen von Phenoxy und Phenol.

Im Vergleich zu Konzentrationen des Laborexperiments von SIDHU et al. ergeben sich aus der



**Abb. 8:** Energiediagramm für  $\Phi\text{O} + \Phi\text{Cl}$

Literatur deutlich geringere Phenol- und damit Phenoxykonzentrationen für die Müllverbrennung, sofern man homogene Mischungen annimmt. In diesem Fall wirkt sich das genannte Defizit im Modell von SHAUB & TSANG, nämlich die Vernachlässigung der Selbstreaktionen von Aromatenradikalen, nicht aus. Für die

Dimerisierung kommen in diesem Fall nur Reaktionen vom Typ Phenoxy plus Phenol in Frage, die jedoch langsam sind, wie ja auch die Übereinstimmung unserer Messungen mit den Daten von SHAUB und TSANG gezeigt hat.

Daraus folgerten diese Autoren, daß die Dimerisierung chlorierter Monoaromaten in der Müllverbrennung nicht zu signifikanter Dioxinbildung führt.

Bei unvollständiger Mischung kann jedoch eine völlig andere Situation vorliegen: In lokalen, fetten Bereichen (Strähnenbildung) können beispielsweise die Aromatenkonzentrationen deutlich erhöht sein (vgl. PROCACCINI 1999), so daß

dann u. a. die Phenoxyselfreaktion nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Die obigen Überlegungen betreffen einen möglichen Precursor-Mechanismus in der Gasphase. Unabhängig davon sind weitere Precursor-Mechanismen an Oberflächen von Flugstäuben denkbar.

#### 4.2 Reaktionen von Phenoxy mit Cl/Cl<sub>2</sub> und Selbstreaktion

Aus dem oben Gesagten ergab sich unmittelbar die Motivation für eine direkte Untersuchung der Phenoxyselfreaktionen sowie der Chlor-Reaktionen, die an der Phenoxyerzeugung beteiligt sind. Zur Auflösung dieser schnellen Reaktionen haben wir einen Niederdruckströmungsreaktor benutzt, wie er schematisch in Abb. 10 dargestellt ist. Im Reaktorrohr aus Quarz, Länge 500 mm, Durchmesser 22 mm) befindet sich eine bewegliche Zumischsonde. Beide werden vom Trägergas, Helium, durchströmt. Typische Strömungsgeschwindigkeiten stromabwärts der Sonde sind um 20 m/s bei Arbeitsdrücken um 1 mb. Aufgrund der sehr guten lateralen Diffusion ist die plug-flow-Näherung gut erfüllt. An den Eingängen der Sonde bzw. des Strömungsrohrs können Atome oder Radikale erzeugt oder ein stabiler Reaktand zugemischt werden. Unter Berücksichtigung der Mischung ergibt sich die Reaktionszeit aus Strömungsgeschwindigkeit und Sondenposition; typische Zeiten für die hier beschriebenen Experimente waren im Bereich von 10 bis 20 ms.

Die Anordnung ist bis ca. 1200 K heizbar, was für diese Experimente jedoch nicht ausgenutzt

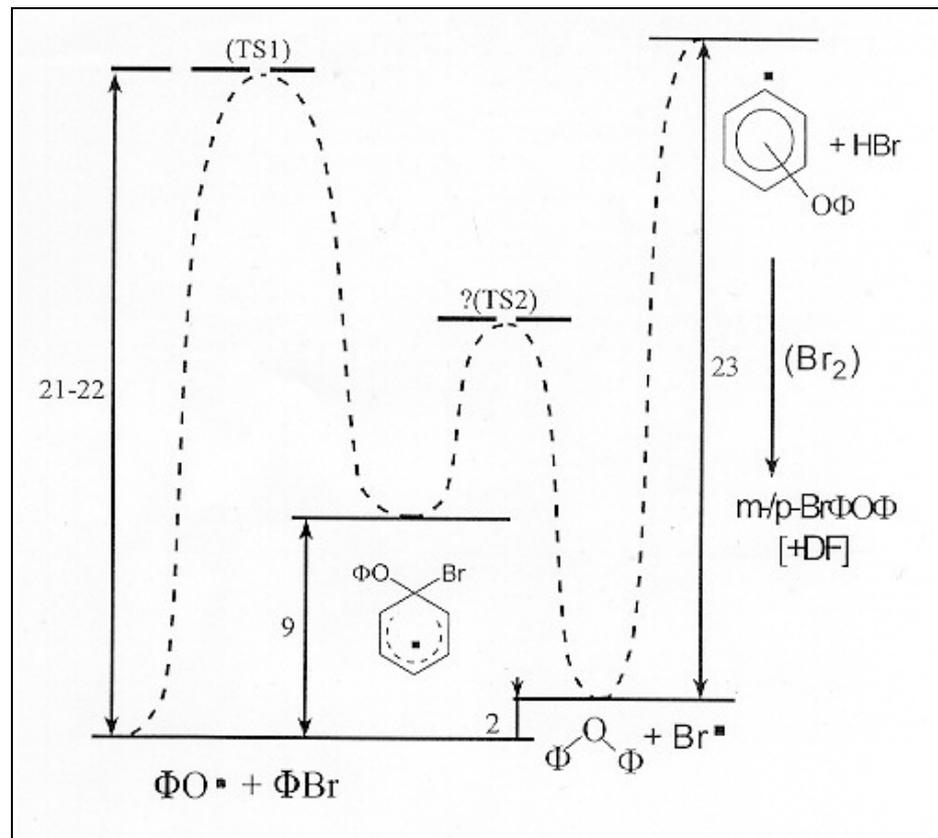
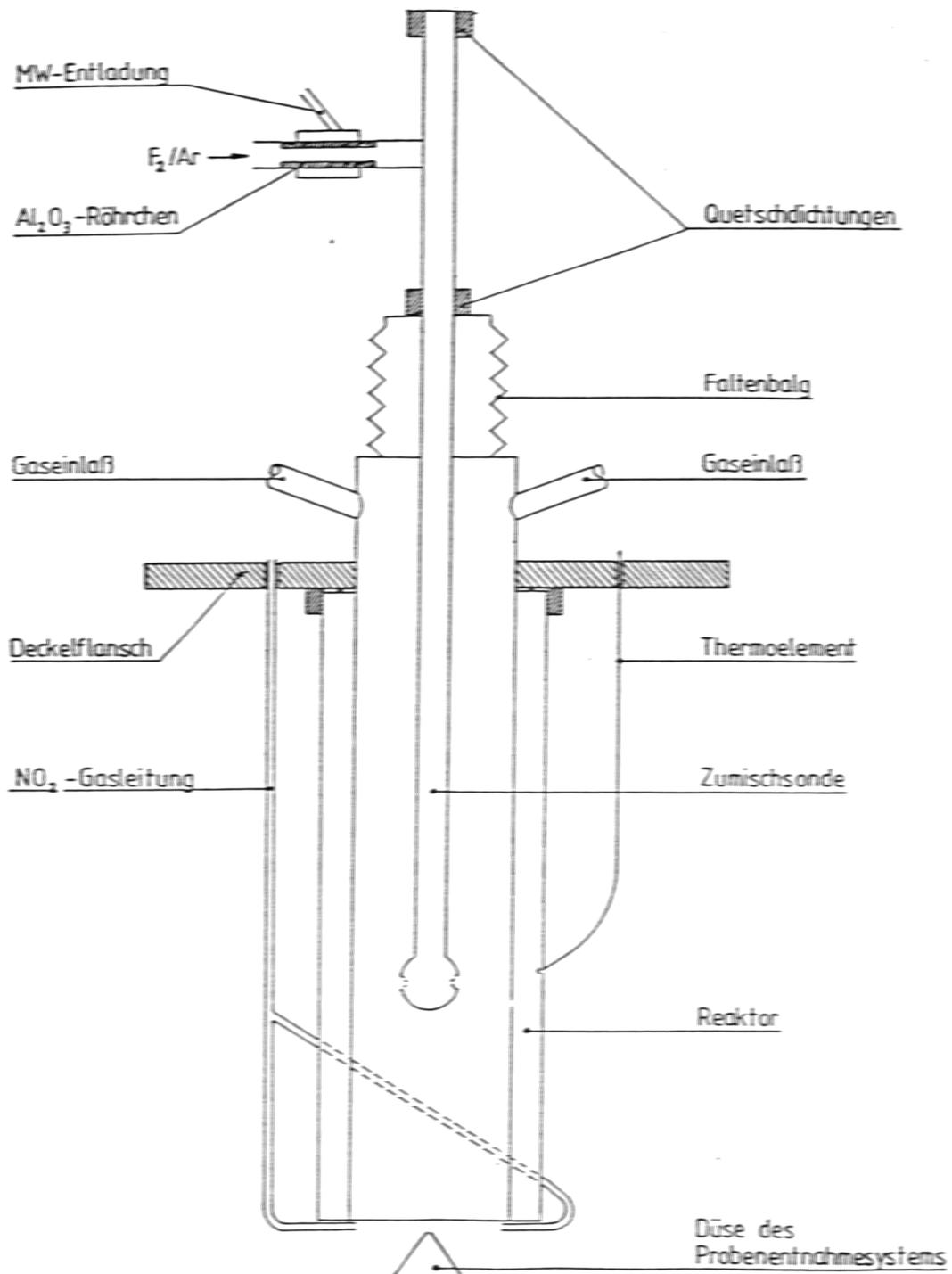


Abb. 9: Energiediagramm für  $\Phi\text{O} + \Phi\text{Br}$

wurde. Geheizt wurde lediglich auf 57 °C, wobei Ziel war, eine Phenolkondensation auszuschließen. Der in Abb.: 10 gezeigte NO<sub>2</sub>-Einlaß am Reaktorende diente einer möglichen Radikalquenchung. Er wurde in dieser Arbeit nicht benutzt.

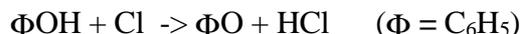


**Abb.:** 10 Niederdruck-Strömungsreaktor

Der Reaktor ist über eine kollisionsarme Anordnung aus Düse und Skimmer (vgl. z. B. GROTHEER 1988) an ein Massenspektrometer gekoppelt, so daß auch Atome oder Radikale gemessen werden

können. Die Elektronenstoßquelle des Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometers wird bei höchstens 20 eV betrieben, um Fragmentation zu minimieren.

Als Phenoxy-Radikalquelle wurde die Reaktion

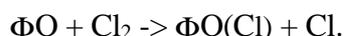


benutzt, von der bekannt ist, daß keine weiteren Produktkanäle bestehen (BUTH 1994). Dazu haben wir Phenol aus einem geheizten Vorratsfläschchen über einen kalibrierten Strömungsmesser in die bewegliche Zumischsonde verdampft. Da durch Heizen der Zuleitungen eine Kondensation ausgeschlossen wurde, ist diese Methode sehr genau. Ihr Nachteil ist, daß die Phenolströmung nur über die Temperatur kontrolliert wird und sich folglich nur langsam ändern läßt. Ein einfaches An- bzw. Abschalten des Reaktand-Stroms ist beispielsweise nicht realisierbar. Chloratome wurden durch Mikrowellenentladung in einer 5%igen Mischung von Chlor in Helium im Seitenarm des Reaktors erzeugt.

In Abb. 11a-d sind vier typische Beispiele aus einer größeren Meßserie gezeigt: In Abb. 11a erkennt man zunächst das Trägergassignal (He, 4 amu) und das Wassersignal; sie ändern sich während der gesamten Messung nicht. Die Signale bei 65 und vor allem bei 66 amu sitzen auf einem vergleichsweise hohen Untergrund auf. Sie ergeben sich durch Fragmentierung (- HCO und vor allem - CO) von Phenolionen. Phenol kann innerhalb des gewählten Maßstabs nicht dargestellt werden, jedoch ist der <sup>13</sup>C-Peak des Phenols bei 95 amu mit seinem natürlichen Anteil von 6,67% gut sichtbar. Bei 70, 72 und 74 amu sieht man schließlich die bekannte Isotopenverteilung von Cl<sub>2</sub>. Die Konzentrationen im gezeigten Beispiel sind  $[\Phi\text{OH}]_0 = 5.6 \text{ E}13 \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{Cl}_2]_0 = 2.1 \text{ E}12 \text{ cm}^{-3}$  bei einer Residenzzeit von 16 ms.

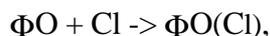
Bei Einschalten der Mikrowelle sinken die Cl<sub>2</sub>-Signale auf ca. ¼, gebildetes Cl reagiert in weniger als 0.1 ms restlos ab, kann also nicht beobachtet werden. Man erkennt dagegen die leichte Abnahme von Phenol (95), das in deutlichem Überschuß vorliegt, sowie die ausgeprägte Zunahme von HCl (36, 38 amu). Masse 93, Phenoxy, war in Abb. a frei und zeigt in Abb. b ein Radikalsignal; entsprechend ist das Radikalfragment (- CO) bei 65 amu angestiegen. Außerdem sind neue Produkte entstanden: Ein Phenoxy-Dimer bei 186 amu sowie Chlorphenol bei den Massen 128, 130 sowie dessen (- CO)-Fragmente bei 100 bzw. 102 amu. Nach PLATZ et al. (1998) handelt es sich bei dem Dimer um 4-Phenoxy-Phenol.

In der Literatur (BUTH 1994, BERHO 1998, TAO 1998) wird angenommen, daß dieses Chlorphenol das Produkt von Phenoxyradikalen mit molekularem Chlor ist:



Die Reaktion ist sehr langsam mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten bei Raumtemperatur von  $1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $= 6 \cdot 10^6 \text{ LMol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), vgl. BERHO 1997.

Bei unseren sehr geringen Cl<sub>2</sub>-Konzentrationen sind die hohen Chlorphenolausbeuten aber nicht mit einer derart langsamen Reaktion kompatibel. Zur Klärung des Problems haben wir daher der Strömung zusätzliches molekulares Chlor in Konzentrationen  $> 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  zugemischt. Die gefundenen sehr geringen Chlorphenolzunahmen sind im Einklang mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten von BERHO et al. Dann muß aber das in Abb. 11b gezeigte Chlorphenol einen anderen Ursprung haben. Als Quelle vermuten wir die Reaktion



welche vermutlich auch unter unseren Bedingungen nicht weit von ihrer Hochdruckgrenze entfernt ist.

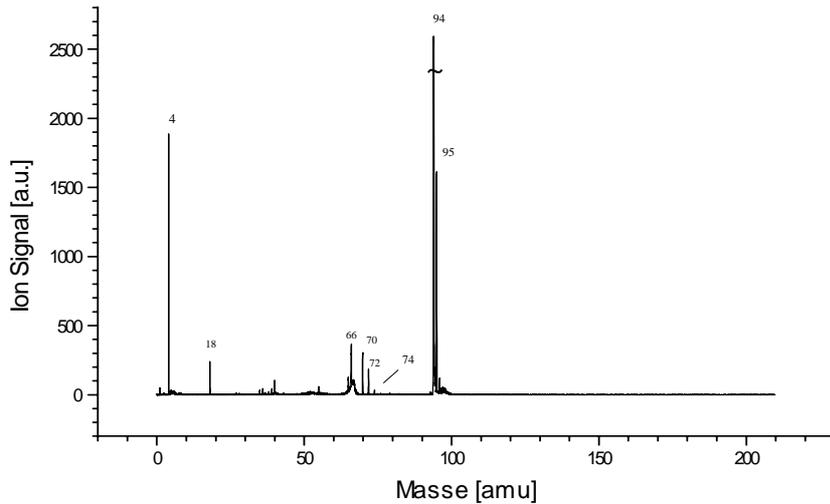


Abb. 11a: Cl<sub>2</sub>-Phenol-System, Cl<sub>2</sub>-Konz.: 2E12 [1/cm<sup>3</sup>]

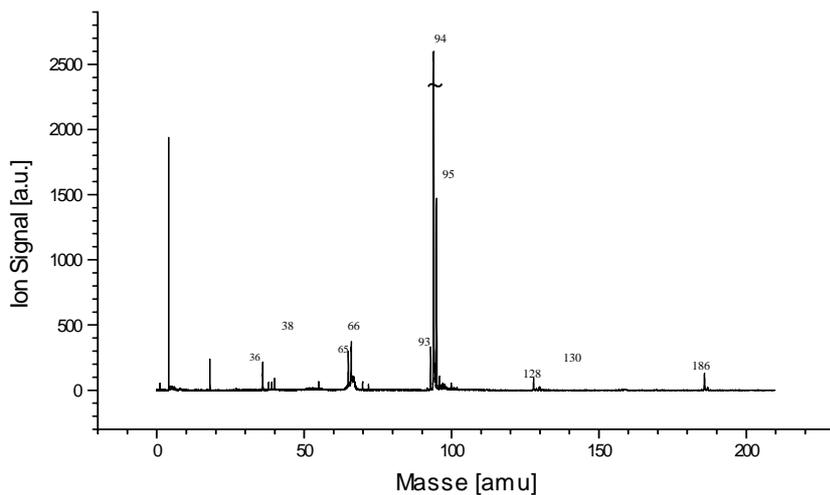


Abb. 11b: Cl<sub>2</sub>-Phenol-System, wie 11a, Mikrowelle an

Demnach würden zunächst Phenol und Phenoxy um die Cl-Atome konkurrieren. In Abb. 11c und d ist ein solches Verhalten zu erkennen:

Bei Erhöhung des Chlorangebots um einen Faktor 4 (im Vergleich zu Bild b) nehmen die Phenoxyradikale zwar zu, jedoch nicht in diesem Ausmaß; offenbar weil sie zu Chlorphenol weiter reagiert werden, welches die erwartete hohe Zunahme zeigt. Demgegenüber nehmen die Dimer-Signale nur um einen Faktor 2 zu. Bei weiterer Erhöhung der Chlorkonzentration (Faktor 3, Abb. d) findet man entsprechend erhöhte Chlorphenolausbeuten, jedoch eine deutliche Verminderung des Dimers, obschon die Radikalsignale etwa gleich geblieben sind. Offenbar ist das eine Folge der Konkurrenz zwischen den Reaktionen



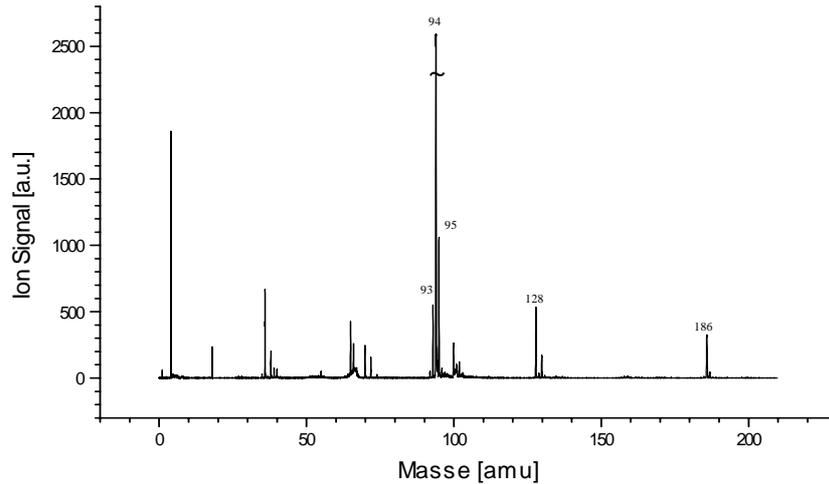


Abb. 11c: Cl<sub>2</sub>-Phenol-System, wie 11b, Cl<sub>2</sub>-Konz.: 8E12 [1/cm<sup>3</sup>]

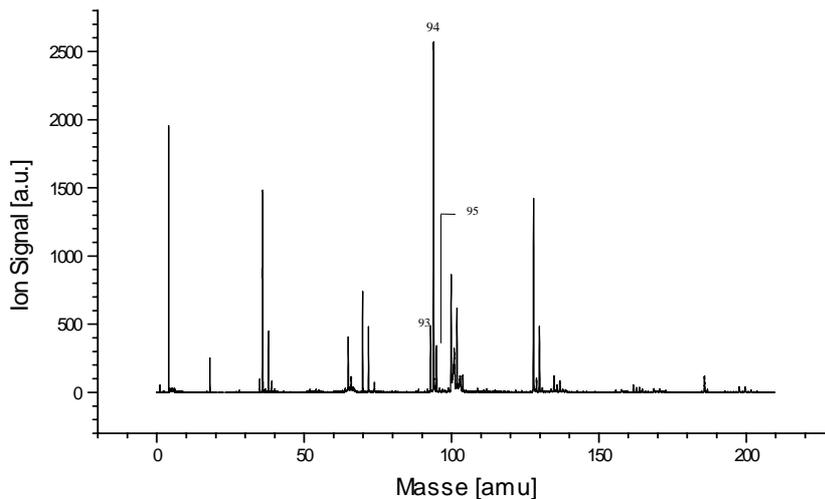
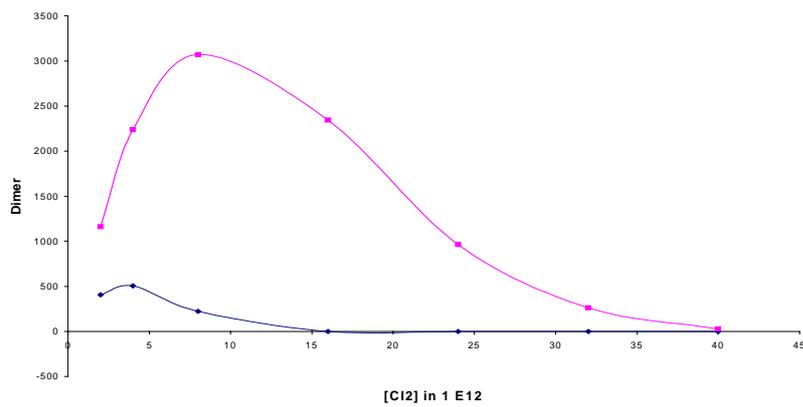
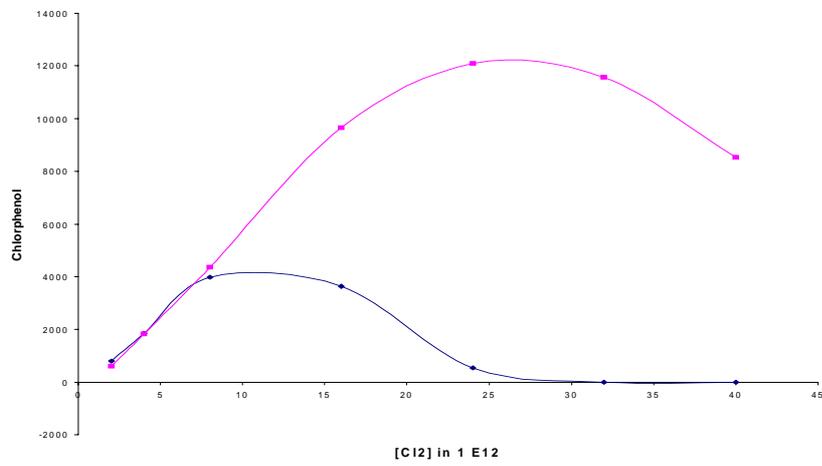
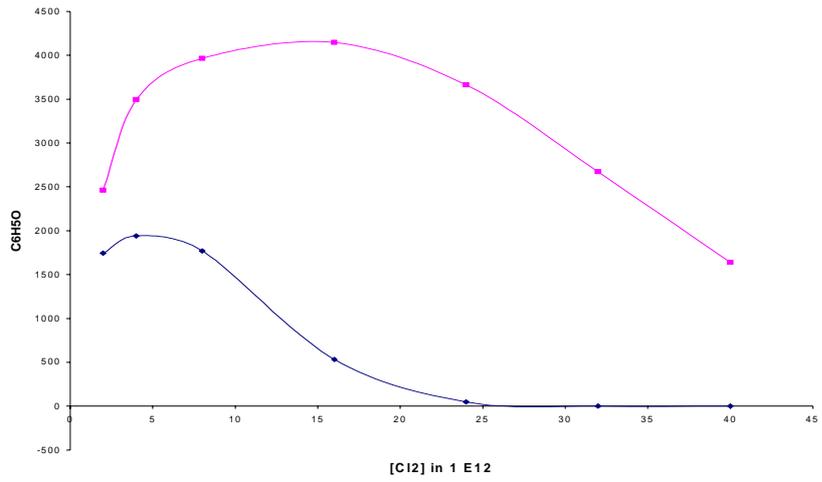


Abb. 11d: Cl<sub>2</sub>-Phenol-System, wie 11b, Cl<sub>2</sub>-Konz.: 24E12 [1/cm<sup>3</sup>]

Außerdem erkennt man in Bild d zahlreiche neue Produktpeaks, d. h., das chemische System ist erheblich größer geworden.

Dieser Sachverhalt ist zusammenfassend in Abb. 12 dargestellt. Man erkennt, wie sich das Verhältnis der Reaktionsprodukte Dimer und Chlorphenol in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration verschiebt. Außerdem wird Chlorphenol bei hohen Chlorkonzentrationen seinerseits abgebaut. Entsprechende, hohe Geschwindigkeitskoeffizienten wurden von PLATZ et al. (1998) gemessen. Schließlich wird der Einfluß der Stöchiometrie von Phenol und Chlor aus Abb. 12 deutlich: Der zunächst lineare Verlauf zwischen primären Produkten und Chlorkonzentration knickt bei einer geringeren Phenolkonzentration eher ab.



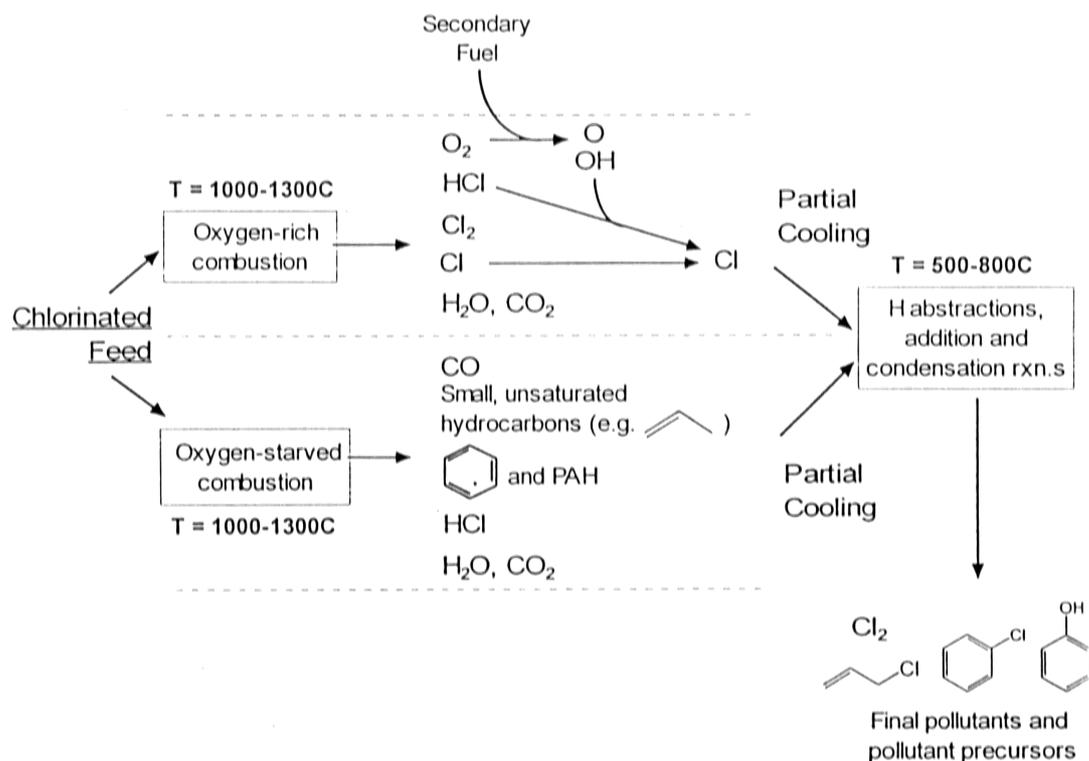
**Abb. 12:** Radikal-, Chlorphenol- und Dimerkonzentrationen in Abhängigkeit der Cl<sub>2</sub>-Konzentration für zwei unterschiedliche Phenol-Startkonzentrationen (siehe Text)

Die fraglichen Geschwindigkeitskoeffizienten lassen sich im Prinzip aus dem Vergleich mit einer kinetischen Modellierung erschließen. Hierzu ist die Kalibrierung möglichst vieler der gemessenen Komponenten erforderlich. Außerdem muß das Verhalten der Reaktorwände gegenüber Radikalen, insbesondere Phenoxy, charakterisiert werden, da hier erhebliche Unsicherheiten bestehen. So berichten BUTH et al. von starken Wandverlusten der Phenoxyradikale mit Koeffizienten bis zu  $800 \text{ s}^{-1}$ , während TAO UND LI diesen Effekt als vernachlässigbar beschreiben.

Daher wäre für eine quantitative Modellierung eine erhebliche Mehrarbeit erforderlich gewesen. Am Ende dieses Vorhabens schien diese Mehrarbeit zunächst nicht sinnvoll, weil sich in der fraglichen Zeit die Datenlage aufgrund von drei einschlägigen Publikationen erheblich verbessert hatte (BERHO 1997, PLATZ 1998, TAO 1999).

## 5. Diskussion und Ausblick

Von SHAUB UND TSANG wurde ein Mechanismus angegeben, bei welchem Dioxin in der Gasphase ausschließlich über Reaktionen von chlorierten Phenoxyradikalen mit chloriertem Phenol gebildet wird. Die zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten wurden der Literatur entnommen oder geschätzt. Dieser Mechanismus führte zur gravierenden und weithin akzeptierten Schlußfolgerung, daß Dioxinbildung in der Gasphase einer MVA vernachlässigbar sein sollte. Die kinetischen Daten von



**Abb. 13:** Chloraromatenbildung in der Gasphase nach einem Vorschlag von PROCACCINI (1999)

TSANG für die fragliche Dimerisierung wurden in diesem Vorhaben bestätigt, zugleich wurden dabei Arrheniusparameter falsifiziert, die später von SIDHU et al. aus einem Laborexperiment abgeleitet wurden. Damit ergeben die Reaktionen Phenoxyl + Phenol unter den Temperaturbedingungen der Müllverbrennung tatsächlich kaum einen Beitrag zur Dioxin- bzw. Furanbildung, sofern der SHAUB /TSANG -Mechanismus Gültigkeit hat. Für chlorierte und bromierte Phenole ergeben sich dabei kaum Unterschiede.

Eine Ergänzung des genannten Mechanismus um Phenoxylrekombinationsreaktionen würde unter den Bedingungen von SIDHU (Laborreaktor, vergleichsweise hohe Phenol- bzw. Phenoxylkonzentrationen) zwar zu der gewünschten Dimerisierung führen, jedoch wäre dieser Beitrag aus Konzentrationsgründen in der Müllverbrennung gering, sofern man eine homogene Mischung voraussetzt.

Andererseits gibt es zahlreiche Hinweise in der Literatur auf eine Bildung von Dioxinen/Furanen in der Gasphase, die bei hohen Temperaturen wirksam ist (GHORISHI 1996, TAKACS 1993, WIKSTRÖM 1999). Diese Mechanismen werden von den gegenwärtigen Modellen nicht beschrieben.

Ein interessanter Lösungsvorschlag wurde kürzlich von PROCACCINI (1999) am MIT ausgearbeitet. Der Autor geht von der komplexen Strömung in einer MVA und von unvollständiger Mischung (Abb. 13) aus. PROCACCINI konnte zeigen, daß in mageren Strahlen Cl-Atome in signifikanten Übergleichgewichtskonzentrationen gebildet werden können und daß diese Atome vergleichsweise stabil sind. Umgekehrt werden fette Bereiche angenommen, in denen die Aromatenkonzentrationen für eine effiziente Dimerisierung hinreichend hoch sind. Schließlich konnte PROCACCINI mit einem Modellversuch nachweisen, daß bei Mischung dieser Bereiche Chlorierungsreaktionen ablaufen, und zwar wegen der Reaktivität der Cl-Atome auch noch bei tieferen Temperaturen. Nach diesem Modell wird die Schadstoffbildung wesentlich durch die Wechselwirkung zwischen Turbulenz und chemischer Kinetik beeinflusst.

Zur besseren Beschreibung des kinetischen Submodells wäre es sinnvoll, die in Abschnitt 4.2 qualitativ dargestellten Reaktionen besser zu quantifizieren. Dazu gehören die Messung des Geschwindigkeitskoeffizienten von Phenoxyl + Cl sowie seiner Druck- und Temperaturabhängigkeit. Bis jetzt liegen keinerlei Literaturdaten vor. Die Temperaturabhängigkeit der Phenoxylselbstreaktion wurde in kleinen Temperaturbereichen untersucht, und zwar von BERHO zwischen 280 und 420 K und von BORN zwischen 714 und 874 K. Die Extrapolation des Ausdrucks von BERHO führt bei 714 K auf einen gegenüber BORN mehr als zehnfach so hohen Geschwindigkeitskoeffizienten. Die Diskrepanz kann teilweise dadurch erklärt werden, daß BORN die Furan-Bildung mißt, BERHO dagegen die Phenoxylabnahme. Es stellt sich aber dann die Frage nach konkurrierenden Ausgangskanälen und nach den beteiligten Zwischenschritten.

Nach WIATER ET AL (2000) führt die Phenoxylselbstreaktion praktisch ausschließlich zu Dibenzofuran, siehe auch YANG et al. (1998). Dabei soll der erste Schritt in einer oC-oC-Kopplung der Phenoxylradikale (Keto-Form) bestehen. Das steht im Widerspruch zu der von PLATZ et al. berichteten Bildung von 4-Phenoxyl-Phenol. Demnach ist es auch wichtig, die Folgeschritte der Phenoxylselbstreaktion zu untersuchen und die strukturelle Identität der Folgeprodukte zu ermitteln.

Es bleiben also zahlreiche kinetische Fragen offen. Entsprechende kinetische Arbeiten werden daher am DLR fortgeführt. Außerdem wird ein robusteres Nachfolgemodell des Jet-REMPI-Geräts gebaut, welches dann für wissenschaftliche Fragestellungen und technische Einsätze bereit steht.

Die Einbindung der kinetischen Ergebnisse in ein turbulentes Strömungsmodell erscheint gerade auf Grund neuester Arbeiten sehr interessant. Sie kann vom DLR nicht geleistet werden.

## 6. Literatur

- BALLSCHMITER K., R. BACHER (1996): Dioxine, 1. Auflage, 507 S., VCH, Weinheim
- BERHO F. AND R. LESCLAUX (1977): Phenoxy Radical: UV Spectrum and Kinetics of Gas-Phase Reactions with Itself and with Oxygen, Chem. Phys. Lett. 279, 289
- BORN J. G. P. (1992): On the Formation of Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Combustion Processes, Dissertation thesis, Leiden University, The Netherlands
- BUCK C. (1999) Numerische und experimentelle Untersuchung zur Bildung und Zerstörung von Dioxinen in turbulenten Hochtemperatur-Verbrennungssystemen, Dissertation, TU Darmstadt
- BUTH R., K. HOYERMANN AND J. SEEBA (1994): Reactions of Phenoxy Radicals in the Gas Phase, 25th Symp. (Int.) on Combust, 841-849
- FRENKLACH M. (1990): Production of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Chlorine containing Compounds, Comb. Sci. Techn. 74, 283-296
- GHORISHI S. B., E. R. ALTWICKER (1996): Rapid Formation of Polychlorinated Dioxins/Furans during the heterogeneous Combustion of 1,2-Dichlorobenzene and 2,4-Dichlorophenol, Chemosphere 32, 133-144
- GROTHER H. H., G. RIEKERT, D. WALTER AND TH. JUST (1988): Direct Study of the Reactions of  $\text{CH}_2\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{CHOH}$  Radicals with  $\text{O}(^3\text{P})$  Atoms, Chem. Phys. Lett. 148, 530-536
- GROTHER H. H., R. LOUW (1996): The Reaction of Phenoxy Radicals with Mono-chloro-benzene and its Meaning for Gas-phase Dioxin Formation in Incineration, 26<sup>th</sup> Symp.(Int.) on Combustion, The Combustion Institute 2404-2411
- GROTHER H. H., R. LOUW (1998): The Gas-Phase Reaction of Phenoxy Radicals with Bromobenzene, Comb. Sci. Techn. 134, 45-63
- GULLETT B. K., P. M. LEMIEUX AND J. E. DUNN (1994): Role of Combustion and Sorbent Parameters in Prevention of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Formation during Waste Combustion, Environ. Sci. Techn. 28, 107-118
- KANTERS M. J. (1996): Chlorination in Combustion Processes, Dissertation thesis, Leiden University, The Netherlands
- OSER H., R. THANNER, AND H.H. GROTHEER (1996a): Jet-REMPI. A Novel Approach towards the Ultrasensitive On-Line Detection of Trace Gas Compounds in Incineration and Industrial Processes, Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symp. on Transport Phenomena in Combustion, Vol II, 1646-56
- OSER H., R. THANNER, AND H.H. GROTHEER (1996b): Design of a Mobile Device Based on Jet-REMPI for the Ultrasensitive Detection of Trace Gas Compounds, Proc. of the Int. Conf. on Incineration and Thermal Treatment Technologies, 387-392
- OSER H., R. THANNER, H.H. GROTHEER, U. RICHERS, R. WALTER, AND A. MERZ (1997): Jet-REMPI for Process Control in Incineration. Proc. European Symposium on Environmental Sensing, The Int. Soc. for Opt. Engineering (SPIE) 3108, 21-29
- OSER H., R. THANNER, H.H. GROTHEER, A. MERZ AND H. SEIFERT (1998): Time-resolved PIC Measurement in Incinerator Flue Gas. Coupling of DLR-Jet-REMPI to the Pilot Scale Incinerator TAMARA, Organohalogen Compounds 35, 57-61
- PLATZ J., O. J. NIELSEN, T. J. WALLINGTON, J. C. BALL, M. D. HURLEY, A. M. STRACCIA, W. F. SCHNEIDER, AND J. SEHESTED (1998): Atmospheric Chemistry of the Phenoxy Radical,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ : UV Spectrum and Kinetics of its Reaction with  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{O}_2$ , 15<sup>th</sup> Gas Kinetics Symp.
- PROCACCINI C. (1999): The Chemistry of Chlorine in Combustion Systems and the Gas-Phase

Formation of Chlorinated and Oxygenated Pollutants, Dissertation thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA

ROHLFING E. A. (1988): Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization for the Trace Detection of Chlorinated Aromatics, Proc. of the 22<sup>nd</sup> Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 1843

SEEKER WM. R. (1990): Waste Combustion, Proc. of the 23<sup>rd</sup> Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 867-885

SCHUMACHER F., H. MEICHELBOCK, A. MERZ, H. VOGG (1994): Entwicklung und Inbetriebnahme eines Laborofens zum Studium der Verbrennung von Reststoffen auf Rostsystemen, GVC Symposium Abfallwirtschaft, Würzburg, Oktober 1994

SIDHU S. S., L. MAQSUD, B. DELLINGER, G. MASCOLO (1995): The homogeneous, Gas-phase Formation of Chlorinated and Brominated Dibenzop-dioxin from 2,4,6-Trichloro- and 2,4,6-Tribromophenols, Comb. Flame 100, 11-20

STIEGLITZ L., H. VOGG (1987): On Formation Conditions of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Waste Incinerators, Chemosphere 16, 1977-22

TAKACS L., A. MCQUEEN, G. L. MOILANEN (1993): Development of the Ammonia Injection Technology (AIT) for the Control of PCDD/PCDF and Acid Gases from Municipal Waste Incinerators, Air & Waste 43, 889-897

THANNER R., H. OSER AND H.H. GROTHEER (1998): Time-resolved Monitoring of Aromatic Compounds in an Experimental Incinerator using an improved Jet-Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization System, Jet-REMPI, European Mass Spectrom. 4, 215-222

TAO ZHINING AND ZHUANGJI LI (1998): A Kinetic Study on Reactions of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O with and O<sub>3</sub> at 298 K, Int. J. Chem. Kin. 31, 65-72

TEMBREULL R., C. H. SIN, PING LI, HO MING PANG, D. M. LUBMAN (1985): Applicability of Resonant Two-Photon Ionization in Supersonic Beam Mass Spectrometry to Halogenated Aromatic Hydrocarbons, Anal. Chem. 57, 1186

WIATER I., J. G. P. BORN AND R. LOUW (2000): Products, Rates, and Mechanism of the Gas-Phase Condensation of Phenoxy Radicals between 500-840 K, EUR. J. ORG. CHEM. 921-928

WIKSTRÖM E. (1999): The Role of Chlorine during Waste Combustion, Dissertation thesis, University Umea, Sweden

WILLIAMS B. A., T. N. TANADA, AND T. A. COOL (1992): Resonance Ionization Detection Limits for Hazardous Emissions, Proc. of the 24<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Combust., The Combustion Institute, 1587

YANG Y., A. MULHOLLAND AND U. AKKI (1998): Formation of Furans by Gas-Phase Reactions of Chlorophenols, 27<sup>th</sup> Symp. (Int.) On Combustion, 1761-1768

ZIMMERMANN R., D. LENOIR, A. KETTRUP, H. NAGEL, U. BOESL (1996): On-Line Emissions Control of Combustion Processes by Laser-Induced Resonance-Enhanced Multi-Photon Mass Spectrometry, Proc. of the 26<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 2859