

Diffusion im Washcoat



Diplomarbeit

zur Erhaltung des Grades eines Diplom-Chemiker
an der Fakultät für Chemie- und Biowissenschaften
am Karlsruher Institut für Technologie

Verfasst von:

Thorsten Meier
(Matrikel-Nr.: 1331102)
aus Baden-Baden

Eingereicht bei: Prof. Dr. O. Deutschmann

Betreuer: Dr. Steffen Tischer, Dipl.-Chem. Willi Boll

Vorgelegt am 2. Mai 2011

*„Vernachlässige nie deine Aufmerksamkeit auch gegenüber
den kleinsten Dingen. [...] Bemühe dich, das Wesen auch
dessen zu erkennen, das unsichtbar bleibt.“
Miyamoto Musashi (1584 - 1645)*

Die soziale Verantwortung der Nachhaltigkeit von Rohstoffen in Bezug auf die globalen Lebensumstände für kommende Generationen wird zunehmend zur Grundregel von Industriestaaten. Im Gegensatz hierzu steht die steigende Nachfrage nach Energie und der damit verknüpfte Anstieg des Mobilitätsanspruches der Menschen, die entsprechend eine intensive Entwicklung der Effizienz fossiler Feuerungsanlagen und Verbrennungsmaschinen sowie deren Reduktion von relevanten Schadstoffemissionen fordert.

Besonders für die Automobilindustrie werden die gesetzlichen Randbedingungen sehr hoch angesetzt, die sich in den Abgasnormen widerspiegeln. Zur Einhaltung der vorgeschriebenen Grenzwerte reichen optimierte Verbrennungsstrategien meist nicht aus, die u.a. kontrovers zur Effizienz stehen, und der Einsatz von komplexen Abgasnachbehandlungssystemen wird notwendig.

Vorwiegend werden Monolith-Reaktoren für diese Nachbehandlungssysteme verbaut. Neben Kohlenstoffdioxid, welches auf die Menge bezogen als die Hauptkomponente der Treibhausgase gesehen wird, sind ausschließlich Kohlenstoffmonoxid, unverbrannte Kohlenstoffe und Stickoxide die Schadstoffe, die im Abgaskatalysator umgesetzt werden. Der Katalysator besteht aus einem porösen Medium (Washcoat), der auf einem Monolithen aufgebracht ist, was zur Oberflächenmaximierung beiträgt. Die Majorität aktiver Zentren (d.h. die reaktiven Zentren) liegt im Inneren dieses Washcoat. Diese Zentren werden durch den diffusiven Transport der Reaktanden erreicht. Entsprechend ist die Diffusion im Washcoat ein wichtiger Transportvorgang, der auch bei der theoretischen Beschreibung von Katalysatoren entscheidend ist.

Die numerischen Simulationen solcher Systeme verlangt eine möglichst exakte Abbildung der experimentell gemessenen Daten, sowie verlässliche Voraussagen für vorgesehene Experimente. Um das Phänomen der Diffusion darzustellen, bietet u.a. das Dusty-Gas-Model (DGM) von E.A. Mason und A.P. Malinauskas eine vielversprechende Möglichkeit.

Social responsibility to sustainability for resources becomes the basic rule of the industrial countries to provide similar living conditions for next generations. Increasing demand for energy and with it connected rise of mobility requirements force us to enhance the efficiency of firing systems and combustion engines. Furthermore, decrease of relevant pollutants is needed especially for the automotive industry.

The industry's legitimate conditions are allocated on strict demands by the government, which are mirrored in exhaust emission standards. Improved combustion strategies are not sufficient to observe these legal rules. Nevertheless, optimized combustion related to lower pollutant levels conflicts with efficiency at times and application of complex exhaust emission controls are required.

Predominantly, monolith reactors are used to achieve these objects referring to profitable and commercial reasons. Besides carbon dioxide as the main component and a strong green house gas, only carbon monoxide, unburnt hydrocarbons and nitrogen oxides are converted by the exhaust catalyst. The catalyst consists of a porous media known as washcoat, which is coated on the monolith. Thus, an increased active surface is created. However, the most reactive sites are located inside of the washcoat. Reactants approach to these active sites by diffusive transport. Accordingly, diffusion is an important transport phenomenon, which is also a determining factor for theoretical description of catalysts.

Numerical calculations of such systems require an exact mathematical mapping of experimental data and reliable prognoses to the intended experiment. Dusty-gas-model (DGM) derived from E.A. Mason and A.P. Malinauskas seems to be a reliable theory for diffusion.

Inhalt

Erklärung zur Diplomarbeit.....	ix
Danksagung.....	xi
1. Einleitung.....	1
1.1. Diffusion eines ternären Gasgemisches	1
1.2. Ziel der Arbeit	5
1.3. Referenzliteratur.....	5
1.3.1. Modellierung der Kanalströmung eines Autoabgaskatalysators ^[6]	5
2. Theoretische Grundlagen.....	8
2.1. Definition der Diffusion.....	8
2.1.1. Osmotische Diffusion	8
2.1.2. Umkehrdiffusion.....	9
2.1.3. Diffusionsbarriere.....	9
2.2. Das erste Fick'sche Gesetz	10
2.3. Diffusionsarten und deren Diffusionskoeffizienten.....	12
2.3.1. Molekulare Diffusion	13
2.3.2. Molekulare Poren-Diffusion	15
2.3.3. Stofftransport im Übergangsbereich von molekularer zu Knudsen Diffusion.....	17
2.3.4. Knudsen-Diffusion	19
2.3.5. Oberflächendiffusion.....	20
2.3.6. Konfigurable Diffusion.....	22
2.3.7. Poiseuille Strömung in Poren	22
2.4. Stoßintegrale $\Omega^{(l,s)}$	24
2.5. Maxwell-Stefan-Gleichung.....	27
2.6. Dusty-Gas-Modell	32
2.7. Transportgleichungen	35
3. Numerische Strömungsmechanik.....	38
3.1. Numerische Methoden	38
3.1.1. Finite-Differenzen-Verfahren	39

3.1.2.	Finite Volumen-Verfahren.....	40
3.2.	Software Paket DETCHEM™	41
3.2.1.	DETCHEM ^{PLUG}	42
3.2.2.	DETCHEM ^{CHANNEL}	44
3.3.	Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modell	45
4.	Realisierung des DGM im FORTRAN 95-Code	49
4.1.	Die Datei <i>commDPF.f90</i>	50
4.2.	Subroutinen zur Ermittlung der Diffusionsmatrix	50
5.	Implementierung des DGMs in DETCHEM^{CHANNEL}	55
5.1.	Aktualisierungen des Programm-Codes	56
5.1.1.	Dateiänderungen.....	57
5.1.2.	Dateiergänzungen	62
5.2.	Auswertung.....	63
6.	Umsetzung des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells	67
6.1.	Programmstruktur	69
6.2.	Ergebnisse	74
7.	Fazit	78
8.	Notation.....	79
9.	Abbildungsverzeichnis	82
10.	Literaturverzeichnis.....	85
11.	Anhang.....	88

Erklärung zur Diplomarbeit

Hiermit versichere ich, dass ich diese Diplomarbeit selbstständig verfasst habe und keine weiteren als die im Literaturverzeichnis aufgeführten Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Karlsruhe, den 2.Mai 2011

Thorsten Meier

Danksagung

Bei Prof. Dr. Deutschmann bedanke ich mich für die interessante Themenstellung und das mir entgegengebrachte Vertrauen zur Durchführung der Diplomarbeit.

Ein außerordentlicher Dank gilt meinem Betreuer Steffen Tischer, der mich stets in allen arbeitsrelevanten Angelegenheiten unterstützte. Auf seine Hilfsbereitschaft konnte ich jederzeit zurückgreifen. Alle experimentell relevanten Fragen konnte ich mit meinem Betreuer Willi Boll ergiebig behandeln hierfür gilt mein ausdrücklicher Dank. Vielen Dank auch an Matthias Hettel auf den ich mich bei theoretischen Problemen ebenfalls verlassen konnte.

Ein Dank gilt allen Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis und hier ganz besonders an meine netten Bürokollegen/innen Lea, Karla, Leonhard, Markus und Hüseyin, die für eine angenehme Arbeitsatmosphäre sorgten und immer ein offenes Ohr hatten.

Meinen Eltern, meinem Bruder Markus und meiner Freundin Britta gilt der bedeutendste Dank für die umfassende Unterstützung während meiner Studienzeit. Bei Norbert möchte ich mich für das Korrekturlesen meiner Diplomarbeit bedanken.

Vielen Dank an Gabrielle und Lisa aus Kanada, die mich jederzeit zu sprachbezogenen Problemen in Englisch unterstützt haben.

1. Einleitung

Dieses Kapitel bietet eine qualitative Annäherung an die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit sowie dessen Darlegung der Aufgabenstellung und Ziele.

1.1. Diffusion eines ternären Gasgemisches

Die Diffusion ist ein molekularer Transportprozess und wird durch die Bewegung der Atome bzw. Moleküle verursacht. Es beschreibt die Durchmischung einzelner Fluidkomponenten in einem Gemisch. Nach endlicher Zeit ist die Zusammensetzung der Atome bzw. Moleküle über den Raum homogen verteilt. Im folgenden Experiment von J.D. Duncan und H.L. Toor^[1] soll die Validierung der Stefan-Maxwell-Transportgleichung sowie das daraus später abgeleitete DGM, zur Beschreibung der Diffusion, vorgestellt werden. Dabei wird das Diffusionsverhalten eines „idealen“ ternären Gases untersucht.

Die Versuchsanordnung besteht aus zwei Glaskolben (jeweils ca. 78ml), welche durch eine Kapillare (Durchmesser 2,08mm) miteinander verbunden sind. Der dadurch entstandene Diffusionsweg hat eine Länge von 85,9mm.

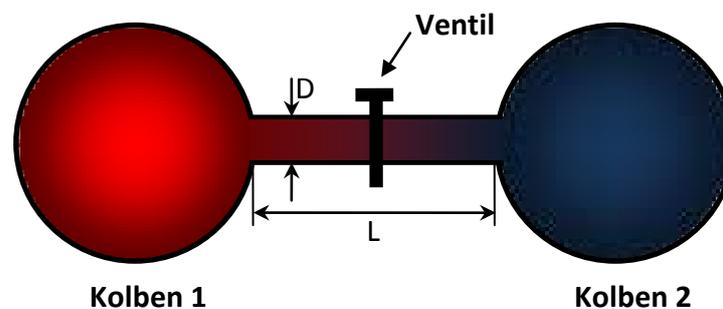


Abb. 1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung; L=85,9mm, D=2,08mm, Volumen der Kolben ≈ 78ml

Die quantitative Analyse der einzelnen Komponenten wird durch Gaschromatographie mit einer Silikat-Gel-Säule erfasst. Die Apparatur wird durch ein Wasserbad auf $35,2 \pm 0,01$ °C gehalten. Die beiden Kolben sind mit unterschiedlichen Gasmischungen gefüllt und von Durchmischung durch ein Ventil, in der Mitte der Kapillare voneinander getrennt.

$$\text{Kolben 1:} \quad x_{H_2} = 0,000 \quad x_{N_2} = 0,501 \quad x_{CO_2} = 0,499 \quad (1.1)$$

$$\text{Kolben 2:} \quad x_{H_2} = 0,501 \quad x_{N_2} = 0,499 \quad x_{CO_2} = 0,000 \quad (1.2)$$

Es werden Mischungen aus Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxid verwendet, da die binären Diffusionskonstanten dieser Gasspezies sehr gut bekannt sind, um den Fehler bei der Berechnung zu minimieren. Die einzelnen Diffusionskoeffizienten^[2] bei 35,2 °C und 1 atm sind für:

- N₂-H₂, 8,33x10⁻⁵ m²/s
- H₂-CO₂, 6,80x10⁻⁵ m²/s
- CO₂-N₂ 1,68x10⁻⁵ m²/s

Außerdem ist die Druckdifferenz zwischen beiden Kolben sehr gering, wodurch ein implizierender Massenfluss ausgeschlossen werden kann.

Es werden fünf Messungen durchgeführt. Zu Beginn $t = 0$ wird das Ventil geöffnet und Diffusion kann stattfinden. Es lässt sich zeigen, dass Wasserstoff bzw. Kohlenstoffdioxid vom Kolben 2 zum Kolben 1 bzw. vom Kolben 1 zum Kolben 2 diffundieren (siehe Abb. 2). Diese Beobachtung entspricht der Erwartung der Durchmischung von Gasen und kann durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden. Allerdings steht das Diffusionsverhalten des Stickstoffes zu Beginn des Versuches in Diskrepanz zu dieser Annahme.

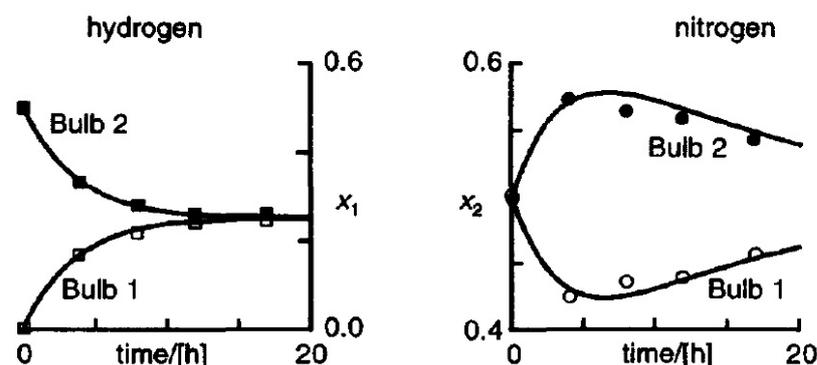


Abb. 2: Diffusionsexperiment des ternären Systems H₂ (links), CO₂ (analoger Verlauf wie bei H₂) und N₂ (rechts); experimentelle Daten (Punkte), Maxwell-Stefan-Gleichung (Linie)^[3]

Da die Diffusionsgeschwindigkeiten von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid unterschiedlich groß sind, muss der Stickstoff, um keine Druckdifferenz zwischen beiden Kolben auf-

zubauen, „umgekehrt“ diffundieren, bis das Maximum bei $t = t_1$ erreicht ist. An diesem Punkt findet keine Diffusion statt, obwohl ein Konzentrationsgradient vorhanden ist. Danach gleicht die Diffusion dem normalen Verhalten. Das Fick'sche Gesetz lässt sich entsprechend über die Zeit nur noch abschnittsweise formulieren und erhält für diesen Fall:

$$t \cong 0: \quad \nabla x_{N_2} = 0 \quad J_{N_2} \neq 0 \quad (1.3)$$

$$0 < t < t_1: \quad -\frac{J_{N_2}}{x_{N_2}} < 0 \quad (1.4)$$

$$t = t_1: \quad \nabla x_{N_2} \neq 0 \quad J_{N_2} = 0 \quad (1.5)$$

$$t > t_1: \quad \nabla x_{N_2} \neq 0 \quad J_{N_2} \neq 0 \quad (1.6)$$

Diese vier Fälle können als osmotische Diffusion, Umkehrdiffusion, Diffusionsbarriere und normale Diffusion unterschieden werden. Wobei die Diffusionskonstanten für die ersten drei Fälle ihre physikalische Aussage verlieren; d.h. für den ersten Fall müsste $D_{N_2} \rightarrow \infty$ sein, für den zweiten Fall ist $D_{N_2} < 0$, während für den dritten Fall $D_{N_2} = 0$ sein müsste. Die Anwendung des Fick'schen Gesetzes wäre somit unsachgemäß.

Eine andere Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, ist die Zuhilfenahme der schon erwähnten Maxwell-Stefan-Transportgleichung. Um die Simulation abzubilden, müssen zwei Schwierigkeiten^[1] beachtet werden:

1. Die verwendeten Maxwell-Stefan-Gleichungen für diesen Versuch sind für stationäre Bedingungen verfügbar, d.h. für jeden Zeitpunkt wird ein quasi-stationärer Fall angenommen. Der Fehler ist vernachlässigbar klein, was durch ein binäres Diffusionsexperiment gleicher Bauart gezeigt wurde. Dabei ergab sich eine Fehlertoleranz zwischen stationären und instationären Lösung von kleiner als 1%.
2. Wenn Konzentrationsgradienten in den Kolben entstehen, entspricht der effektive Diffusionsweg nicht allein der geometrischen Länge der Kapillare, d.h. ein effektives Länge-Fläche-Verhältnis wird zur Berechnung benötigt, welches zur Bilanz multipliziert wird. :

$$\frac{L}{A} \cdot \frac{1}{V_i} \frac{dx_i}{dt} \quad (1.7)$$

Dieses Verhältnis kann aus einem binären Gasgemisch wie folgt bestimmt werden^[4]:

$$\frac{L}{A} = \frac{-D_{12}(V_1^{-1} - V_2^{-1}) t}{\ln \left[\frac{x_1(t) - x_1^\infty}{x_1^0 - x_1^\infty} \right]} \quad (1.8)$$

Wobei in Gl. (1.8) x_1^∞ für den Molenbruch im chemischen Gleichgewicht, $x_1(t)$ für den Molenbruch zum Zeitpunkt t und x_1^0 für den Molenbruch zu Beginn stehen. Die restlichen Variablen auf der rechten Seite sind ebenfalls bekannt und das Länge-Fläche-Verhältnis kann bestimmt werden.

In Abb. 2 sind die berechneten Werte durch Linien dargestellt. Die folgenden Gleichungen wurden für die Simulation^{[5], [1]} verwendet:

$$\begin{aligned} -\frac{p}{RT} \frac{dx_{H_2}}{dx} &= -\left(\frac{J_{N_2}}{D_{H_2, N_2}} + \frac{J_{H_2} + J_{CO_2}}{D_{H_2, CO_2}} \right) x_{H_2} \\ &+ \left(\frac{1}{D_{H_2, N_2}} - \frac{1}{D_{H_2, CO_2}} \right) J_{H_2} x_{N_2} + \frac{J_{H_2}}{D_{H_2, CO_2}} \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} -\frac{p}{RT} \frac{dx_{N_2}}{dx} &= -\left(\frac{J_{H_2}}{D_{H_2, N_2}} + \frac{J_{N_2} + J_{CO_2}}{D_{N_2, CO_2}} \right) x_{H_2} \\ &+ \left(\frac{1}{D_{H_2, N_2}} - \frac{1}{D_{N_2, CO_2}} \right) J_{N_2} x_{H_2} + \frac{J_{N_2}}{D_{N_2, CO_2}} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Die Gleichung für die Komponente CO₂ kann ausgelassen werden, da sich die Summe der Molenbrüche gleich Eins ist.

Werden die experimentellen Ergebnisse und die Simulation miteinander verglichen, lässt sich zeigen, dass die Beschreibung der Diffusion dieses ternären Systems sehr gut übereinstimmt. Die Phänomene von Umkehrdiffusion, osmotischer Diffusion und Diffusionsbarriere wurden kurz vorgestellt und werden ebenfalls sehr gut durch die Maxwell-Stefan-Gleichungen abgebildet. Somit bildet diese Theorie eine aussichtsreiche Grundlage zur Beschreibung der Diffusion im Washcoat.

1.2. Ziel der Arbeit

Mit dieser Arbeit soll gezeigt werden wie präzise sich das Diffusionsmodell, „Dusty-Gas-Modell (DGM)“, von Mason et al. mit Experimenten in Übereinstimmung bringen lässt. Die Ergebnisse von N. Mladenov^[6] sollen dafür herangezogen werden, welche den Transport und die Chemie in einem Kanalsystem eines Automobilkatalysators als Simulation darstellen. Die Simulationsergebnisse werden mit den mit experimentellen Daten von Schmeißer et al. verglichen^{[6],[7]}. Das Programm DETCHEM^{Channel}, welches unter anderem für die Referenzergebnisse benutzt wurde, muss entsprechend mit einem weiteren detailliertem Washcoat-Modell erweitert werden.

Desweiteren soll ein neues Modellierungsprogramm aufgestellt werden. In Anlehnung an eine Wicke-Kallenbach-Zelle wird ein Zwei-Kanal-Plug-Flow-System formuliert, welches durch eine Washcoat-Schicht miteinander verbunden ist. Damit soll u.a. das reine Diffusionsverhalten einzelner Spezies durch den Washcoat untersucht werden. Das Differentialgleichungssystem des Washcoat soll im Anschluss daran mit dem chemischen Quellterm erweitert werden, um chemische Reaktionen im porösen Medium simulieren zu können. Das Strömungsprofil gleicht dem in DETCHEM^{PLUG}.

1.3. Referenzliteratur

1.3.1. Modellierung der Kanalströmung eines Autoabgaskatalysators^[6]

In der Arbeit von N. Mladenov ist die Berechnung des Massenflusses in den Kanälen von Autoabgaskatalysatoren mit Hilfe von numerischen Strömungsrechnungen durchgeführt worden. Es werden vier verschiedene Näherungen bzw. Formulierungen der Navier-Stokes-Gleichung für den Stofftransport verwendet und die Lösungen untereinander verglichen. Zur numerischen Berechnung der Plug-Flow- und Grenzschicht-Näherung wird das Modellierungsprogramm DETCHEM^{PLUG} bzw. DETCHEM^{CHANNEL} verwendet. Die vollständigen 2D- und 3D-Navier-Stokes-Gleichungen werden mit dem Programm FLUENT (Version: v.6.2.16) simuliert, wobei durch DETCHEM user-defined functions (UDFs) der chemische Quellterm,

$$J_{chem} = F_{cat / geo} W_i \dot{r}_i \quad (1.11)$$

in den Massenbilanzen dargestellt wird. Die Diffusion im porösen Medium wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben. Der effektive Diffusionskoeffizient basiert auf der Näherung von Bosanquet, welcher aus der reziproken Summe der Mischungs- und Knudsen-Diffusionskoeffizienten gebildet wird.

Als Modellierungsbeispiel wird ein Diesel-Oxidations-Katalysator (DOC) herangezogen. Den detaillierten, Pt-katalysierten Oberflächenreaktionsmechanismus für DOCs mit den Schadstoffspezies Kohlenmonoxid (CO), unverbrannten Kohlenwasserstoffe und Stickoxide (NO_x), die bei mager betriebenen Verbrennungsmotoren hauptsächlich entstehen, liefert die Arbeit von J. Koop und O. Deutschmann^[8]. Dieser Mechanismus beinhaltet 73 Elementarreaktionen mit 22 Oberflächenspezies und elf Gasphasenspezies, wobei Propylen (C₃H₆) die unverbrannten Kohlenwasserstoffe repräsentiert.

Die experimentellen Referenzdaten werden von V. Schmeißer^[7] zur Verfügung gestellt, um die Modellrechnungen zu validieren.

Im Folgenden sind die benötigten Eingabewerte für die Modellierung der zylindrischen Kanalgeometrie zusammengetragen:

Gaszusammensetzung^[7]:

C ₃ H ₆	60 ppm
CO	400 ppm
CO ₂	7,0Vol-%
H ₂ O	10,0Vol-%
NO	200 ppm
NO ₂	40 ppm
O ₂	12,0 Vol-%

Physikalische Daten^[6]:

Temperatur	250 °C	350 °C
Geschwindigkeit	8,00 m/s	9,53 m/s
Kinematische Viskosität	$4,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	$5,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Geometrische Eigenschaften:

Kanallänge	20 cm
Kanaldurchmesser	1 mm
Washcoat-Dicke	100 μm
Porendurchmesser	10 nm
Porosität	0,4
Tortuosität	3
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	25

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Definition der Diffusion

Die Diffusion ist neben der Wärmeleitung einer der molekularen Transportvorgänge aufgrund von Molekülbewegungen. Die Abläufe chemischer Reaktionen werden dadurch stark beeinflusst, die wiederum mit dem Verhalten von chemischen Reaktoren verknüpft sind. Entsprechend sind die molekularen Transporteigenschaften wichtige Vorgänge, die ein wesentliches Verständnis verlangen, um die Effektivität und die Sicherheit von chemischen Anlagen zu verbessern bzw. garantieren zu können.

Diffusion findet in homogenen Reaktionsmedien, in porösen Feststoffen und in der Nähe von Phasengrenzen statt. Wobei die Transportvorgänge an Phasengrenzen als Stoff- und Wärmeübergang bezeichnet werden. Beim Stofftransport in porösen Medien muss zusätzlich die Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Teilchen beachtet werden. Außerdem ist von molekularen und effektiven Transporteigenschaften, welche z.B. durch Strömungsvorgänge verursacht werden, zu unterscheiden^[9].

2.1.1. Osmotische Diffusion

Flüssigkeiten und Gase haben aufgrund der Mobilität ihrer Moleküle eng verwandte Phänomene. Insbesondere ist dies im Bereich der Diffusion der Fall.

Osmotische Diffusion ereignet sich in Flüssigkeiten, wenn sich ein Lösemittel durch eine semi-permeable Membran bewegt infolge des Einflusses, dass ein gelöster Stoff nicht durch diffundieren kann, d.h. eine Komponente diffundiert, obwohl kein Konzentrationsgradient vorhanden ist (siehe Gl. (1.3) bzw. Abb. 3)^[10]. Hierfür müssen drei wichtige Punkte erfüllt sein, dass dieses Ereignis eintreten kann^[11]:

1. Das Lösemittel muss im ganzen Reaktionsgefäß vorhanden sein.
2. Eine Spezies *A* ist in einem Teil des Lösungsmittels gelöst.
3. Eine zweite Spezies *B* die als zweite Spezies in dem anderen Teil des Lösungsmittels gelöst ist und die erste Komponente *A* daran hindert in diesen Bereich zu diffundieren (im oben genannten Beispiel: Membran).

Dies lässt sich nicht nur auf die flüssige Phase beschränken, sondern auch auf die Gasphase übertragen. In diesem Fall wäre das Lösemittel ein Gas mit konstanter Dichte im Reaktionsgefäß, d.h. konstanter Konzentration. Die Spezies A und B wären jeweils Spezies mit unterschiedlichen Konzentrationen in unterschiedlichen Reaktorbereichen, die untereinander diffundieren aufgrund ihrer Partialdruckgradienten.

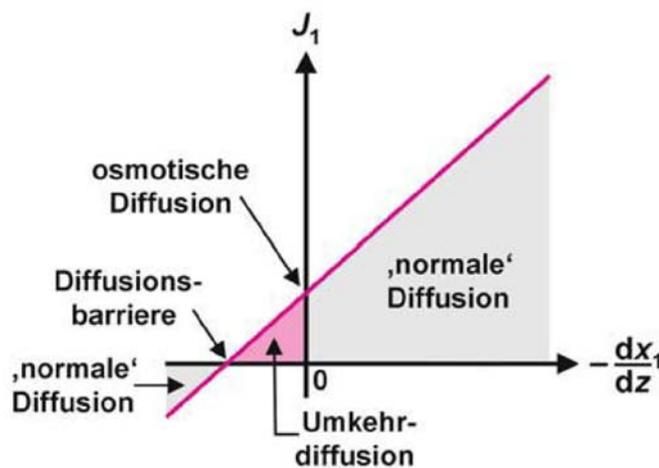


Abb. 3: Diffusionsstromdichte in Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten einer Spezies in einem ternären Fluid^[10]

2.1.2. Umkehrdiffusion

Eine Komponente eines Systems bewegt sich in die Richtung eines zunehmenden Konzentrationsgradienten (siehe Gl. (1.4) und Abb. 3), d.h. in die entgegengesetzte Richtung, die durch das Fick'sche Gesetz vorgegeben ist^{[3],[10]}.

2.1.3. Diffusionsbarriere

Eine Diffusionsbarriere beschreibt einen sich nicht ereignenden diffusiven Stofftransport, obwohl ein Konzentrationsgradient der Komponente vorhanden ist, die im Raum nicht homogen verteilt ist (siehe Gl. (1.5) und Abb. 3). Dieses Phänomen kann auch als dynamisches Gleichgewicht zwischen der normalen Diffusion und der Umkehrdiffusion beschrieben werden. Die Stärke der Diffusionsbarriere ist abhängig von der Spezies und steigt, wenn die molare Masse der Spezies steigt^[5].

2.2. Das erste Fick'sche Gesetz

Das erste Fick'sche Gesetz bildet heute die Grundlage der Beschreibung von Diffusionsvorgängen. Adolf E. Fick (1829-1901), Mediziner in Zürich und später Rektor der Universität von Würzburg, postulierte ein Grundgesetz „zum Elementarvorgang“ der Diffusion auf der Grundlage der vorangegangenen Arbeiten von Graham* und dem von Fourier aufgestellten Gesetz zur Wärmeleitung. *„Die Verbreitung eines gelösten Körpers im Lösungsmittel geht, (sofern) sie ungestört unter dem ausschließlichen Einfluss der Molekularkräfte stattfindet, nach demselben Gesetze vor sich, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat [...]. Man darf nur in dem Fourier'schen Gesetz das Wort Wärmequalität mit dem Worte Quantität des gelösten Körpers, und das Wort Temperatur mit Lösungsdichtigkeit vertauschen.“*^[12]

Folgendes Gedankenexperiment soll zum Verständnis und zur Darstellung herangezogen werden^[13]: Eine dünne Quarzglas-Platte mit der Fläche A und der Dicke y_p ist von beiden Seiten mit Luft umgeben (siehe (a) in Abb. 4). Es wird angenommen, dass die Luft für Quarzglas nicht durchlässig ist. Ab dem Zeitpunkt $t = 0$ wird auf der unteren Oberfläche der Platte die Luft durch Helium ersetzt, das im Quarzglas als löslich angenommen wird. Helium dringt langsam in die Platte ein und erreicht nach längerer Zeit die obere Oberfläche. Die Luft wird am oberen Ende ständig ausgetauscht, wodurch sich kein Helium konzentrieren kann.

* Liebig's Ann. Bd. 77 u. 80

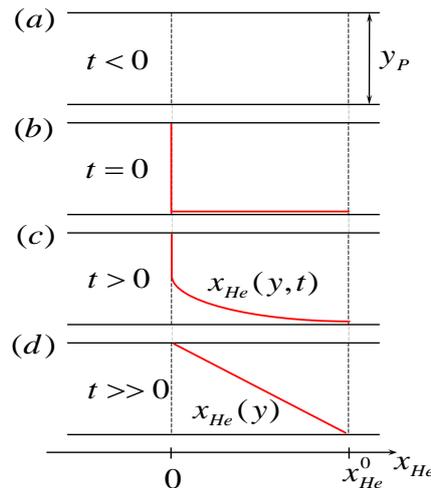


Abb. 4: Schematische Darstellung des Gedankenexperiments: Quarzglas-Platte mit der Dicke y_P , (a) umgeben von Luft; (b) untere Oberfläche mit Helium, $t=0$; (c) nach kurzer Zeit; (d) steady-state Bedingung; Molenbruch von Helium (rote Linie)

Für den Fall (a) in Abb. 4 ist der Molenbruch x_{He} von Helium für $t < 0$ gleich null. Für die Fälle (b), (c) und (d) ist die Ausgangskonzentration für Helium an der unteren Oberfläche durch x_{He}^0 gegeben. Wenn die Zeit voranschreitet, bildet sich ein Molenbruch- bzw. Konzentrationsprofil entlang der y -Richtung (d.h. Plattendicke) aus. Die Randkonzentrationen bleiben dabei unverändert. Das Profil tendiert nach endlicher Zeit zu einer geraden Linie wie in (d) gezeigt. Dieser Fall ist der stationäre Zustand und kann durch

$$n_{ges} \frac{\dot{x}_{He}(y)}{A} = n_{ges} D_{He,P} \frac{x_{He}^0 - 0}{y_P} \quad (2.1)$$

in guter Näherung abgebildet werden. D.h. der molare Fluss von Helium ist proportional zur Molenbruch-Differenz der oberen und unteren Oberfläche, dividiert durch die Plattendicke. Der Proportionalitätsfaktor ist durch den Diffusionskoeffizienten (siehe Abschnitt 2.3) des Systems Helium-Quarzglas gegeben. Die Indizes He bzw. P stehen für die entsprechenden Spezies Helium bzw. Quarzglas.

Gl. (2.1) ist die ein-dimensionale Form des **ersten Fick'schen Gesetzes**^[12] und kann in

$$J_{diff,He} = -D_{He,P} \frac{dx_{He}}{dy} \quad (2.2)$$

umgeschrieben werden, wobei $n_{ges} \frac{\dot{x}_{He}}{A}$ durch $J_{diff,He}$, die molare, diffusive Teilchenstromdichte bzw. Diffusionsstromdichte ersetzt ist.

Die strikte Gültigkeit von Gl. (2.2) ist nur für binäre Mischungen im Festkörper, in Flüssigkeiten oder in der Gasphase gegeben. Zentrifugale oder elektrostatische Kräfte dürfen nicht auf die Mischung wirken, da der Konzentrationsgradient diese nicht erfasst^[3]. Desweiteren ist zu beachten, dass das erste Fick'sche Gesetz ausschließlich für steady-state Bedingungen gilt und nicht das zeitabhängige Diffusionsprofil entlang der betrachteten Raumrichtung darstellen kann.

Die Diffusionsstromdichte kann ebenfalls durch die mittlere Geschwindigkeit der Mischung \bar{u} , die aus den Geschwindigkeiten u_i der Spezies gebildet wird, definiert werden. Die spezifischen Geschwindigkeiten sind jeweils durch die Molenbrüche gewichtet und man erhält:

$$\bar{u} = x_{He} u_{He} + x_P u_P \quad (2.3)$$

Somit ist die Diffusionsstromdichte durch

$$J_{diff,He} = c_{ges} x_{He} (u_{He} - \bar{u}) \quad (2.4)$$

definiert.

Die allgemeine Form des Fick'schen Gesetzes in alle Raumrichtungen kann nun wie folgt geschrieben werden, wobei der Diffusionskoeffizient dabei unabhängig von den Ortskoordinaten ist^[3].

$$J_{diff,i} \equiv c_{ges} x_i (u_i - \bar{u}) = -c_{ges} D_{ij} \cdot \nabla x_i \quad (2.5)$$

Eine modifizierte Form bildet Gl. (2.6), in welcher der (symmetrische) Diffusionstensor die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des Ortes wiedergibt, wie es z.B. in manchen Festkörpern und strukturellen Fluiden verlangt wird^[14].

$$J_{diff,i} = -c_{ges} \Delta_{ij} \cdot \nabla x_i \quad (2.6)$$

2.3. Diffusionsarten und deren Diffusionskoeffizienten

Im vorigen Abschnitt sind die Diffusionskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor eingeführt worden. Die Beschreibung der Diffusion in Bezug auf die chemischen Eigenschaften

sowie deren Beeinflussung durch die Umgebung der Teilchen wird durch diesen Koeffizienten makroskopisch abgebildet. In der Einführung wurde auf die anschauliche Bedeutung dieser Diffusionskoeffizienten verwiesen, die in den folgenden Unterabschnitten ausgeführt ist.

Der diffusive Stofftransport unterscheidet sich in molekulare Diffusion, molekulare Poren-Diffusion, Knudsen-Diffusion, Oberflächendiffusion, konfigurale Diffusion und Poiseuille-Strömung in Poren. Für jede Diffusionsart leitet sich ein spezieller Diffusionskoeffizient ab.

2.3.1. Molekulare Diffusion

Die Theorie zur Beschreibung des binären Diffusionskoeffizienten für ideale Gase basiert auf der Grundlage des Stefan-Maxwell-Hartkugel-Modells und dem Prinzip der Additivität von atomaren Volumen nach Arnold*. Unter Berücksichtigung dieser Ausgangslage entwickelten Chapman und Enskog die erste empirische Beziehung zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten.

$$D_{i,j} = \frac{3}{32c_{ges}\sigma_{ij}^2} \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Der Stoßdurchmesser σ_{ij} kann aus folgender Mittelungsvorschrift berechnet werden:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.8)$$

Die Stoßdurchmesser können aus dem zweiten Virial-Koeffizienten der Zustandsgleichung für reale Gase bestimmt werden^[15].

J.O. Hirschfelder bestimmt den binären Diffusionskoeffizienten in einer ersten Näherung $D_{i,j}^I$ zu:

$$D_{i,j}^I = \frac{9,2916 \times 10^{-4} T^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{\mu}}}{p \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}(T_{ij}^*)} \quad (2.9)$$

wobei μ die reduzierte Masse,

* Arnold, J.H., Ind. Eng. Chem., 1930. 22: p. 1091

$$\mu = \frac{M_i \cdot M_j}{M_i + M_j} \quad (2.10)$$

und $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$ das reduzierte Stoßintegral, welches von der reduzierten Temperatur T_{ij}^* abhängt, sind. Die reduzierte Temperatur berechnet sich aus dem Quotient kT / ε_{ij} . Es ist zu beachten, dass der Diffusionskoeffizient in Gl. (2.9) unabhängig von der Zusammensetzung ist^[16]. Dies ist nicht länger der Fall, wenn die erste Näherung durch

$$D_{i,j} = \frac{D_{i,j}^I}{(1 - \Delta)} \quad (2.11)$$

erweitert wird, wobei

$$\Delta = 5(C - 1)^2 \frac{(P_i x_i^2 + P_j x_j^2 + P_{ij} x_{ij}^2)}{(Q_i x_i^2 + Q_j x_j^2 + Q_{ij} x_{ij}^2)} \quad (2.12)$$

ist. P_i und Q_i sind Funktionen, die abhängig von der molaren Masse, der reduzierten Temperatur, der Viskosität, berechnet aus einer ersten Näherung (siehe Gl. (2.13) und (2.14)), und dem molaren Volumen sind^[2].

$$\text{Reines Gas:} \quad \eta_i^I = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}(T_{ij}^*)} \quad (2.13)$$

$$\text{Gasgemisch:} \quad \eta_{ij}^I = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{2\mu T}}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}(T_{ij}^*)} \quad (2.14)$$

Die Gl. (2.7) wird in der Literatur als Ausgangsgleichung für eine weitere empirische Beziehung herangezogen. E.N. Fuller schildert in seiner Arbeit zwei entscheidende Nachteile hinsichtlich der Genauigkeit dieser Gleichung: Zum einen liegt der experimentell ermittelte Wert des Exponenten der Temperaturabhängigkeit im Bereich von 1,6 bis 1,8, wobei Fuller hier einen Wert von 1,75 vorschlägt. Die zweite Beschränkung liegt in der Verfügbarkeit und der Temperaturabhängigkeit der Stoßdurchmesser. Mit der Beziehung von Arnold lassen sich die Stoßdurchmesser durch die Summe der LeBas-Volumen bzw. „Diffusionsvolumen“ v_A der Moleküle ersetzen (siehe Abb. 5). Die Diffusionsvolumen-Berechnung von organischen Molekülen durch die Addition der einzelnen speziellen atomaren Diffusionsvolumen liefert wesentlich bessere Ergebnisse als die Diffusionsvolumen für einfache Moleküle, die in der unteren Liste der Tabelle in Abb. 5 gelistet sind.

Bisher sind noch keine speziellen atomaren Diffusionsvolumen für Fluor, Brom und Iod bekannt.

<i>Atomic and Structural Diffusion Volume Increments</i>			
C	16.5	(Cl)	19.5
H	1.98	(S)	17.0
O	5.48	Aromatic or Hetero-	
(N) ^b	5.69	cyclic rings	
-20.2			
<i>Diffusion Volumes of Simple Molecules</i>			
H ₂	7.07	CO ₂	26.9
D ₂	6.70	N ₂ O	35.9
He	2.88	NH ₃	14.9
N ₂	17.9	H ₂ O	12.7
O ₂	16.6	(CCl ₂ F ₂)	114.8
Air	20.1	(SF ₆)	69.7
Ne	5.59		
Ar	16.1	(Cl ₂)	37.7
Kr	22.8	(Br ₂)	67.2
(Xe)	37.9	(SO ₂)	41.1
CO	18.9		

Abb. 5: Atomare Diffusionsvolumen und Beispiele für einfache Moleküle

Mit den oben genannten Annahmen lässt sich folgende empirische Beziehung für die binären molekularen Diffusionskoeffizienten von E.R. Gilliland aufstellen^[17]:

$$D_{i,j} = \frac{CT^b \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{P \left[\left(\sum_i \nu_A \right)^{\alpha_1} + \left(\sum_j \nu_A \right)^{\alpha_2} \right]^{\alpha_3}} \quad (2.15)$$

wobei C , b , α_1 , α_2 und α_3 zu bestimmende Parameter sind. Fuller bestimmte diese Größen mit Hilfe von experimentellen Daten und erhält für $C = 1,0 \times 10^{-3}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{2}$, $\alpha_3 = 2$ und $b = 1,75$. Damit lassen sich die binären Diffusionskoeffizienten mit einer durchschnittlichen Abweichung von ungefähr 8,9% errechnen^[18].

2.3.2. Molekulare Poren-Diffusion

Die Diffusion in den Poren eines Feststoffs kann analog wie im freien „Gasraum“ durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben werden. Jedoch wird dazu im Gegensatz der binäre Diffusionskoeffizient mit einem Effektivitätsfaktor multipliziert. Dieser Faktor besteht aus der Porosität und der Tortousität des Feststoffes.

$$D_{i,j}^{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_{i,j} \quad (2.16)$$

Eingesetzt in das erste Fick'sche Gesetz erhält man

$$J_i = -c_{ges} D_{i,j}^{eff} \nabla x_i \quad (2.17)$$

Die Fläche der Porenöffnungen ist im Vergleich zur äußeren Gesamtfläche des Feststoffes als die Porosität ε_p definiert. Außerdem wird angenommen, dass das relative Porenvolumen des Feststoffes ebenfalls diesem Verhältnis entspricht; charakteristische Werte liegen zwischen $0,2 < \varepsilon_p < 0,7$.

Verhältnismäßig schwieriger lässt sich die Tortosität bestimmen. Sie wird ausschließlich aus experimentellen Diffusionsmessungen ermittelt. Typische Werte liegen zwischen 3 bis 7. Sind experimentelle Werte nicht vorhanden, so kann die Tortosität durch theoretische Abschätzungen nach Wheeler prognostiziert werden bzw. ein Näherungswert von 3 oder 4 verwendet werden^[9]. Die Tortosität fasst die unregelmäßige Gestalt des labyrinthartigen Porensystems zusammen. Zum Verständnis werden in einem Gedankenexperiment die Poren im Festkörper durch eine ideal zylindrische Form (siehe a) in Abb. 6) beschrieben. Wird die Wegstrecke der Poren durch Verkrümmung verlängert, entspricht dieser Dehnungsfaktor der Tortosität (siehe b) in Abb. 6); d.h. je größer die Tortosität, desto länger der imaginäre Weg durch die Pore.

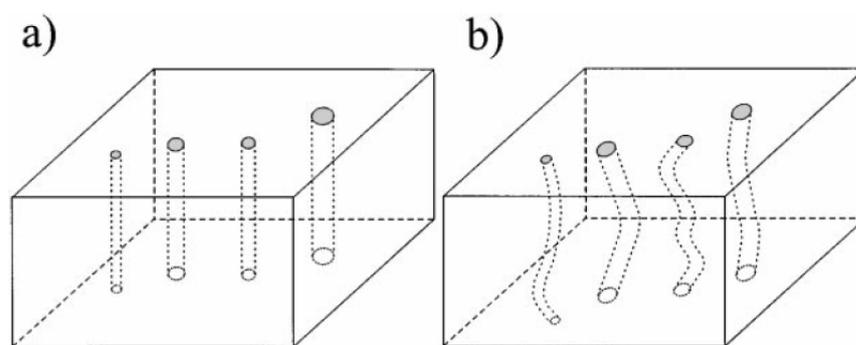


Abb. 6: Schematische Darstellung eines Porensystems^[19]

Die Problematik der Reduktion der Porenstruktur auf eine skalare Referenzgröße und die theoretischen Grundlagen zur Modellierung von 2D- bzw. 3D-Porensystemen sind in der Arbeit von F.J. Keil beschrieben^{[19],[20]}. P. Koci benutzte hochaufgelöste Bilder aus SEM- und TEM-Aufnahmen um detaillierte Informationen über ein Porensystem zu erhalten.

Mit diesen Informationen wurde ein digitales Abbild dieses Systems konstruiert, welches in einer Pt/ γ -Al₂O₃-katalysierten CO-Oxidation unter steady-state Bedingungen verwendet wurde^[21].

2.3.3. Stofftransport im Übergangsbereich von molekularer zu Knudsen Diffusion

Bei heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen können im porösen Medium aufgrund des Druckes und des Porendurchmesser Bedingungen vorliegen, bei denen sich das System zwischen molekularer Poren- und Knudsen-Diffusion (siehe Abschnitt 2.3.4) befindet^[9]. Eine quantitative Beziehung wurde von R.B. Evans, J. Truitt und G.M. Watson abgeleitet. Dieses Diffusionsmodell beinhaltet drei wichtige Befunde, die nötig sind, um ein allgemeingültiges Modell zu postulieren^[22]:

1. Das Verhältnis

$$\frac{J_1}{J_2} = -\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (2.18)$$

welches sowohl in der molekularen Poren- wie auch in der Knudsen-Diffusion gegeben ist. (Es leitet sich aus der gemittelten Massengeschwindigkeit des Gasmisches und durch den konstanten Gesamtdruck des Systems ab)^[2];

2. Die Bosanquet-Interpolationsformel

$$\frac{1}{D^{eff}} = \left(\frac{1}{D_{i,j}^{eff}} + \frac{1}{D_{i,k}} \right) \quad (2.19)$$

ist in Analogie wie die Berechnung des elektrischen Gesamtwiderstandes in einer Parallelschaltung;

3. Die Gleichungen der Diffusionsstromdichte beider Grenzfälle.

Werden alle Bedingungen zusammengefasst, berechnet sich ausgehend vom Fick'schen Gesetz mit zusätzlichem, druckabhängigem Funktionsterm $\delta_i(p)$

$$J_i = -D_{i,x}^{eff} \nabla c_i + x_i J \delta_i(p) \quad (2.20)$$

der Diffusionsstrom in der Pore bei konstantem Gesamtdruck nach

$$J_i = - \left(\frac{1 - \left(1 + \frac{J_j}{J_i}\right) x_i}{D_{i,j}^{eff}} + \frac{1}{D_{i,k}} \right)^{-1} \frac{p}{RT} \nabla x_i \quad (2.21)$$

In Analogie zum Fick'schen Gesetz entspricht der effektive Diffusionskoeffizient dem reziproken Ausdruck in Gl. (2.21). Dieser Ausdruck vereinfacht sich zur Interpolationsformel von Bosanquet, Gl. (2.19), wenn eine äquimolare Gegenstromdiffusionsdichte vorliegt, d.h. $J_i = -J_j$ ist.

Unabhängig dieser Tatsache können zwei Grenzfälle herausgearbeitet werden: Ist $D_{i,j}^{eff} \ll D_{i,k}$, wird der Stofftransportvorgang nur durch molekulare Porendiffusion bestimmt, d.h. in Gl. (2.21) vereinfacht sich der effektive Diffusionskoeffizient zu

$$D^{eff} = \frac{D_{i,j}^{eff}}{1 - \left(1 + \frac{J_j}{J_i}\right) x_i} \quad (2.22)$$

Sind beide Diffusionsstromdichten gleich groß, so ist der effektive Diffusionskoeffizient gleich dem effektiven binären Diffusionskoeffizient und erhält durch Einsetzen in das erste Fick'sche Gesetz der molekularen Porendiffusion Gl. (2.17). Für den Fall, dass $D_{i,j}^{eff} \ll D_{i,k}$ ist und die Diffusionsstromdichte J_j gegen Null geht, resultiert aus der Gl. (2.22)

$$D^{eff} = \frac{D_{i,j}^{eff}}{x_j} \quad (2.23)$$

wobei $(1 - x_i)$ durch x_j ersetzt wurde.

Ist $D_{i,j}^{eff} \gg D_{i,k}$, wird die Knudsen-Diffusion transportbestimmend, d.h. der effektive Diffusionskoeffizient wird gleich dem Knudsen-Diffusionskoeffizient und Gl. (2.21) nimmt folgende Form an

$$J_i = -c_{ges} D_{i,k} \nabla x_i \quad (2.24)$$

Gl. (2.24) beschreibt die Knudsen-Diffusion, die im folgenden Abschnitt 2.3.4 ausführlich beschrieben wird.

Aus diesen Überlegungen wird ersichtlich, „[...] dass der effektive Diffusionskoeffizient einer binären Gasmischung für ein poröses Medium (im Übergangsgebiet) keine konstante Stoffgröße ist, wie es die Einzelkoeffizienten für die effektive molekulare bzw. Knudsen-Diffusion sind, sondern dass (diese) von der Konzentration (bzw. des Druckes) sowie von der Größe und Richtung der (Diffusionsstromdichte) der beiden Komponenten abhängt.“^[9]

Diese Tatsache ist entscheidend für die experimentelle Ermittlung effektiver Diffusionskoeffizienten durch stationäre Messverfahren, wie z.B. das Verfahren von Wicke und Kallenbach.

2.3.4. Knudsen-Diffusion

Die Knudsen-Diffusion beschreibt, wie oben schon erwähnt, einen Grenzfall der Poren-Diffusion. Bei kleinen Gasdrücken oder kleinen Porendurchmessern kollidieren die diffundierenden Moleküle weitaus öfter mit der Porenwand, als dass sie sich untereinander stoßen. Eine ausschlaggebende Größe ist die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ der Moleküle, die sich durch

$$\bar{\lambda} = \frac{V}{\sqrt{2}N_A} \frac{1}{\pi\sigma^2} \quad (2.25)$$

berechnen lässt, wobei σ^2 der Molekülquerschnitt, V das Molvolumen des Gases und N_A die Avogadro-Konstante ist. Ist die mittlere freie Weglänge größer als der Porendurchmesser, so kann die Knudsen-Diffusion als dominanter Stofftransportmechanismus gesehen werden.

Die allgemeine Beschreibung der Knudsen-Diffusionsstromdichte durch das erste Fick'sche Gesetz wurde in Gl. (2.24) im vorigen Abschnitt vorweggenommen. Im Folgenden wird ausgehend von der kinetischen Gastheorie die Knudsen-Diffusionsstromdichte und deren Diffusionskoeffizient abgeleitet. Diffundiert eine Spezies in x-Richtung durch **eine** zylindrische Pore beträgt

$$J_i = -\frac{4d_p}{3\sqrt{2\pi}M_iRT} \frac{dp_i}{dx} \quad (2.26)$$

bzw. bei Zugrundelegung des idealen Gasgesetzes

$$J_i = -\frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \frac{dc_i}{dx} = -\frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} c_{ges} \frac{dx_i}{dx} \quad (2.27)$$

In Analogie zum ersten Fick'schen Gesetz kann der Diffusionskoeffizient als

$$D_{i,k}^I = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2.28)$$

beschrieben werden. Der Wurzelausdruck entspricht der mittleren Molekülgeschwindigkeit. Liegt nun ein ganzes Netzwerk aus einzelnen zylindrischen Poren vor, wie es in einem porösen Feststoff der Fall ist, so kann in Übereinstimmung zur molekularen Porendiffusion der Diffusionskoeffizient durch die Porosität und die Tortosität erweitert werden und es folgt

$$D_{i,k} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_{i,k}^I = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} = K_0 v_i \quad (2.29)$$

Der Faktor K_0 vor der mittleren Geschwindigkeit v_i ist auch als Strukturfaktor für poröse Medien bekannt und spezifisch für die Knudsen-Diffusion. *„Üblicherweise wird der gleiche Tortositätsfaktor für molekulare und Knudsen-Diffusion zugrundegelegt; streng genommen müsste jedoch zwischen beiden Fällen unterschieden werden.“*^[9]

2.3.5. Oberflächendiffusion

Wenn die Poren Durchmesser erreichen, die kleiner als 2nm sind, werden Oberflächenkräfte von entscheidender Bedeutung für das Diffusionsverhalten einzelner Spezies. Ebenfalls sind sterische Effekte der Moleküle relevante Faktoren, die einen Einfluss ausüben^[3].

Die Moleküle, die durch Wechselwirkungen auf einer Oberfläche adsorbieren, besitzen je nach Stärke der Adsorption eine beträchtliche laterale Beweglichkeit. Die Diffusion wird zu einem Prozess mit einer Aktivierungsenergie (siehe Abb. 7).

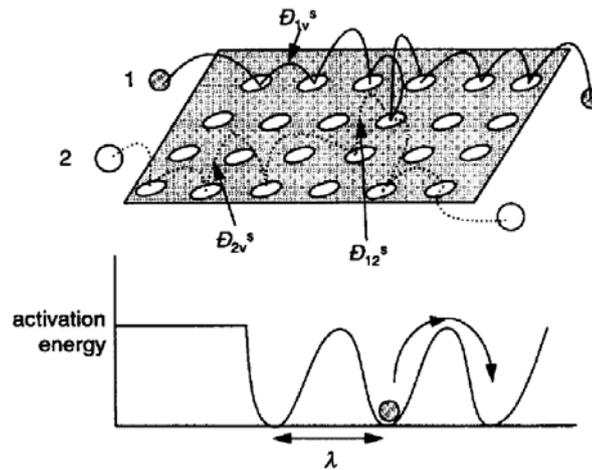


Abb. 7: (oben) Schematische Modell der Oberflächendiffusion einer adsorbierten Spezies 1 und 2. D_{ij} repräsentieren die Diffusionskoeffizienten. (unten) Energie(x)-Diagramm des aktivierten Diffusionsprozesses^[3]

Der dadurch in Richtung eines Konzentrationsgefälles hervorgerufene Stoffstrom wird als Oberflächendiffusion bezeichnet. Wenn davon ausgegangen wird, dass sich zwischen der diffundierenden Spezies und der Oberfläche das Adsorptionsgleichgewicht einstellt, verläuft der Gradient der Konzentration auf der Porenoberfläche analog wie im Gasraum^[9]. Die Oberflächendiffusionsstromdichte kann durch

$$J_{i,surf} = \frac{D_{i,surf}}{\tau_s} S_V \nabla c_{i,surf} \quad (2.30)$$

beschrieben werden, wobei τ_s ein dimensionsloser Oberflächentortousitätsfaktor, $c_{i,surf}$ die Oberflächenkonzentration der Spezies i und S_V die spezifische innere Oberfläche des porösen Feststoffes sind. Aus dem unteren Schaubild in Abb. 7 wird ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient von der Temperatur abhängt. Diese Abhängigkeit kann durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Andererseits kann ein Zusammenhang des Diffusionskoeffizienten mit der Sprungfrequenz ν_i des adsorbierten Moleküls und einem „Verschiebungsfaktor“ γ_D verknüpft werden. Die Sprungfrequenz selbst ist von der Oberflächenbesetzung θ_i und dadurch indirekt von der Temperatur abhängig.

$$D_{i,surf} = \frac{1}{z} \gamma_D^2 \nu_i(\theta_i) \quad (2.31)$$

Die Anzahl der benachbarten Plätze wird durch den Faktor z gegeben. Um auch die Wechselwirkung von benachbarten Spezies j mit zu berücksichtigen, muss der Diffusi-

onskoeffizient erweitert werden. In diesem Fall kann der Diffusionskoeffizient als Austauschgröße betrachtet werden, der die Neubesetzung einer adsorbierten Spezies j durch die Spezies i beschreibt. Dabei wird die niedrigere Sprungfrequenz der beiden Spezies als dominante Größe gesehen, während die höhere Frequenz in der Gleichung vernachlässigt wird. Nach diesem simplen Model lässt sich Gl. (2.31) in

$$D_{i,j}^{surf} = \frac{1}{z} \gamma_D^2 v_j(\theta_t), \quad v_j < v_i \quad (2.32)$$

bzw.

$$D_{i,j}^{surf} = \frac{1}{z} \gamma_D^2 v_i(\theta_t), \quad v_i < v_j \quad (2.33)$$

umschreiben^[3]. „Bei den für industrielle Prozesse üblichen Drücken und Temperaturen ist der Beitrag der Oberflächendiffusion zum gesamten diffusiven Stofftransport im Allgemeinen jedoch so gering, sodass er meist vernachlässigbar ist.“^[9]

2.3.6. Konfigurale Diffusion

Der Begriff der konfiguralen Diffusion findet Anwendung für poröse Medien deren Porendurchmesser im molekularen Bereich von etwa 0,3 - 1 nm liegen. Während hochporöse und oberflächenreiche Feststoffe meist Porendimensionen von 2 – 5 nm besitzen, erreichen die Porendurchmesser von Zeolithen Werte unter 1 nm. Die Größe des Diffusionskoeffizienten wurde im Bereich von $10^{-13} - 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt^[23]. Wie die Oberflächendiffusion ist auch die konfigurale Diffusion ein Prozess mit einer Aktivierungsenergie; charakteristische Werte liegen zwischen 12 – 45 kJ mol^{-1} .^[9]

2.3.7. Poiseuille Strömung in Poren

Heterogen katalysierte Reaktionen können unter Umständen mit starken Volumenänderungen verbunden sein, die einen Gradienten des Gesamtdruckes in den Poren verursachen, die eine der Diffusion überlagerte Strömung induzieren^[9]. Diese wird als Poiseuille-Strömung bezeichnet und ist aus dem Hagen-Poiseuille-Gesetz abgeleitet und ist das Produkt aus der Querschnittsfläche A_C , der Dichte ρ und der Durchschnittsgeschwindigkeit $\langle v \rangle$ des Fluids.

Für eine ausgebildete, laminare und inkompressible Strömung eines Newton'sches Fluid gilt für das Geschwindigkeitsprofil

$$v = \frac{r_c^2}{4\eta L} \Delta p \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 \right] \quad (2.34)$$

wobei der Kanalradius durch r_c und die Kanallänge durch L gegeben sind. Die Durchschnittsgeschwindigkeit berechnet sich aus dem Verhältnis des Volumenflusses zur Querschnittsfläche^[13].

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{r_c} v r dr d\theta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{r_c} r dr d\theta} = \frac{r_c^2}{8\eta L} \Delta p \quad (2.35)$$

Somit ergibt sich die Hagen-Poiseuille-Gleichung zu

$$\omega_{Pois} = \underbrace{\pi r_c^2}_{A_c} \rho \frac{r_c^2}{8\eta L} \Delta p \quad (2.36)$$

mit dem Massenfluss ω_{Pois} . Die Gesamt- J_{Pois} bzw. die Teilchenstromdichte $J_{i,Pois}$ der Poiseuille-Strömung (in Masseneinheiten) ist durch

$$J_{Pois} = \rho \frac{r_c^2}{8\eta L} \Delta p = \rho \underbrace{\frac{r_c^2}{8\eta L} RT \Delta c_{ges}}_{D_{Pois}} \quad (2.37)$$

bzw.

$$J_{i,Pois} = x_i J_{Pois} \quad (2.38)$$

definiert. Betrachtet man den Stofftransport formal als diffusiven Transport, so lässt sich der Poiseuille-Diffusionskoeffizient, wie in Gl. (2.37) gegeben, beschreiben.

Die Gesamtstromdichte $J_{i,ges}$ einer Spezies i der Gasmischung in einer Pore setzt sich dementsprechend aus der Diffusionstromdichte J_i und dem vom Gesamtdruck abhängigen Poiseuille-Strom $J_{i,Pois}$ zusammen.

$$J_{i,ges} = -D_i \nabla c_i + D_{Pois} x_i \frac{\Delta c_{ges}}{L} \quad (2.39)$$

„Ob der konvektive Stofftransport[...] bei einer heterogen katalysierten Reaktion, die an einem porösen Kontakt verläuft, berücksichtigt werden muss, ist in jedem Einzelfall durch einen Vergleich der beiden Terme auf der rechten Seite von Gl. (2.39) zu entscheiden.“^[9]

2.4. Stoßintegrale $\Omega^{(l,s)}$

Für die Ableitung der Stoßintegrale, die zur Diffusion benötigt werden, sei an dieser Stelle die Darstellung auf die wichtigsten Formeln reduziert und für die allgemeinere Betrachtung auf die Literatur verwiesen. Im ersten Teil dieses Abschnittes ist die Ableitung der Gl. (2.9) herangezogen worden, um einen nachvollziehbaren Übergang zu den Stoßintegralen zu erhalten, die im zweiten Teil beschrieben werden.

S. Chapman und T.G. Cowling haben gezeigt, dass die Linearkombinationen der Stoßintegrale die Klammerintegrale (siehe linke Seite von Gl. (2.40) und (2.41)) der Transportkoeffizient-Gleichungen ersetzen können, die durch die Sonine-Polynom-Entwicklung $S_n^{(m)}$ (Index n beträgt für den diffusiven Stofftransport 3/2; Index m wird durch die Näherung (s. unten) bestimmt) beschrieben sind^{[2],[24]}.

$$[S_{3/2}^{(0)}(W_i)W_i; S_{3/2}^{(0)}(W_i)W_i]_{ij} = 8 \frac{M_j}{M_i + M_j} \Omega_{ij}^{(1,1)} \quad (2.40)$$

$$[S_{3/2}^{(0)}(W_i)W_i; S_{3/2}^{(0)}(W_j)W_j]_{ij} = -8 \frac{\sqrt{M_i M_j}}{M_i + M_j} \Omega_{ij}^{(1,1)} \quad (2.41)$$

Der Diffusionskoeffizient kann durch eine sehr gute Näherung aus nur einem Term der Sonine-Polynom-Entwicklung erhalten werden, d.h. in Gl. (2.42) ist $\xi = 1$.

$$D_{ij}(\xi) = \left(\frac{n_i \rho}{2n_{ges}^D M_j} \right) \sqrt{\frac{2kT}{M_i}} c_{i0}^{(j,i)}(\xi) \quad (2.42)$$

Der Term $c_{i0}^{(j,i)}(1)$ kann aus folgender Beziehung

$$\sum_i \tilde{Q}_{ij}^{00} c_{i0}^{(j,i)}(1) = -\frac{3}{16} (\delta_{ij} - \delta_{ii}) \sqrt{2kT} \quad (2.43)$$

berechnet werden, wobei \tilde{Q}_{ij}^{00} die erwähnten Klammerintegrale enthalten und δ_{ij} das Kronecker-Symbol ist; Null für ungleiche Indizes, 1 für gleiche Indizes.

$$\tilde{Q}_{ij}^{00} = \sum_j n_i^D n_j^D \left[\delta_{ij} \left[S_{3/2}^{(0)}(W_i)W_i; S_{3/2}^{(0)}(W_i)W_i \right]_{ij} + \delta_{jl} \left[S_{3/2}^{(0)}(W_i)W_i; S_{3/2}^{(0)}(W_j)W_j \right]_{ij} \right] \quad (2.44)$$

Fasst man die Gl. (2.40)-(2.44) zusammen, erhält man für den binären Diffusionskoeffizienten

$$D_{ij}(1) = \frac{3}{16} \frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \frac{kT}{n_{ges}^D \Omega_{ij}^{(1,1)}(T)} \quad (2.45)$$

wobei n_{ges}^D bzw. n_i^D die Teilchendichten des Systems bzw. der Spezies i sind, die durch

$\frac{p}{kT}$ bzw. $\frac{p_i}{kT}$ beschrieben werden können. Der Vergleich der Gl. (2.45) mit Gl. (2.9) zeigt

deren Unterschied durch die Definition des Stoßintegrals. Um zu beweisen, dass beide Gleichungen identisch sind, muss das Stoßintegral in Gl. (2.45) in die reduzierte Form umgeschrieben werden. Als Konsequenz sind die Variablen für das Stoßintegral in den reduzierten Zustand umzuschreiben.

Die Kollisionen zwischen Molekülspezies i und j des Diffusionskoeffizienten werden durch die sogenannten Stoßintegrale abgebildet.

$$\Omega_{i,j}^{(l,s)} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{ij}}} \int_0^\infty \int_0^\infty \exp[-\gamma_{ij}^2] \gamma_{ij}^{2s+3} (1 - \cos^l \chi) b db d\gamma_{ij} \quad (2.46)$$

In diesem Integral ist die reduzierte Masse der kollidierenden Moleküle durch μ_{ij} und die Boltzmann-Konstante durch k gegeben. Die reduzierte relative Anfangsgeschwindigkeit der kollidierenden Moleküle ist durch g_{ij} gegeben.

$$g_{ij} = \sqrt{\frac{\mu_{ij}}{2kT} \underbrace{\left[\frac{p_i^m}{M_i} - \frac{p_j^m}{M_j} \right]}_g} \quad (2.47)$$

Der Klammerausdruck in Gl. (2.47) ist die Relativgeschwindigkeit g_{ij} und wird aus der Differenz der Impulse p^m berechnet. Der Winkel χ beschreibt die Ablenkung der Moleküle

aus ihrer Flugbahn, d.h. die Änderung der Geschwindigkeitsvektoren. Sie ist eine Funktion von g_{ij} und dem Stoßparameter b , der auch in Gl. (2.46) vorhanden ist.

$$\chi(g_{ij}, b) = \pi - 2b \int_0^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \left(\frac{\varphi(r)}{0,5\mu_{ij}g_{ij}^2} \right) - \left(\frac{b^2}{r^2} \right)}} \quad (2.48)$$

In dieser Gleichung erscheint die potentielle Energie $\varphi(r)$, die durch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander entsteht. Die potentielle Energie von sphärischen, nicht-polaren wechselwirkenden Molekülen wird z.B. durch das Lennard-Jones-(6-12)-Potential

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.49)$$

abgebildet. Die Anziehung, die durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Moleküle zustande kommt, wird durch den Term mit der sechsten Potenz beschrieben. Der Gleichgewichtsabstand ist bei $r = \sqrt[6]{2}\sigma$ gegeben. Die Abstoßung der Teilchen ist durch die zwölfte Potenz gegeben. Eine physikalische Bedeutung kann diesem Term nicht zugeschrieben werden, da dieser aus einer rein mathematischen Überlegung entstand. Es müssen für kleine Abstände die repulsiven Kräfte gegenüber den anziehenden Kräften überlegen sein, damit $\varphi(r)$ entsprechend stark zunimmt.

Das modifizierte Buckingham-(6 Exp)-Potential bietet eine weitere Möglichkeit die $\varphi(r)$ zu beschreiben. Für $r \geq r_{\max}$ ist

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left[\frac{6}{\alpha} \exp\left(\alpha \left[1 - \frac{r}{r_m} \right] \right) - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (2.50)$$

wobei für $r \leq r_{\max}$ ergibt

$$\varphi(r) = \infty \quad (2.51)$$

Es bedeuten: r_m der Abstand für das Energieminimum von $\varphi(r)$, r_{\max} der Abstand für das Energiemaximum von $\varphi(r)$ und α die Steilheit der Abstoßung.

Das Doppelintegral in Gl. (2.46) lässt sich sehr schwer analytisch berechnen. Wenn allerdings eine große Anzahl von χ -Werten berechnet wurden, kann das Doppelintegral numerisch gelöst werden, um das Stoßintegral zu erhalten^[2].

Die empirische Beziehung von U.R. Hattikudur und G. Thodos für das reduzierte Stoßintegral $\Omega^{(1,1)*}$ ist durch

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = \frac{1,069}{(T^*)^{0,1580}} + \frac{0,3445}{e^{0,6537T^*}} + \frac{1,556}{e^{2,099T^*}} + \frac{1,976}{e^{6,488T^*}} \quad (2.52)$$

gegeben^[25]. Die Autoren verwendeten für ihre Korrelation die tabellierten Werte von J.O. Hirschfelder. Die durchschnittliche Abweichung von $T^* = 0,3$ bis $T^* = 400$ beträgt 0,12%.

2.5. Maxwell-Stefan-Gleichung

Für die Diffusion eines Mehrkomponenten-System bei niedrigem Druck bietet folgende Gleichung eine sehr gute Näherung^[13].

$$\nabla x_i = - \sum_{j=1}^N \frac{x_i x_j}{D_{ij}^{MS}} (u_i - u_j) = - \sum_{j=1}^N \frac{1}{c_{ges} D_{ij}^{MS}} (x_j J_i - x_i J_j) \quad (2.53)$$

Der Diffusionskoeffizient D_{ij}^{MS} berechnet sich analog dem binären Diffusionskoeffizient

durch Gl. (2.7), (2.9) oder (2.15), d.h. es werden $\frac{N(N-1)}{2}$ Koeffizienten benötigt. Diese

Gleichung ist als Maxwell-Stefan-Gleichung bekannt. Ausgehend von der kinetischen Gastheorie beschreibt J.C. Maxwell eine Transportgleichung für ein binäres System, während Stefan diese zur einer N -Spezies Diffusionsgleichung erweiterte^{[13],[26],[27]}. Besonderes Interesse dieser Beschreibung liegt in der theoretischen Abbildung der osmotischen Diffusion, der Umkehrdiffusion sowie der Diffusionsbarriere.

Im Folgenden ist eine anschauliche Entwicklung der Gl. (2.53) dargelegt. Bevor jedoch der allgemeine N -Komponenten Fall abgeleitet wird, wurde sich auf ein binäres und eindimensionales (x -Richtung) System beschränkt. Damit sich die relative Bewegung der Moleküle untereinander ändert, muss sich eine Kraft auf jedes der Teilchen ausüben. Diese Kraft, die sich auf jedes Teilchen der Spezies i auswirkt, kann aus einer Kräftebilanz in ei-

dem bestimmten Kontrollvolumen leicht berechnet werden (siehe Abb. 8). Die Querschnittsfläche (rotes Rechteck), die für die Diffusion gegeben ist, beträgt 1 m^2 . Der Diffusionsweg entspricht der Länge dx .

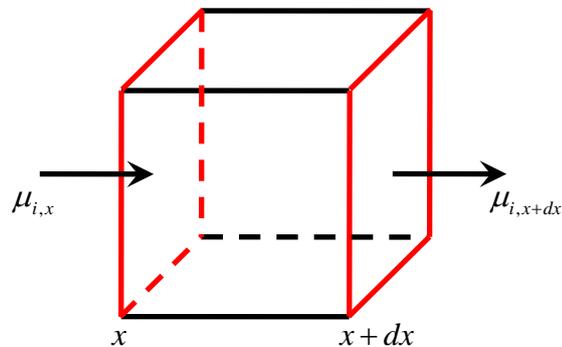


Abb. 8: Kräftebilanz in einem Kontrollvolumen, das mit einem idealen Gas gefüllt ist

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck erhält man für die Kräftebilanz

$$\frac{d\mu_i}{dt} = -\frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.54)$$

Diese Kräftebilanz kann auch durch die Reibung der diffundierenden Moleküle geschrieben werden. Dabei wird angenommen, dass der Reibungswiderstand der betrachteten Spezies i proportional zur Geschwindigkeitsdifferenz der beiden Spezies ist. Die Geschwindigkeitsdifferenz wird durch die Konzentration bzw. dem Molenbruch der anderen Komponente j gewichtet. Der Proportionalitätsfaktor, welcher als Widerstandskoeffizient interpretiert werden kann, ist durch die allgemeine Gaskonstante, die Temperatur und den Diffusionskoeffizienten gegeben (siehe Abb. 9).

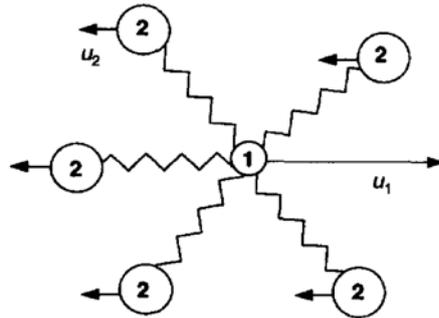


Abb. 9: Schematische Darstellung des Reibungswiderstandes auf die Spezies 1; Spezies (Kugel), Geschwindigkeitsvektoren (Pfeile), Widerstandskoeffizient (Verbindungsline)^[3]

Somit ergibt sich für stationäre Bedingungen zusammen mit Gl. (2.54)

$$-\frac{d\mu_i}{dx} = \frac{RT}{D_{ij}} x_j (u_i - u_j) \quad (2.55)$$

Werden beide Seiten mit $\frac{x_i}{RT}$ multipliziert und wird die rechte Seite in Abhängigkeit der molaren Teilchenstromdichte ($J_i = c_{ges} x_i u_i$) geschrieben, lässt sich Gl. (2.55) in

$$-\underbrace{\frac{x_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx}}_{\frac{dx_i}{dx}} = \frac{x_j J_i - x_i J_j}{c_{ges} D_{ij}} \quad (2.56)$$

umschreiben. Diese Gleichung ist für ein binäres System mit Gl. (2.53) identisch.

Dieser Mechanismus ist nicht nur auf ein binäres System beschränkt, sondern lässt sich auch auf ein Mehrkomponenten System erweitern. Dabei ist die Reibung, die sich auf die Teilchen einer Spezies ausüben, nicht mehr durch den Ausdruck auf der rechten Seite in Gl. (2.55) vollständig erfasst. Dieser Term muss durch

$$-\frac{d\mu_i}{dx} = \sum_{j=1}^N RT x_j \left(\frac{u_i - u_j}{D_{ij}} \right) \quad (2.57)$$

erweitert werden, d.h. in Abb. 9 würden ausgehend von der Spezies 1 weitere Verbindungslinien zu den N weiteren Komponenten auftreten. Diese Gleichung lässt sich analog wie Gl. (2.55) entwickeln und ist, wenn der dreidimensionale Fall betrachtet wird, identisch mit der Maxwell-Stefan-Gleichung in Gl. (2.53).

C.F. Curtiss und J.O. Hirschfelder erhalten ausgehend von der Chapman-Enskog-Theorie eine analoge Beschreibung der N -Komponenten Diffusion^[2].

Ein Gasgemisch wird durch eine Reihe von Verteilungsfunktionen vollständig beschrieben. Die Verteilungsfunktion gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Molekül an der Position r und mit der Geschwindigkeit u_i zum Zeitpunkt t anzutreffen ist.

$$f_i = f_i(r, u_i, t) \quad (2.58)$$

Diese Funktionen müssen die Boltzmann-Gleichungen mit Integral-Differential-Verhalten erfüllen.

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + u_i \nabla_r f_i + F_i \nabla_{u_i} f_i = - \sum_j \iiint (f_i f_j - f_i' f_j') g_{ij} b db d\epsilon d u_j \quad (2.59)$$

In dieser Gleichung beschreiben ∇_r und ∇_{u_i} die Gradienten in den Koordinaten des Ortes und der Geschwindigkeit. Die Verteilungsfunktion f_i' , welche das System nach bzw. bei der Kollision beschreibt, ist funktionell analog zur Verteilungsfunktion f_i , außer dass die Geschwindigkeit nach der Kollision als Argument genommen wird, d.h.

$$f_i' = f_i(u_i') \quad (2.60)$$

Die lokale Maxwell'sche Verteilungsfunktion ist durch

$$f_i^{(0)} = n_i^D \left(\frac{M_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(- \frac{M_i}{2\pi kT} (u_i - \bar{u}_{avg})^2 \right) \quad (2.61)$$

gegeben, wobei \bar{u}_{avg} die lokale Durchschnittsgeschwindigkeit darstellt und durch

$$\bar{u}_{avg} = \frac{1}{\rho} \sum_i M_i \cdot \underbrace{\int u_i f_i du_i}_{\text{Geschwindigkeitsdichte}} \quad (2.62)$$

berechnet werden kann. Die eigentliche Verteilungsfunktion erhält man aus der Störungsmethode nach Enskog.

$$f_i = f_i^{(0)}(1 + \phi_i) \quad (2.63)$$

wobei die Störungsfunktion durch ϕ_i beschrieben ist. Diese Funktion hängt von der Temperatur, der lokalen Durchschnittsgeschwindigkeit und der Konzentration ab. Somit ergibt sich mit Gl. (2.59) und (2.63) das Ergebnis zur Beschreibung von ϕ_i :

$$f_i^{(0)} \left[\left(b_i : \nabla_r \bar{u}_{avg} \right) + \left(\frac{n_i^D}{n_i^D} C_i \cdot d_i \right) - \left(\left(\frac{5}{2} - W_i^2 \right) C_i \nabla_r \ln T \right) \right] = - \sum_i \iiint \left[\phi_i + \phi_j - \phi'_i - \phi'_j \right] \times f_i^{(0)} f_j^{(0)} g_{ij} b db d\epsilon du_j \quad (2.64)$$

Auf die vollständige Ausführung der Lösung von Gl. (2.64) sei verzichtet und auf die Literatur verwiesen^{[2],[15]}. Jedoch sei erwähnt, dass der Term d_i ,

$$d_i = \nabla_r \left(\frac{n_i^D}{n^D} \right) + \left(\frac{n_i^D}{n^D} + \frac{n_i^D M_i}{\rho} \right) \nabla_r (\ln p) - \left(\frac{n_i^D M_i}{\rho \cdot p} \right) \left(\rho F_i - \sum_j n_j^D M_j F_j \right) \quad (2.65)$$

bekannt als „driving-force“, der linken Seite von Gl. (2.53) entspricht, wenn der Druck p konstant ist und keine weiteren Kräfte F_i das System beeinflussen.

Das Dreifachintegral wird durch die Störungsfunktionen ϕ_i maßgeblich bestimmt, die durch Sonine-Polynome nach der Näherung von Chapman und Cowling beschrieben werden können. Mit Hilfe der Lösung von Gl. (2.64) und der Gleichung zur Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit u_i^D

$$u_i^D = \frac{1}{n_i^D} \int (u_i - \bar{u}_{avg}) \phi_i f_i^{(0)} d(u_i - \bar{u}_{avg}) \quad (2.66)$$

erhält man bei konstanter Temperatur einen analogen Ausdruck zur Beschreibung der Diffusionsstromdichte wie in Gl. (2.53) gegeben^[2].

Es sei an dieser Stelle auf die Nachteile der Maxwell-Stefan-Gleichungen hingewiesen. Für dichte Gase, Flüssigkeiten und Polymere wurde gezeigt, dass Gl. (2.53) immer noch gültig ist, jedoch entsprechen die binären Diffusionskoeffizienten nicht mehr den einzusetzenden Diffusionskoeffizienten^[13]. Außerdem ist es schwierig, die Maxwell-Stefan-Gleichung mit der Massenbilanz zu kombinieren, ohne dabei eine Spezies als Lösungsmittel zu definieren^[28].

2.6. Dusty-Gas-Modell

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist das DGM eine Weiterentwicklung der Maxwell-Stefan-Gleichung, um die Diffusion in porösen Medien zu beschreiben. Zu Beginn wird für die Entwicklung die rechte Seite der Gl. (2.53) getrennt betrachtet. Diese entspricht dem „driving force“-Term; vgl. hierzu Gl. (2.65).

Für den Fall, dass der Druck nicht konstant ist und auf die Teilchen Kräfte \tilde{F}_i wirken können, lässt sich d_i folgendermaßen

$$d_i \equiv -\frac{x_i}{RT} \nabla_T \mu_i + \rho_i \tilde{F}_i \quad (2.67)$$

definieren. Unter der Wirkung von externen Kräften auf die einzelnen Teilchen muss der Impuls des Gesamtsystems trotzdem erhalten bleiben, d.h.

$$-\frac{1}{\rho} \nabla p + \sum_{j=1}^n y_j \tilde{F}_j = \frac{d\bar{u}}{dt} + \nabla \tau_s \quad (2.68)$$

wobei τ_s der Spannungstensor ist. Das mechanische Gleichgewicht (rechte Seite von Gl. (2.68)) stellt sich für die diffusionsrelevanten Prozesse wesentlich schneller ein als das thermodynamische Gleichgewicht (linke Seite). Daher kann angenommen werden, dass

$$\frac{d\bar{u}}{dt} + \nabla \tau_s \approx 0 = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \sum_{j=1}^n y_j \tilde{F}_j \quad (2.69)$$

ist. Somit lassen sich die beiden rechten Terme der Gl. (2.69) unter Berücksichtigung der stoffspezifischen Dichte zur Gl. (2.67) hinzu addieren. Für den Fall einer Mischung aus idealen Gasen kann die Maxwell-Stefan-Gleichung nun für den allgemeinen Fall aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} d_i &\equiv -\nabla c_i' - \frac{y_i}{p} \nabla p + \frac{\rho_i}{p} \left(\tilde{F}_i - \sum_{j=1}^N y_j \tilde{F}_j \right) \\ &= \sum_{j=1}^N \frac{1}{c_{ges} D_{ij}^{MS}} (x_j J_i - x_i J_j) \end{aligned} \quad (2.70)$$

Diese Gleichung bildet die Ausgangsgleichung zur anschaulichen Entwicklung des DGMs.

Die Idee des DGMs ist relativ unkompliziert. Dabei wird das poröse Medium nicht als vernetztes Feststofflabyrinth beschrieben, sondern durch überdimensional große und gleichmäßig verteilte Moleküle („dust“) definiert. Der „dust“ kann nun in der theoretischen Beschreibung als weitere Spezies der Gasmischung gesehen werden, d.h. das System besteht somit aus $(N + 1)$ -Komponenten. Diese Pseudo-Mischung wird durch einen Strich (Prime) an den einzelnen Variablen und Parametern der Gleichung kenntlich gemacht.

$$\begin{aligned}
 & -\nabla c'_i - \frac{y'_i}{p'} \nabla p + \frac{\rho'_i}{p'} \left(\tilde{F}_i - \sum_{j=1}^{N+1} y'_j \tilde{F}_j \right) \\
 & = \sum_{j=1}^{N+1} \frac{1}{c'_{ges} D'_{ij}{}^{MS}} (x'_j J_i - x'_i J_j)
 \end{aligned} \tag{2.71}$$

wobei $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ist. Um die Gleichung des DGM zu erhalten, müssen folgende Annahmen getroffen werden:

- a) Die „dust“-Konzentration ist räumlich gleichmäßig verteilt,
- b) der „dust“ ist bewegungslos, d.h. seine Teilchenstromdichte ist gleich Null,
- c) die molare Masse der „dust“-Moleküle ist unendlich groß.

Damit die Bedingung b) erfüllt wird, müssen die „dust“-Moleküle durch eine externe Kraft \tilde{F}_{N+1} auf ihren Positionen gehalten werden, um sie daran zu hindern sich zu bewegen. Wenn auf die Spezies keine Kräfte wirken, folgt somit aus Gl. (2.71)

$$\begin{aligned}
 & -\nabla c'_i - \frac{y'_i}{p'} \nabla p + \frac{\rho'_i}{p'} y'_{N+1} \tilde{F}_{N+1} \\
 & = \frac{x'_{N+1} J_{N+1}}{c'_{ges} D'_{i,N+1}{}^{MS}} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{c'_{ges} D'_{ij}{}^{MS}} (x'_j J_i - x'_i J_j)
 \end{aligned} \tag{2.72}$$

Auf der rechten Seite können die Parameter der Pseudo-Mischung durch effektive Transportparameter

$$D_{ij}^{eff} = \frac{c'_{ges} D'_{ij}{}^{MS}}{c_{ges}} \tag{2.73}$$

$$D_{i,k} = \frac{D'_{i,N+1}{}^{MS}}{x'_{N+1}} \tag{2.74}$$

ersetzt werden, wobei D_{ij}^{eff} der effektive binäre Diffusionskoeffizient und $D_{i,k}$ der Knudsen-Diffusionskoeffizient bedeuten. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Anschaulichkeit der in Abschnitt 2.3.2 bzw. 2.3.4 abgeleiteten Koeffizienten nicht durch die dortige Modellvorstellungen analog für das DGM übertragen werden dürfen. Trotzdem können die Diffusionskoeffizienten mit den Gl. (2.16) und (2.29) berechnet werden.

Auf die Umrechnung der linken Seite von Gl. (2.72) sei hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen^{[29],[30]}. Die allgemeine Form des DGMs ist durch

$$\begin{aligned} & -\nabla x_i - \left(\frac{1}{RT} + x_i \frac{\alpha'_i B_0}{\eta D_{i,k}} \right) \nabla p \\ & = \frac{J_i}{D_{i,k}} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{D_{ij}^{eff}} (x_j J_i - x_i J_j) \end{aligned} \quad (2.75)$$

entsprechend definiert. Der zweite Term in der Klammer beschreibt den viskosen Fluss bzw. Darcy's Flow in der Pore. Dieser addiert sich zur Molekülgeschwindigkeit u_i , daher erweitert sich die Geschwindigkeitsdifferenz in Gl. (2.57) zu

$$\left(u_i - u_j + \frac{B_0}{\eta} \nabla p (\alpha_i - \alpha_j) \right) \quad (2.76)$$

wobei α der viskose Selektivitätsfaktor und B_0 die Permeabilität ist. Der Selektivitätsfaktor in Gl. (2.75) α' ist durch

$$\alpha'_i = \alpha_i + \sum_{j=1}^N x_j \frac{D_{i,k}}{D_{ij}^{eff}} (\alpha_i - \alpha_j) \quad (2.77)$$

gegeben. Für relativ große Moleküle, die sich innerhalb von kleinen Poren befinden und sich daher eher im Zentrum der Pore aufhalten, ist $\alpha_i > 1$. Für Spezies, die sehr stark auf der Porenoberfläche adsorbieren können, nimmt α_i Werte kleiner Eins an. Die Permeabilität ist abhängig von der Struktur des Mediums und wurde für diesen Fall nach

$$B_0 = \frac{d_p^2}{80} \cdot \frac{\varepsilon_p^2}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (2.78)$$

berechnet. Der Porendurchmesser ist durch d_p gegeben^[3].

In der Arbeit von E.S. Hecht et al. sowie im Programm DETCHEM^{SOFC} ist das DGM durch

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{-\nabla x_i - x_i \frac{\alpha_i B_0}{\eta D_{i,k}} \nabla p}_{d_i^{DGM}} \\
 & = \frac{J_i}{D_{i,k}} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{D_{ij}^{eff}} (x_j J_j - x_i J_i)
 \end{aligned} \tag{2.79}$$

definiert^{[31],[32]}. Gl. (2.79) kann in eine n-dimensionale Matrixnotation umgeschrieben werden, um einen deutlicheren Ausdruck für die Diffusionsstromdichten zu erhalten, wie sie z.B. im ersten Fick'schen Gesetz beschrieben sind. Der Term d_i^{DGM} steht stellvertretend für die linke Seite von Gl. (2.79).

$$J_i = -[D^{DGM}]^{-1} \cdot d_i^{DGM} \tag{2.80}$$

Der „Diffusionskoeffizient“ in Gl. (2.80) wird durch $[D^{DGM}]$, eine n-dimensionale, quadratische Matrix, ersetzt, die aus folgenden Elementen

$$[D^{DGM}]_{ii} = -\frac{1}{D_{i,k}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{x_j}{D_{ij}^{eff}} \tag{2.81}$$

$$[D^{DGM}]_{ij(i \neq j)} = -\frac{x_i}{D_{ij}^{eff}} \tag{2.82}$$

besteht. Sie wird im Folgenden als Diffusionsmatrix bezeichnet. Gl. (2.80) bildet somit die Ausgangsgleichung zur Beschreibung der Diffusionsstromdichte im porösen Medium.

2.7. Transportgleichungen

Das allgemeine Prinzip zur Bilanzierung physikalischer Größen (Massen der einzelnen Spezies, Impuls, Energie) kann durch differentielle Kontrollvolumen beschrieben werden (siehe Abb. 8). Dabei lautet die Bilanz:



Abb. 10: Allgemeines Prinzip einer Bilanz für eine physikalische Größe in einem Kontrollvolumen^[33]

Der Netto-Fluss entspricht der Differenz zwischen dem Abstrom und Zustrom der physikalischen Größe. Wobei die Größe des Abstroms an der Stelle $x + dx$ durch eine Taylorreihe entwickelt werden kann, die nach dem ersten Glied abgebrochen wird. Durch den Umwandlungsterm können Quellen und Senken im Kontrollvolumen entstehen^[33]. Somit lassen sich die allgemeinen Formulierungen der einzelnen Transportgleichungen ableiten (diffusive Stofftransport entlang der Flussrichtung werden im Folgenden nicht berücksichtigt).

Kontinuitätsgleichung: Die Kontinuitätsgleichung beschreibt die Bilanz der Gesamtmasse des Systems. Der Netto-Fluss ist durch die Differenz der Massenstromdichten gegeben. Der Umwandlungsterm ist durch \dot{s} beschrieben.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) = \dot{s} \quad (2.83)$$

Impulsbilanzgleichung: Die Impulsbilanz lässt sich nach gleicher Betrachtung wie für die Kontinuitätsgleichung ableiten. Die Stromdichte des Impuls ist durch den Impuls ρu_d pro Flächeneinheit multipliziert mit der Schwerpunktgeschwindigkeit u_k gegeben. Der Umwandlungsterm besteht aus zwei unterschiedlichen Impulsänderungsarten, die sich separat berechnen lassen. Es können Impulsänderungen durch

1. Volumenkräfte, z.B. durch Schwerkraft, und
2. Oberflächenkräfte, z.B. durch Schubspannung,

auftreten. Für eine reibungsbehaftete Strömung ist die Impulsänderung durch

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_d) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_d u_k) = \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho k_i - p \delta_{ik} - \pi_{ik}) \quad (2.84)$$

beschrieben, wobei k_i die Volumenkraft in i -Richtung ist und π_{ik} die Normal- und Schubdrücke sind (Indes i Angriffsfläche der Kraft; Index k Wirkungsrichtung der Kraft).

Für ein Newton'sches Fluid gilt für die Normal- und Schubdrücke

$$\pi_{ik} = -\mu_{dyn} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \delta_{ik} \mu_{dyn} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \quad (2.85)$$

Energiebilanzgleichung: Die Formulierung der Energiebilanz wird durch die Enthalpie charakterisiert. Die Ableitung der Energiebilanz ist analog zur Impulsgleichung, wobei die Änderung durch Volumenkräfte vernachlässigt werden kann. Außerdem ist die „Arbeit gegen viskose Spannungen gering gegenüber den Änderungen durch den Gesamtfluss der Enthalpie, sodass (diese) nicht weiter berücksichtigt (werden).“^[33] Wenn keine „diffusive“ Transporteffekte betrachtet werden, erhält man

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C_p T) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho C_p T u_k) = \dot{h} \quad (2.86)$$

wobei \dot{h} der Quellterm der Enthalpie ist, welcher durch die chemischen Reaktionen hervorgerufen wird.

Zu den in Gl. (2.83), (2.84) und (2.86) entsprechenden Netto-Flüssen lassen sich die diffusiven sowie die diffusionsanaloge Transportprozesse hinzuaddieren.

3. Numerische Strömungsmechanik

Die numerische Strömungsmechanik (engl.: Computational Fluid Dynamics (CFD)) bietet eine Möglichkeit, strömungsmechanische Phänomene mit numerischen Näherungsmethoden zu beschreiben. Sie ist im Gegensatz zu Experimenten eine kostengünstige Alternative, um Vorhersagen und Tendenzen darzulegen. Außerdem werden die Entwicklungszeiten deutlich verringert. In den letzten Jahren hat die Rechnertechnik erhebliche Fortschritte gemacht, sodass bereits ohne großen Aufwand komplexe, u.a. auch dreidimensionale Probleme simuliert werden können.

„Die Vorgehensweise der Strömungsmechanik beinhaltet die analytischen, numerischen und experimentellen Methoden. Alle drei werden, auch wenn die numerischen Methoden zunehmend die experimentellen ersetzen, zur Lösung von strömungstechnischen Problemen benötigt.“^[34]

3.1. Numerische Methoden

„Grundsätzlich existieren zwei numerische Lösungsmethoden, die sich in der praktischen Anwendung ergänzen. In der einen Klasse wird bereits vor der Durchführung der Näherungsrechnung von einem Lösungsansatz für eine gesuchte Größe ausgegangen. Diese Größe wird dabei in Form einer endlichen Reihe approximiert, wobei der Reihenansatz nach einer bestimmten Anzahl von (Gliedern) [...] abgebrochen wird. Zu dieser Klasse von Lösungsmethoden gehören[...] das Galerkin- und das Spektralverfahren, (die in an dieser Stelle nur zur Vollständigkeit erwähnt werden)“. In der Strömungsmechanik hat sich noch eine weitere Klasse der numerischen Lösungsmethoden durchgesetzt, die durch eine Diskretisierung des Integrationsbereichs direkt die Differentialgleichungssysteme (DGLs) als Näherung löst *„und daher ohne Ansatzfunktion auskommt“.* Je nachdem, wie die Diskretisierung des Strömungsfeldes erfolgt, lässt sich diese Klasse in folgende Lösungsalgorithmen aufteilen:

- Finite-Differenzen-Verfahren (FDV),
- Finite-Volumen-Verfahren (FVV),
- Finite-Elemente-Methode (FEM).

In Abb. 12 ist zusammengefasst, wie sich die einzelnen Lösungsmethoden in ihrer Flexibilität und Genauigkeit gegenüber Strömungsproblem verhalten^[34].

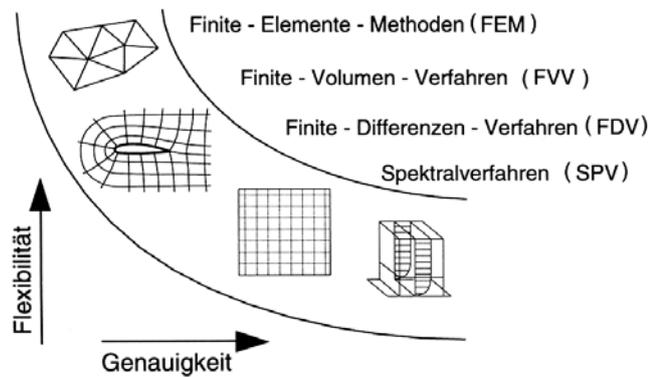


Abb. 11: Genauigkeit und Flexibilität numerischer Lösungsmethoden^[34]

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Modellierungsprogramme verwendet, die das FVV und das FDV verwenden. Deshalb wird in den folgenden Unterkapiteln ausführlicher auf diese beiden Methoden eingegangen.

3.1.1. Finite-Differenzen-Verfahren

Das FDV diskretisiert das Strömungsfeld in orthogonale Gitter und ersetzt die Differentialquotienten der Bilanzgleichung durch algebraische Differenzenquotienten, die durch die Taylor-Reihenentwicklung abgeleitet werden. Die Genauigkeit der Approximation hängt von der Anzahl der verwendeten Reihenglieder ab. *„Mit Hilfe der Taylor-Reihe kann man den Funktionswert einer Funktion $f(x)$ an der Stelle $x + \Delta x$ [...] berechnen, wenn man den Funktionswert und seine Ableitungen an der Stelle x kennt.“*^[35]

Am Beispiel der Kontinuitätsgleichung im eindimensionalen Fall wird die Methode für die Approximation der ersten Ableitung dargestellt.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_x}{\partial x} = 0 \quad (3.1)$$

Die Taylor-Reihenentwicklung für den Funktionsterm $u_x(x_0 + \Delta x)$ ergibt

$$u_x(x_0 + \Delta x) = u_x(x_0) + \Delta x_0 \frac{\partial u_x}{\partial x} \Big|_{x=x_0} + \underbrace{\frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} \Big|_{x=x_0}}_{O(\Delta x^2)} \quad (3.2)$$

wenn die Reihe nach dem dritten Summanden abgebrochen wird. Der Ausdruck $O(\Delta x^2)$ sagt etwas über die Ordnung des Fehlers aus, d.h. in diesem Fall ist die Fehlerordnung zwei. Der Differentialquotient lässt sich mit Hilfe von Gl. (3.2) in einen Vorwärts-Differenzenquotient umschreiben.

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{u_x^{n+1} - u_x^n}{\Delta x} - O(\Delta x) \quad (3.3)$$

wobei $O(\Delta x)$ nicht Teil des Differenzenquotienten ist, „sondern [...]eine Eigenschaft von ihm (beschreibt)“^[35].

Neben dem Vorwärts-Differenzenquotienten existieren noch der Rückwärts- und der Zentrale-Differenzenquotient:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{u_x^n - u_x^{n-1}}{\Delta x} - O(\Delta x) \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{u_x^{n+1} - u_x^{n-1}}{\Delta x} - O((\Delta x)^2) \quad (3.5)$$

In Gl. (3.5) ist der Fehler von 2. Ordnung, d.h. die Approximation der ersten Ableitung mit dieser Näherung ist genauer als mit Gl. (3.3) oder (3.4).^{[34],[35]}

Die Approximation der höheren Ableitungen lassen sich über Linearkombinationen der Taylor-Reihen ableiten.

3.1.2. Finite Volumen-Verfahren

Das FVV erfüllt die diskretisierten Erhaltungsgleichungen über jedes Volumenelement im Strömungsfeld. Dabei wird das Integrationsgebiet mit Hilfe eines numerischen Netzes diskretisiert. Es bleibt zu klären, wie die Diskretisierung vorgenommen wird, d.h. wo sich die Zellenpunkte mit den Koordinaten i , j , und k in den Volumenelementen befinden. Volumenelemente werden im Allgemeinen als Zellen bezeichnet. Sie besitzen für den zweidimensionalen Fall die Form von Vierecken (Dreiecken) mit vier (drei) Seitenflächen

bzw. für den dreidimensionalen Fall die Form von Hexaeder (Tetraeder) mit sechs (vier) Seitenflächen.

Im Unterschied zum FDV werden jedoch nicht die Differentialquotienten in den Grundgleichungen approximiert, sondern es werden die Erhaltungsgleichungen über das jeweilige Volumenelement in integraler Form beschrieben, z.B. für die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho u_d = 0 \quad (3.6)$$

wobei u_d der Geschwindigkeit in die Richtung des Gradienten entspricht. Gl. (3.6) ist die differentielle Formulierung und muss über das Integrationsgebiet V integriert werden.

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_V \nabla \rho u_d dV = 0 \quad (3.7)$$

Zur weiteren Umformung wird der Gauß'sche Integralsatz benötigt und erhält

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_O (\rho u_x + \rho u_y + \rho u_z) \vec{n} dO = 0 \quad (3.8)$$

Diese Gleichung kann nun in diskrete Zellen V_{ijk} mit jeweils sechs Oberflächen $O \cdot \vec{n}$ (Index l) dargestellt werden, d.h.

$$\frac{d}{dt} (\rho)_{ijk} + \frac{1}{V_{ijk}} \sum_{l=1}^6 \left((\rho u_x^{(l)} + \rho u_y^{(l)} + \rho u_z^{(l)}) n_l O_l \right)_{ijk} = 0 \quad (3.9)$$

3.2. Software Paket DETCHEM™

DETCHEM (DETAILED CHEMistry), basierend auf FORTRAN-Routinen, ist ein Softwarepaket um reaktive Gasphasen-Strömungen und Reaktionen auf Oberflächen zu modellieren. Die Reaktionsmechanismen können durch mikrokinetische wie auch durch makrokinetische Ansätze vom Benutzer eingegeben werden. DETCHEM kann mit anderen CFD-Programmen (z.B. FLUENT) gekoppelt werden.

DETCHEM verwendet den DAE-Solver LIMEX (entwickelt von P. Deuflhard et al., Berlin) und den DAESOL (entwickelt von H.-G. Bock et al., Heidelberg), die nicht zu DETCHEM gehören^[32]. DAESOL und LIMEX sind auch für steife Differential-Gleichungssysteme (DGLs) geeignete Löser^[36].

Das Softwarepaket besteht aus zehn Programmen:

- DETCHEM^{GASPROBE},
- DETCHEM^{SURFPROBE},
- DETCHEM^{EQUIL},
- DETCHEM^{BATCH},
- DETCHEM^{CSTR},
- DETCHEM^{PLUG},
- DETCHEM^{CHANNEL},
- DETCHEM^{MONOLITH},
- DETCHEM^{RESERVOIR},
- DETCHEM^{SOFC},

wobei für diese Arbeit ausschließlich DETCHEM^{CHANNEL} und DETCHEM^{PLUG} benutzt wurden, welche in folgenden Unterabschnitten eingehender erklärt sind.

3.2.1. DETCHEM^{PLUG}

Der DETCHEM^{PLUG}-Code berechnet das Verhalten eines Plug-Flow in einem chemischen Reaktor. Der Code wurde für eine nicht-disperse und eindimensionale (z -Richtung) Strömung einer chemisch reagierenden Gasmischung entwickelt.

Für das Gleichungssystem wurde angenommen, dass

- a) keine Veränderungen in der radialen Richtung vorliegen und
- b) die axiale Diffusion relativ zur axialen Konvektion vernachlässigt werden kann.

Damit ergeben sich folgende Stoff- und Wärmetransportgleichungen:

$$\text{Kontinuitätsgleichung: } \frac{d(\rho u A_C)}{dz} = A_S \sum_{i=1}^{i_{ges}} \dot{s}_i M_i \quad (3.10)$$

$$\text{Speziesbilanzgleichung: } \rho u A_C \frac{dy_i}{dz} + y_i A_S \sum_{i=1}^{i_{ges}} \dot{s}_i M_i = M_i (A_S \dot{s}_i + A_C \omega_i) \quad (3.11)$$

$$\text{Energiebilanzgleichung: } \rho u A_C \frac{d(C_p T)}{dz} + \sum_{i=1}^{i_{ges}} \omega_i h_i M_i A_C + \sum_{i=1}^{i_{ges}} s_i h_i M_i A_S = UA_s (T_w - T) \quad (3.12)$$

Zustandsgleichung:

$$pM = \rho RT \quad (3.13)$$

wobei A_s der katalytischen Oberfläche, y_i dem Massenbruch der Spezies i , $\dot{\omega}_i$ der Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase, \dot{s}_i der Reaktionsgeschwindigkeit auf Oberfläche, T_w der Temperatur an der Wand und h der Enthalpiedichte entsprechen.

Um die Genauigkeit zu steigern, können zusätzlich Stoffübergangskoeffizienten benutzt werden. Sie sind eine einfache, lineare Näherung um den Stofftransportwiderstand durch den Massentransport der Grenzschicht zwischen der Kanalwand (Index s) und dem Kanal (Index m) zu beschreiben.

$$\dot{s}_i M_i = k_g (\rho_s y_{i,s} - \rho_{i,m}) \quad (3.14)$$

wobei k_g der Stoffübergangskoeffizient ist, der durch die Sherwood-Zahl berechnet werden kann.

$$Sh = \frac{k_g L}{D_{i,m}} \quad (3.15)$$

In Gl. (3.15) ist die charakteristische Länge durch L gegeben und der Diffusionskoeffizient einer Spezies i mit der Gasmischung ist durch $D_{i,m}$ beschrieben^[32]. Die Sherwood-Zahl ist dimensionslos und kann als Verhältnis von konvektivem Stoffübertragung zu diffusivem Stoffübertragung gesehen werden. Durch folgende Korrelation

$$Sh = 1,128 \sqrt{Re Sc} \quad (3.16)$$

kann die Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von der Reynold-Zahl und Schmidt-Zahl berechnet werden^[13].

DETCHEM^{PLUG} benutzt den DAE-Solver LIMEX um das gekoppelte Differentialgleichungssystem zu lösen. Der eindimensionale „Kanal“ wird durch das Finite-Differenzen-Verfahren über den Integrationsbereich diskretisiert.

3.2.2. DETCHEM^{CHANNEL}

Der DETCHEM^{CHANNEL}-Code simuliert den stationären Fall eines chemisch reagierenden Gases, das mit einem parabolischen Strömungsprofil durch einen zylindrischen Kanal strömt. Für das Strömungsprofil wird die Grenzschicht-Näherung (Boundary-Layer-Approximation) verwendet.

Zur Beschreibung des Strömungsfeldes eines Fluid werden die Navier-Stokes-Gleichungen verwendet. Leider ist die Lösung dieser Gleichungen meistens sehr zeit- und ressourcenintensiv. Um schnellere Lösungen zu erhalten, wird angenommen, dass der diffusive Stofftransport entlang des Kanals vernachlässigbar ist, wenn die konvektive Strömungsgeschwindigkeit hoch ist und kleine Kanaldurchmesser vorliegen.

Damit lässt sich das Gleichungssystem für stationäre Fälle wie folgt aufstellen:

$$\begin{array}{l} \text{Kontinuitätsglei-} \\ \text{chung:} \end{array} \quad \frac{\partial(r\rho u_z)}{\partial z} + \frac{\partial(r\rho u_r)}{\partial r} = 0 \quad (3.17)$$

$$\begin{array}{l} \text{Axiale Impulsbi-} \\ \text{lanzgleichung:} \end{array} \quad \frac{\partial(r\rho u_z^2)}{\partial z} + \frac{\partial(r\rho u_z u_r)}{\partial r} = -r \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \quad (3.18)$$

$$\begin{array}{l} \text{Radiale Impulsbi-} \\ \text{lanzgleichung:} \end{array} \quad \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (3.19)$$

$$\begin{array}{l} \text{Speziesbilanz-} \\ \text{gleichung:} \end{array} \quad \frac{\partial(r\rho u_z y_i)}{\partial z} + \frac{\partial(r\rho u_r y_i)}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r} (r J_{i,diff}) + r \dot{\omega}_i \quad (3.20)$$

$$\begin{array}{l} \text{Energiebilanz-} \\ \text{gleichung:} \end{array} \quad \frac{\partial(r\rho u_z h)}{\partial z} + \frac{\partial(r\rho u_r h)}{\partial r} = -u \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda^w r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_i r J_{i,diff} h_i \right) \quad (3.21)$$

Die diffusive Teilchenstromdichte berechnet sich für die entsprechenden radialen Bedingungen wie folgt

$$r = r_{\min} \quad \dot{r}_i \quad (3.22)$$

$$r_{\min} < r < r_{\max} \quad -\rho D_{i,m} \frac{M_i}{M} \frac{\partial x_i}{\partial r} \quad (3.23)$$

$$r = r_{\max} \quad -\dot{r}_i \quad (3.24)$$

DETCHEM^{CHANNEL} löst das DGL-System mit dem DAE-Solver LIMEX. Die Diskretisierung der DGLs in radialer Richtung erfolgt nach dem Finite-Volumen-Verfahren, d.h. man erhält ein System von DGLs in Abhängigkeit von der z -Koordinate. Die Gl. (3.17) bis (3.21) müssen daher entsprechend in ihre integrale Form transformiert werden. Diese Lösungsmethode nennt sich Linien-Methode (engl.: methods of lines).

3.3. Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modell

In diesem Simulationsmodell sind zwei Plug-Flow-Kanäle über einen Washcoat miteinander verbunden (siehe Abb. 12). Dabei entspricht ein Kanal einer rechteckigen Form, in welcher die Länge unendlich groß ist, d.h. es müssen keine Randeffekte in den DGLs betrachtet werden. Somit kann das System als zweidimensionales Problem behandelt werden, wobei die Kanäle und der Washcoat jeweils als eindimensionales Problem gelöst werden.

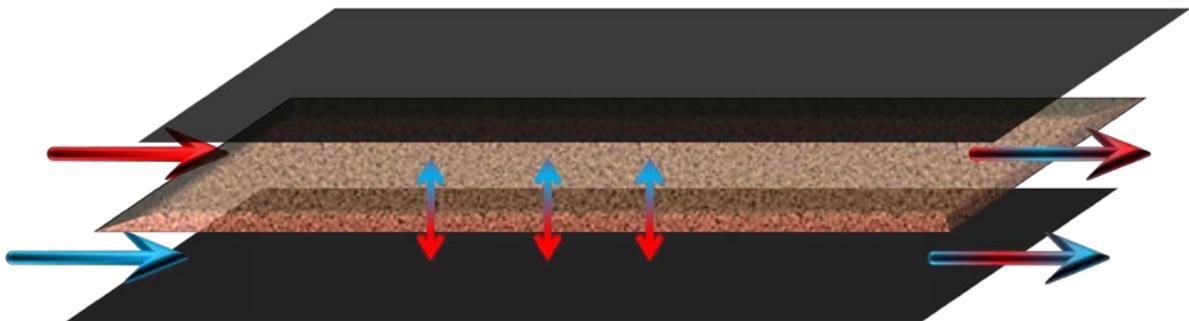


Abb. 12: Schematische Darstellung des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells; Strömungsrichtung durch roten (Kanal 1) und blauen (Kanal 2) Pfeil beschrieben, Stoffaustausch zwischen beiden Kanälen durch vertikale Doppelpfeile angedeutet; obere und untere Kanalwand (schwarze Platte), Washcoat (braune Platte)

Das Strömungsverhalten entspricht analog dem in DETCHEM^{PLUG}, wobei kein Stofftransportwiderstand (siehe Gl. (3.14)) zwischen Washcoat-Wand und Kanal verwendet wurde. Das bedeutet, dass die Konzentration der Oberfläche des Washcoat gleich der Konzentration im entsprechenden Kanal ist. Trotz des gleichen Strömungsverhaltens wie in DETCHEM^{PLUG} konnten die Gl. (3.10) bis (3.13) nicht direkt übernommen werden, was durch den Stoffaustausch durch den Washcoat bedingt ist. Für diesen Fall musste die Zustandsgleichung (3.13) in eine DGL für die Dichte umgeschrieben werden. Außerdem kann die Dichte ρ nicht mehr wie in Gl. (3.10), (3.11) und (3.12) angedeutet aus dem Differentialquotienten ausgegliedert werden, sondern muss nach der Produktregel der Ab-

leitung berechnet werden. Die chemischen Quellterme in Gl. (3.10), (3.11) und (3.12) sind zu Beginn der theoretischen Beschreibung des Modells vernachlässigt worden und wurden erst später implementiert. Dabei wurde auf die Gasphasenreaktionen verzichtet und nur die katalysierten Reaktionen im Washcoat betrachtet. Desweiteren ist zu beachten, dass das Modell für isotherme Fälle beschränkt wurde und somit keine Bilanz für die Energie benötigt wird.

Für die beiden Kanäle erhält man folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \text{Speziesbilanz-} & \rho \frac{\partial y_i}{\partial t} + y_i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \\ \text{gleichung:} & -y_i u_{plug} \frac{\partial \rho}{\partial x} - y_i \rho \frac{\partial u_{plug}}{\partial x} - \rho u_{plug} \frac{\partial y_i}{\partial x} + \frac{1}{V_K^{plug}} \int_0^{A_S} J_{i,diff} dA \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \text{Impulsbilanzglei-} & \frac{\partial(\rho u_{plug})}{\partial t} = -\rho u_{plug} \frac{\partial u_{plug}}{\partial x} - u_{plug} \frac{\partial \rho u_{plug}}{\partial x} \\ \text{chung:} & \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \text{Massenbilanz:} & \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial(\rho u_{plug})}{\partial x} + \frac{1}{V_K^{plug}} \int_0^{A_S} \sum_i J_{i,diff} dA \end{aligned} \quad (3.27)$$

wobei x die Kanalrichtung, J_{diff} die Diffusionsstromdichte der Spezies i aus dem Washcoat (siehe Gl. (3.29)), V_K das Kontrollvolumen und A_S die Kontaktfläche des Washcoats mit dem Kanal ist.

Für den diffusiven Stofftransport durch den Washcoat wird folgendes Gleichungssystem benötigt:

$$\begin{aligned} \text{Speziesbilanz-} & \rho \frac{\partial(y_i)}{\partial t} + y_i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} (J_i^{DGM}) + \frac{A_S}{V_K^{wash}} \dot{s}_i \\ \text{gleichung:} & \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \text{Massenbilanz:} & \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{i=1}^N J_i^{DGM} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{i=1}^N \frac{A_S}{V_K^{wash}} \dot{s}_i \right) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Die Diffusionsstromdichte wird durch das DGM nach Gl. (2.80) berechnet.

Um die Gl. (3.25) bis (3.29) gekoppelt lösen zu können, wird das System transient behandelt bis sich ein stationärer Zustand nach endlicher Zeit eingestellt hat. Dabei wird der LIMEX-Solver verwendet. Der Washcoat sowie die beiden Kanäle werden nach dem FDV diskretisiert.

Für die beiden Kanäle bedeutet das, dass diese entlang der Kanallänge in n gleichgroße Bereiche bzw. Rechtecke unterteilt werden. Die Zellenpunkte (Stützstellen) befinden dabei nicht immer im Mittelpunkt der Rechtecke (siehe Abb. 13).

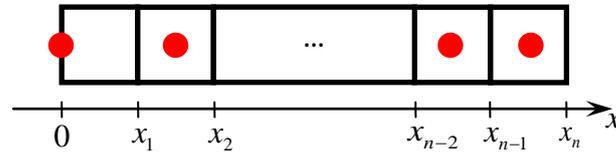


Abb. 13: Diskretisierung des Kanals entlang seiner Länge; Zellpunkte (rot), Zellen (Rechtecke)

Aufgrund des Zustromes der Gasmischung am Kanaleingang wird der Gradient einer Funktionsvariablen Φ (siehe Gl. (3.25) bis (3.27)) durch die Dirichlet'sche Randbedingung

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (3.30)$$

wiedergegeben. Die Funktionswerte der Zellpunkte 2 bis $(n-1)$ werden durch den zentralen Differenzenquotient, Gl. (3.5), des DGL-Systems bestimmt. Der Funktionswert des Zellpunktes am Kanalausgang wird durch den rückwärtigen Differenzenquotient, Gl. (3.4), des DGL-Systems berechnet.

Der Washcoat wird entlang seiner Dicke diskretisiert. Da die gleiche Methode wie bei den Kanälen verwendet wird, erhält man ein ähnliches Diskretisierungsschema wie in Abb. 13 gezeigt. Es sei daran erinnert, dass der diffusive Term in Gl. (3.28) in ausgeschriebener Form das zweite Fick'sche Gesetz darstellt. Daher befinden sich im Gegensatz zu Abb. 13 fast alle Stützpunkte der Diffusionsstromdichte auf dem linken Rand jeder Zelle, da eine weitere Diskretisierung zur Berechnung des Stoffstromes unterlagert ist. Die Zellpunkte der äußeren beiden Zellen liegen jeweils auf der kanalzugewandten Seite, d.h. beide Randpunkte haben die gleiche Randbedingung wie sie exemplarisch in Gl. (3.30) beschrieben ist. Die Diffusionsstromdichte an der Stelle n wird nach folgendem Schema

$$J_{i,(n)} = \frac{[D_i^{DGM}]_{(k+1)}^{-1} d_{i,(k+1)}^{DGM} - [D_i^{DGM}]_{(k)}^{-1} d_{i,(k)}^{DGM}}{\Delta r} \quad (3.31)$$

bestimmt, wobei k die unterlagerten Stützstellen des Systems sind und jeweils in den Zellmittelpunkten liegen.

Entlang der Kanallänge ist der Washcoat in n gleichgroße Abschnitte aufgeteilt, die jeweils durch einen LIMEX-Solver separat behandelt werden.

Somit wird zur Lösung des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells der LIMEX-Solver $(n + 2)$ -mal aufgerufen, d.h. einmal für jeden Kanal und n -mal für die einzelnen Washcoat-Abschnitte (siehe Abb. 14).

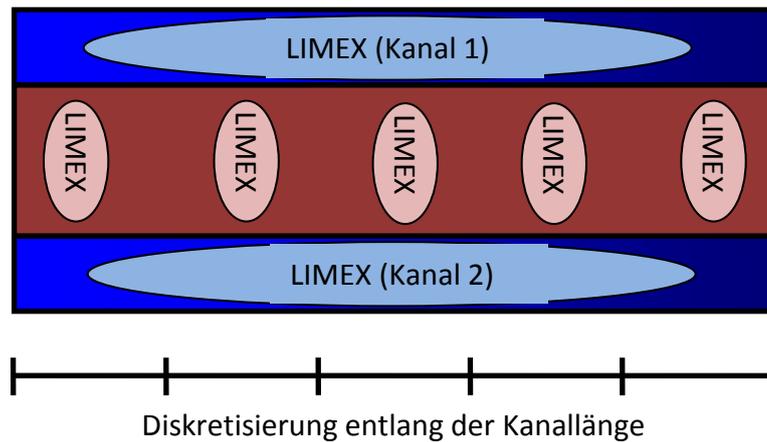


Abb. 14: Schematische Darstellung zur Deutung der LIMEX-Aufrufe im Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modell; Washcoat-Dicke (rotgefärbt), Kanal (blaugefärbt), LIMEX-Aufruf (Ellipse)

Im Programm-Code muss daher für jeden Aufruf ein iterativer Zeitschritt vorgegeben werden, um alle Ergebnisse nach der ersten Iteration des Problems koppeln zu können.

4. Realisierung des DGM im FORTRAN 95-Code

Um die Diffusionsstromdichte mit Hilfe von Gl. (2.80) zu berechnen, wurde das Inverse der Diffusionsmatrix aus dem Programm-Code des jeweiligen numerischen Problems durch separate, allgemeingültige Subroutinen ausgegliedert. Diese sind in der Datei *DPF_Mix.f90* bzw. in *WC_DGM.f90* abgespeichert. Der Term d_i^{DGM} von Gl. (2.80) wird direkt durch die entsprechende Diskretisierungsmethode im Programmteil berechnet. Im Folgenden ist das DGM aus *DPF_Mix.f90* beschrieben, das sich allerdings nur durch den Modulnamen *commDPF* unterscheidet.

Für die hier betrachteten isothermen Probleme verlangt die Subroutine die Diffusionsmatrix als Eingangsparameter die Molenbrüche als Vektorfeld und den Druck als Skalar. Die Ausgangsparameter sind durch die Diffusionsmatrix als Matrixfeld und der Fehlerparameter *FcnInfo* als ganzzahliges Skalar gegeben. Wenn für das Inverse der Diffusionsmatrix physikalisch unsinnige Werte erhalten werden, z.B. ein Element der Matrix negativ ist, setzt die Subroutine *FcnInfo=-1*. Somit ist sichergestellt, dass die berechneten Werte im erlaubten Wertebereich liegen. Für eine fehlerfreie Berechnung bleibt *FcnInfo* unverändert, d.h. *FcnInfo=0*.

Das folgende Fließschema gibt die Verknüpfungsstruktur der einzelnen Routinen des DGM-Programm-Codes wieder:



Abb. 15: Verknüpfungsstruktur zur Ermittlung der Diffusionsmatrix des DGMs in der Datei *DPF_Mix.f90*

In einer Modul-Datei *commDPF.f90* sind alle unveränderlichen Parameter bzw. alle globalgültigen Parameter hinterlegt, um die Argumentlisten der Subroutinen relativ übersichtlich zu gestalten.

4.1. Die Datei *commDPF.f90*

Um die Übersichtlichkeit des Programm-Codes zu erhöhen, ist es sinnvoll Module zu definieren, die die global benutzten Parameter in einer separaten Datei deklarieren. Daher beinhaltet das Modul *commDPF* in *commDPF.f90* die geometrischen Parameter, die solver-spezifischen Parameter und die globalgültigen Strukturklassen des Washcoats sowie der beiden Kanäle. Die deklarierten Vektor- und Matrixfelder müssen durch *init_commDPF*, *new_DPF_plug* und *new_DPF_washcoat* am Anfang des Programmes allokiert werden. Der Speicherplatz kann am Programmende durch *delete_commDPF*, *delete_DPF_plug* und *delete_DPF_washcoat* wieder freigegeben werden. Die Datei ist in einen Abschnitt für die Deklarationen und in einen Abschnitt für Routinen aufgeteilt.

Folgende Routinen sind im Modul *commDPF* enthalten:

- *init_commDPF*: Allokiert die Parameter
- *delete_commDPF*: Deallokiert die Parameter
- *new_DPF_washcoat*: Allokiert die Strukturklasse des Washcoats
- *delete_DPF_washcoat*: Deallokiert die Strukturklasse des Washcoats
- *new_DPF_plug*: Allokiert die Strukturklasse der Kanäle
- *delete_DPF_plug*: Deallokiert die Strukturklasse der Kanäle
- *DPF_Mavg*: Bestimmt die mittlere molare Masse
- *DPF_stepsize*: Ermittelt die Schrittweite zwischen den Diskretisierungspunkten
- *Init_Vector*: Initialisiert den Washcoat

Desweiteren sind fünf Hilfsfunktionen zur Initialisierung des LIMEX-Solver hinterlegt.

4.2. Subroutinen zur Ermittlung der Diffusionsmatrix

Ausgehend von Abb. 15 werden im Folgenden die einzelnen Routinen vorgestellt. Wenn dabei auf Parameter aus dem Modul *commDPF* zurückgegriffen werden muss, kann *commDPF* durch den Befehl „*use commDPF*“ an der entsprechenden Stelle eingefügt werden. Eingangs- und Ausgangsparameter jeder Subroutine sind im Deklarationsteil durch *intent(in)* bzw. *intent(out)* erkenntlich gemacht.

Die Subroutine *WC_GetDGM_invB* berechnet das Inverse der Diffusionsmatrix.

subroutine WC_GetDGM_invB(x,p,invB,FcnInfo)	472
use commDPF	473
implicit none	474
	475
real(DP), intent(in) :: x(n_gas),p	476
real(DP), intent(out) :: invB(n_gas,n_gas)	477
[...]	
call WC_GetDGM_B(x,p,Bmatrix)	481
[...]	
!LU factorization of Bmatrix	495
call DGETRF(n_gas,n_gas,Bmatrix,lda,ipiv,info)	496
if (info == 0) then	497
!inverting	498
call DGETRI(n_gas,Bmatrix,lda,ipiv,work,n_gas*n_gas,info)	499
invB(:,:)=Bmatrix(:,:)	500
[...]	
end subroutine WC_GetDGM_invB	525

In Zeile 481 wird die Subroutine zur Berechnung der Diffusionsmatrix *Bmatrix* aufgerufen. Das Inverse wird durch *DGETRF* und *DGETRI* bestimmt, wobei *DGETRF* die LU-Zerlegung der *Bmatrix* durchführt. Die LU-Zerlegung (bzw. ILU-Zerlegung) bezeichnet die Darstellung einer Matrix als Produkt aus einer oberen (U) und unteren (L) Dreiecksmatrix. Beide Dreiecksmatrizen werden in einer Matrix abgespeichert, um Speicherplatz zu sparen. Dieser Rechenschritt wird von *DGETRI* für die Inversion von Matrizen vorausgesetzt. Die Lösung dieser beiden Subroutinen wird jeweils in das Matrixfeld *Bmatrix* abgespeichert. Der Parameter *info* verhält sich analog wie *FcnInfo* und bewirkt einen Abbruch (*return*), wenn *info*≠0 ist.

DGETRF und *DGETRI* sind ein Teil von LAPACK (Linear Algebra PACKage). LAPACK stellt eine Auswahl von zeitoptimierten Routinen zur Berechnung von Linearen Gleichungssystemen, Eigenwertproblemen und Singulärwertproblemen bereit. Die Routinen sind in FORTRAN 77-Code geschrieben und unter <http://www.netlib.org/lapack>, (2011) kostenlos verfügbar. Eine ausführliche Beschreibung zu den einzelnen Routinen und Funktionen findet sich unter

http://publib.boulder.ibm.com/infocenter/clresctr/vxrx/topic/com.ibm.cluster.essl43.gui.deref.doc/am501_refer.html, (2011).

Die Subroutine *WC_GetDGM_B* berechnet die einzelnen Elemente der Diffusionsmatrix, wie sie in den Gl. (2.81) und (2.82) beschrieben wurden.

subroutine WC_GetDGM_B(x,p,Bmatrix)	527
use commDPF	528

```

implicit none                                     529
[...]
real(DP), intent(in) :: x(n_gas),p               532
real(DP), intent(out) :: Bmatrix(n_gas,n_gas)    533
[...]
call WC_GetDGM_D_ikn(D_ikn)                       537
call WC_GetDGM_H(p,H)                             538
[...]
    if (i /= k) then                               555
        summe=summe+x(i)/H(k,i)                   556
    end if                                         557
end do                                             558
!evaluate diagonal of matrix of Maxwell-Stefan diffusivities 559
Bmatrix(k,j)=1/D_ikn(k)+summe                    560
else                                              561
!evaluate upper and lower triangular of matrix B 562
Bmatrix(k,j)=-x(k)/H(k,j)                        563
end if                                           564
end do                                           565
end do                                           566
return                                           567
end subroutine WC_GetDGM_B                         568

```

Die Berechnung der effektiven binären Diffusionskoeffizienten und die Knudsen-Diffusionskoeffizienten (Zeile 537 und 538) werden jeweils in zwei unterschiedlichen Subroutinen berechnet (siehe unten) und in den Feldern D_{ikn} und H für alle Spezies abgespeichert. In Zeile 560 werden die Diagonaleinträge der Diffusionsmatrix bestimmt, wobei in Zeile 556 die Summe von Gl. (2.81) ermittelt wird. Die restlichen Einträge werden in Zeile 563 berechnet. Die Ergebnisse werden jeweils im Matrixfeld $Bmatrix$ abgespeichert.

Die Subroutine WC_GetDGM_H speichert die einzelnen effektiven binären Diffusionskoeffizienten in einem $n \times n$ -dimensionalen Matrixfeld H ab.

```

subroutine WC_GetDGM_H(p,H)                       570
    use commDPF                                   571
[...]
real(DP), intent(in) :: p                         575
real(DP), intent(out) :: H(n_gas,n_gas)          576
[...]
    if (i <= j) then                               587
        call DPF_GetDij(i,j,T,p,D_ij)            588
        D_ij_eff=epsP/tau*D_ij                    589
        H(i,j)=D_ij_eff                           590
    elseif (i > j) then                             591
        H(i,j)=H(j,i)                             592
    end if
[...]
end subroutine WC_GetDGM_H                         597

```

In Zeile 588 wird auf die Routine *DPF_GetDij* zugegriffen, welche nach Gl. (2.9) die binären Diffusionskoeffizienten der Spezies *i* und *j* berechnet. Entsprechend müssen die veränderlichen Variablen übergeben werden; d.h. der Druck und die Temperatur. Es sei nochmals daran erinnert, dass im betrachteten Fall die Temperatur konstant ist und sie als Konstante übergeben wird. *DPF_GetDij* leitet sich von der DETCHEM-Subroutine *DCSG_GetDij* ab und unterscheidet sich ausschließlich durch deren Implementierung im Programm. Auf eine ausführliche Darlegung von *DCSG_GetDij* sei an dieser Stelle verzichtet und auf den ursprünglichen DETCHEM-Code verwiesen.

Die effektiven binären Diffusionskoeffizienten werden in Zeile 589 berechnet. Die Werte für die Porosität und Tortousität befinden sich im Modul *commDPF*, welches in Zeile 571 eingefügt wird. Um Rechenzeit einzusparen, werden die in der oberen Dreiecksmatrix berechneten Einträge auf die untere Dreiecksmatrix nach der Vorschrift

$$D_{ij}^{eff} = D_{ji}^{eff} \quad (4.1)$$

übertragen (siehe Zeile 591 und 592).

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient wird durch die Subroutine *WC_GetDGM_D_ikn* ermittelt. In dem Vektorfeld *D_ikn* werden die Koeffizienten für jede Spezies *i* abgespeichert.

```

subroutine WC_GetDGM_D_ikn(D_ikn)                                599
  use commDPF                                                    600
  implicit none                                                  601
                                                                602
  include 'SIunits.F'                                           603
  [...]
  real(DP), intent(out) :: D_ikn(n_gas)                        605
  [...]
  geo=epsP/tau*dpore/3                                          608
  do k=1,n_gas                                                  609
    vel=sqrt(8*R0*T/(PI*M(k)))                                  610
    D_ikn(k)=geo*vel                                           611
  end do                                                         612
  return                                                         613
end subroutine WC_GetDGM_D_ikn                                  614

```

Wie in Gl. (2.29) wird der Diffusionskoeffizient aus dem Produkt des Strukturfaktors und der mittleren Geschwindigkeit bestimmt (siehe Zeile 611). Der Strukturfaktor *geo* wird in Zeile 608 ermittelt. Die zur Berechnung zusätzlich benötigten Porendurchmesser und Molenbrüche befinden sich ebenfalls in *commDPF*. Die mittlere Geschwindigkeit *vel* wird

in Zeile 610 berechnet. Die Parameter $R0$ (allgemeine Gaskonstante) und PI sind in der Datei *Slunits.f* hinterlegt, die durch einen *include*-Befehl eingebunden wird.

5. Implementierung des DGMs in DETCHEM^{CHANNEL}

Das DGM (durch `<DUSTY_GAS>` in der Input-Datei gekennzeichnet) ist in DETCHEM^{CHANNEL} als weiteres detailliertes Diffusionsmodell implementiert worden. Neben dem `<DUSTY_GAS>` kann man zwischen `<EFF_MODEL>`, `<MOLECULAR_DIFF>`, `<KNUDSEN_DIFF>`, `<MIXED_DIFF>` und `<RANDOM_PORE>` gewählt werden. Somit stehen im Programm sechs unterschiedliche Diffusionsmodelle zur Verfügung. Für eine ausführliche Beschreibung der anderen Modelle sei auf das Nutzerhandbuch verwiesen^[32]. Durch den Eintrag des `<DUSTY_GAS>`-Tags im Segment von `<SURFACE-MODEL>` kann das DGM für die Simulation in der Input-Datei aufgerufen werden. Die Einträge im Abschnitt des `<DUSTY_GAS>` stimmen (bisher) mit den Eingabewerten von `<MIXED_DIFF>` überein. Damit ergibt sich für diesen Abschnitt der Input-Datei folgende Gliederung:

```

<SURFACE-MODEL>
[...]
  <DUSTY_GAS>
    <ZONE>
      ngrid=          #nodes in washcoat
      aspect=        #aspect ratio of grid cells
      thickness=     #washcoat thickness
    </ZONE>
    porosity=
    tau=             #tortosity
    diameter=       #pore diameter [m]

    <SOLVER>
      time=          #integration time [s]
      hini=          #initial time step
      rtol=          #relative tolerances
      atol=          #absolute tolerances
    </SOLVER>
  </DUSTY_GAS>
</SURFACE-MODEL>

```

Für weitere Konfigurationsmöglichkeiten des `<SURFACE-MODEL>` und für die Konvention der Einträge von Input-Dateien sei auf das Kapitel 3 des DETCHEM-Manuals verwiesen. Bisher gibt es noch kein Nutzerhandbuch, das das DGM mitberücksichtigt. Daher ist darauf zu achten, dass für modellspezifische Optionen ausschließlich diese von `<MIXED_DIFF>` verwendet werden können. Die Anzahl der Output-Dateien und die Ein-

stellungsoptionen des `<CHANNEL>`-Tags von DETCHEM^{CHANNEL} bleiben von der Modellimplementierung unbeeinflusst.

Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass das DGM in DETCHEM^{CHANNEL} noch nicht vollständig funktionsfähig ist, sodass Änderungen von `<CHANNEL>` und `<DUSTY_GAS>` nötig werden könnten.

5.1. Aktualisierungen des Programm-Codes

Um das DGM in DETCHEM^{CHANNEL} zu implementieren müssen Änderungen in der *lib_washcoat*-Programm-bibliothek vorgenommen werden.

Dabei werden die Dateien

- *commWC.f90*,
- *DC_ReadData.f*,
- *WC_ReadWashcoat.f*,
- *WC_ChemSurf.f*,
- *WC_diff.f*

von *lib_washcoat* aktualisiert, während

- *commWC_DGM.f90*,
- *WC_inverse.f*,
- *WC_DGM.f90*

zu dieser Programm-bibliothek hinzugefügt werden. Die Dateien mit den Endungen „.f“ sind im FORTRAN 77-Code geschrieben. Die geänderten und hinzugefügten Dateien können in folgender Datenstruktur für das DETCHEM^{CHANNEL}-Programm zusammengefasst werden, wobei der Übergang von *CH_main.f* zu den *lib_washcoat*-Bibliotheksdateien nur symbolisch gezeigt wird. Die Modul-Dateien werden hierbei nicht berücksichtigt.

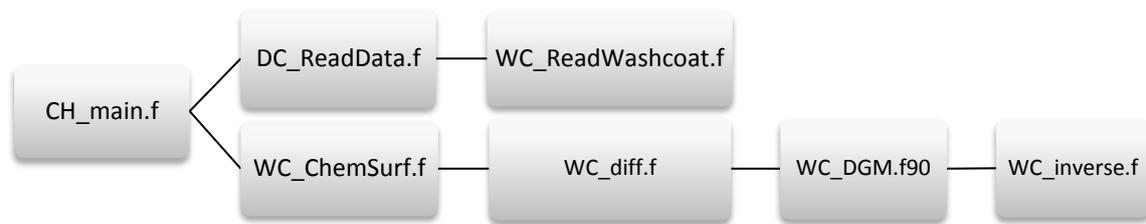


Abb. 16: Verknüpfungsstruktur der geänderten Dateien in der *lib_washcoat*-Bibliothek

Mit den entsprechenden Änderungen ist es vorstellbar, das Diffusionsmodell DGM auch in anderen Programmen von DETCHEM relativ schnell zu implementieren und zu verwenden, da nur eine DETCHEM-Programmbibliothek aktualisiert wird.

5.1.1. Dateiänderungen

Die Datei *commWC.f90* besteht wie *commDPF.f90* (siehe Abschnitt 4.1) aus einem Modul. Das Modul *commWC* wird für das DGM mit einer zusätzlichen Deklaration durch das ganzzahlige Skalar *WC_DGM* in Zeile 36 erweitert. Der zugewiesene Parameter hat den Wert fünf.

Die Dateien *DC_ReadData.f* sowie *WC_ReadWashcoat.f* lesen die Einträge der Input-Datei aus und übertragen diese in die programminternen Parameter. Es müssen die Subroutinen *DC_ReadSurfaceModel* und *WC_ReadWashcoat2* erweitert werden.

DC_ReadSurfaceModel liest in den Zeilen 111-141 den Tag-Namen für das Diffusionsmodell der Input-Datei aus und vergleicht diesen mit dem zu erwartenden Namen. Bei Übereinstimmung mit einem Modell wird *WC_ReadWashcoat2* aufgerufen. Falls der Tag-Name der Input-Datei nicht mit einem der Modellnamen übereinstimmt wird eine Fehlermeldung herausgegeben. Entsprechend muss das DGM in *DC_ReadSurfaceModel* zusätzlich deklariert werden.

subroutine <i>DC_ReadSurfaceModel</i>	45
[...]	
c .dusty-gas model	136
call <i>INP_LinkTag</i> ('DUSTY_GAS',0,1,OK)	137
if (OK) then	138
call <i>WC_ReadWashcoat2</i> ('dusty_gas')	139
opt_WC=1	140
endif	141
[...]	
end	159

Die Subroutine *WC_ReadWashcoat2*, die die eigentlichen Daten aus der Input-Datei ermittelt, muss ebenfalls durch das DGM erweitert werden.

subroutine <i>WC_ReadWashcoat2</i> (model)	1
use commWC	2
[...]	
c model type	18
if (INP_equal(model,'molecular')) then	19
[...]	
elseif (INP_equal(model,'dusty_gas')) then	27
DiffModel=WC_DGM	28
else	29
call INP_Error('unknown diffusion model')	30
endif	31
	32
if (DiffModel .eq. WC_RANDOM) then	33
random_param=1	34
mean_param=0	35
diff_dgm=0	36
elseif (DiffModel .eq. WC_DGM) then	37
random_param=0	38
mean_param=1	39
diff_dgm=1	40
[...]	
end subroutine <i>WC_ReadWashcoat2</i>	113

In den Zeilen 27/28 und 37-40 von *WC_ReadWashcoat2* ist die Erweiterung des Programm-Codes durch das Fettgedruckte erkenntlich gemacht. Die Abfrage beginnend in Zeile 19 setzt den internen Diffusionsmodellparameter *DiffModel* mit dem in *commWC* definierten Modellparameter gleich; im Falle des DGMs siehe Zeile 28. Ab Zeile 37 werden die Leseparameter *random_param*, *mean_param* und *diff_dgm* gesetzt, die für das modellspezifische Auslesen der Einträge im *<DUSTY_GAS>*-Tag benötigt werden.

Die wichtigen programmspezifischen Änderungen werden in den Subroutinen *WC_ChemSurf_detailed* und *WC_FCN*, die in *WC_ChemSurf.f* enthalten sind, vorgenommen. Erstere berechnet mit Hilfe des LIMEX-Solvers das Konzentrationsprofil im Washcoat sowie die Diffusionsstromdichte von der Washcoat-Wand zum Kanal, während letztere die Input-Routine des LIMEX-Solver darstellt, die das DGL-System enthält.

Die Gleichung für die Diffusionsstromdichte des DGMs hat im Unterschied zu den anderen Diffusionsmodellen vor dem Gradienten-Vektor eine Diffusionsmatrix anstatt eines Diffusionsvektors. Daher muss die Vektor-Vektor-Multiplikation durch eine Matrix-Vektor-Multiplikation für das DGM ersetzt werden. Dabei wird auf die BLAS-Routine (Basic Linear Algebra Subprograms; verfügbar unter <http://www.netlib.org/blas/>) *DGEMV*

zurückgegriffen, die wie LAPACK-Routinen zeitoptimiert ist. In *WC_ChemSurf_detailed* ergibt sich daher folgende Quellcodeänderung (fettgedruckt) der Diffusionsstromdichte vom Rand des Washcoats zum Kanal:

```

subroutine WC_ChemSurf_detailed(c_,T_,sdot_,iError)      83
[...]
call WC_GetDeff(c_gas,update,D_gas)                    196
if (DiffModel.ne. WC_DGM) then                        197
  D_gas1(:)=D_gas(1,:,1)                              198
  call DCSG_MergeSpeciesVector(sdot_,D_gas1)          199
  do i=1,n_all                                       200
    sdot_(i)=-sdot_(i)*(c_(i)-c(i,1))/(r(1)-r(0))    201
  enddo                                              202
else                                                  203
  D_gas2(:,:)=D_gas(1,,:)                          204
  do i=1,n_all                                       205
    call DCSG_MergeSpeciesVector(sdot_m(i,:),D_gas2(i,:)) 206
    deltac(i)=c_(i)-c(i,1)                          207
  enddo                                              208
  call DGEMV('N',n_all,n_all,1.d0,sdot_m,DCSGMAX,deltac, 209
  $      1,0.d0,D_gas1,1)                            210
c !D*c_gas=D_gas1                                  211
  do i=1,n_all                                       212
    sdot_(i)=D_gas1(i)/(r(1)-r(0))                  213
  enddo                                              214
endif                                               215
[...]
end                                                  222

```

Ab Zeile 203 wird der DGM-spezifische Code eingefügt. Die ursprüngliche Diffusionsmatrix D_gas , welche aus *WC_GetDeff* in Zeile 196 (siehe später) erhalten wird, muss in ein Matrixfeld D_gas2 umgeschrieben werden (Zeile 204). Dies ist nötig, um die Voraussetzungen der benutzten BLAS-Routine zu erfüllen. Die Matrix-Vektor-Multiplikation ist in den Zeilen 209 und 210 beschrieben, dabei wird der Konzentrationsgradient $deltac$ mit der in 206 umgeschriebenen Diffusionsmatrix $sdot_m$ multipliziert. Der Konzentrationsgradient wird aus der Konzentrationsdifferenz zwischen Washcoat-Wand und Kanal gebildet (Zeile 207, wobei $c_$ die Konzentration im Kanal ist). Das Ergebnis dieser Subroutine wird in D_gas2 ausgegeben. Der Druckgradient aus Gl. (2.80) wird an dieser Stelle vernachlässigt. Die Diffusionsstromdichte wird in Zeile 213 berechnet.

Für die Subroutine *WC_FCN* ergeben sich die analogen Multiplikationsprobleme wie sie in *WC_ChemSurf_detailed* beschrieben wurden. Allerdings muss der Druckgradient im Washcoat berücksichtigt werden. Somit ergibt sich folgende Quellcodeänderung (fettgedruckt):

subroutine WC_FCN(n,nz,time,cc,dcctd,B,ir,ic,FcnInfo)	225
[...]	
do i=1,n_gas	307
do k=1,n_gas	308
D2_DGM(i,k)=(Djp1(1,i,k)+Dj(1,i,k))/(r(1)-r(0))	309
enddo	310
enddo	311
[...]	
cgrad_p(i)=(c(i,j+1)-c(i,j))	381
cgrad_m(i)=(c(i,j)-c(i,j-1))	382
[...]	
call DGEMV('N',n_gas,n_gas,1.d0,D2_DGM,DCSGMAX,cgrad_p,	386
\$ 1,0.d0,part1,1)	387
call DGEMV('N',n_gas,n_gas,1.d0,D1_DGM,DCSGMAX,cgrad_m,	388
\$ 1,0.d0,part2,1)	389
	390
call DCSG_ExtractSpeciesVector(c(1,j+1),cgas)	391
	392
c_tot3=0.d0	393
do i=1,n_gas	394
c_tot3=c_tot3+cgas(i)	395
enddo	396
call DCSG_c2X(cgas,xgas)	397
call DCSG_X2Y(xgas,ygas)	398
call DCSG_GetTrans(xgas,ygas,T,p,eta3,dummy1,dummy2)	399
[...]	
Bg1=((epsP(zone)**3)*(dP(zone)**2)/(72.*tau(zone)*	416
\$ ((1-epsP(zone)**2)))/((eta1+eta2)/2)	417
Bg2=((epsP(zone)**3)*(dP(zone)**2)/(72.*tau(zone)*	418
\$ ((1-epsP(zone)**2)))/((eta3+eta2)/2)	419
[...]	
do i=1,n_gas	423
p1=(c_tot1-c_tot2)*R0*T	424
p2=(c_tot3-c_tot2)*R0*T	425
	426
p1=p1*(1/D_ikn(zone,i)*Bg1)	427
p2=p2*(1/D_ikn(zone,i)*Bg2)	428
	429
pdv(:)=p1	430
call DGEMV('N',n_gas,n_gas,1.d0,D2_DGM,DCSGMAX,pdv,	431
\$ 1,0.d0,part3,1)	432
pdv(:)=p2	433
call DGEMV('N',n_gas,n_gas,1.d0,D1_DGM,DCSGMAX,pdv,	434
\$ 1,0.d0,part4,1)	435
	436
dcdgasdt(i)=gamma(zone)*dcdgasdt(i)+	437
\$ (part1(i)-part2(i)+	438
\$ part3(i)*p2+part3(i)*p1)/	439
\$ (r(j+1)-r(j-1))	440
enddo	441
[...]	
end	447

Der diffusive Term aus Gl. (3.20) wird durch den zweiten Zentralen-Differenzenquotienten des FDVs approximiert,

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\underbrace{\left[D_i^{DGM} \right]^{-1} \left(c_i + x_i \frac{\alpha_i B_0}{\eta D_{i,k}} p \right)}_{\Phi} \right) = \frac{\Phi_{(k+1)} - 2\Phi_{(k)} + \Phi_{(k-1)}}{(\Delta r)^2} \quad (5.1)$$

wobei Φ für den Klammersausdruck in Gl. (5.1) steht. Das Matrixfeld $D2_DGM$ ist durch (siehe Zeile 309)

$$D2_DGM = \frac{D_{j+1} - D_j}{\Delta r} \quad (5.2)$$

definiert, wobei D_{j+1} bzw. D_j die jeweiligen Diffusionsmatrizen an den Stützstellen $k+1$ bzw. k sind. Analoge Beziehung gilt für $D1_DGM$ an den Stützstellen k und $k-1$. Das $D1_DGM$ wird als Näherung durch $D2_DGM$ des vorhergehenden Iterationsschrittes ersetzt, um Rechenzeit zu sparen. In den Zeilen 386/387 wird $D2_DGM$ mit der Konzentrationsdifferenz $cgrad_p$ (Zeile 381)

$$cgrad_p = c_{(k+1)} - c_{(k)} \quad (5.3)$$

multipliziert. Das Ergebnis wird in *part1* abgespeichert. Die Multiplikation von $D1_DGM$ und $cgrad_m$ (Zeile 382) wird in *part2* abgespeichert.

Ähnliches Vorgehen gilt für die Druckdifferenz, wobei die Vorfaktoren von Gl. (2.79) bestimmt werden müssen. Die Viskosität kann durch die Subroutine *DCSG_GetTrans* berechnet werden, wobei der Molenbruch-Vektor, der Massenbruch-Vektor und die Temperatur übergeben werden müssen; vgl. Gl. (2.13) und (2.14). Daher muss diese Routine für alle drei Stützstellen separat aufgerufen werden. In Zeile 399 ist dies z.B. für $k+1$ realisiert. Die Permeabilität wird in den Zeilen 416/417 und 418/419 für das jeweilige Stützstellenpaar ermittelt. Die Multiplikation von $D2_DGM$ bzw. $D1_DGM$ mit der entsprechenden Druckdifferenz wird in den Zeilen 431-435 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in *part3* und *part4* abgespeichert. In den Zeilen 438-440 werden alle diffusiven Anteile addiert und durch Δr dividiert, um Gl. (5.1) zu erfüllen. Nach Hinzufügen des chemischen Terms *dccgasdt* (Zeile 437) ist die rechte Seite von Gl. (3.20) vollständig durch die numerische Approximation bestimmt.

Die Subroutine *WC_GetDeff* in *W_diff.f* übergibt das Feld mit den Diffusionskoeffizienten. Die Änderungen sind aus dem Programmcode schnell ersichtlich:

subroutine WC_GetDeff(c_gas,update,Di_eff)	173
[...]	
if (DiffModel .eq. WC_MOLECULAR) then	180
[...]	
elseif (DiffModel .eq. WC_DGM) then	188
call WC_GetDDGM(c_gas,Di_eff)	189
endif	
[...]	
end	196

Die in Zeile 189 aufgerufene Subroutine *WC_GetDDGM* greift auf die in Abschnitt 4 erläuterte Subroutine *WC_GetDGM_invB* zurück, die sich in der Datei *WC_DGM.f90* befindet. Vorher muss in *WC_GetDDGM* der Konzentrationsvektor *c_gas* in einen Molenbruchvektor umgewandelt werden. In DETCHEM steht hierfür die Subroutine *DCSG_c2X* zur Verfügung.

5.1.2. Dateiergänzungen

Die Datei *WC_DGM.f90* wurde schon in Kapitel 4 genauer erläutert. Jedoch wurden durch das Modul *commWC_DGM* aus *commWC_DGM.f90* viele Übergabeparameter außerhalb von *WC_DGM.f90* deklariert, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Es muss beachtet werden, dass die Diffusionsmatrizenfelder in DETCHEM^{CHANNEL} eine Dimension mehr haben, da mehrere Washcoat-Zonen definiert werden können. Entsprechend erweitern sich die in *WC_DGM.f90* verwendeten Matrixfelder in *commWC_DGM* zu:

module commWC_DGM	1
[...]	
real(RK), allocatable :: H(:, :, :), Bmatrix(:, :, :), invB(:, :, :)	9
!B - square matrix of Maxwell-Stefan diffusivities, [m ² /s]	10
!invB - square matrix of inverted Maxwell-Stefan diffusivities, [m ² /s]	11
!H - eff. binary diffusivities, [m ² /s]	12
[...]	
subroutine init_WC_DGM	27
[...]	
allocate(H(NZONEMAX,DCSGMAX,DCSGMAX))	33
allocate(Bmatrix(NZONEMAX,DCSGMAX,DCSGMAX))	34
allocate(invB(NZONEMAX,DCSGMAX,DCSGMAX))	35
end subroutine init_WC_DGM	36
[...]	
end module commWC_DGM	49

Die Datei *WC_inverse.f* enthält die LAPACK-Routinen *DGETRI* und *DGETRF*.

5.2. Auswertung

Wie schon erwähnt, ist DETCHEM^{CHANNEL} noch nicht funktionsfähig. Ein Bug im Quellcode kann ausgeschlossen werden, da der Code im Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modell ebenfalls implementiert wurde.

Zur Berechnung des stationären Konzentrationsprofils im Washcoat wird der LIMEX in *WC_ChemSurf_detailed* solange aufgerufen, bis der stationäre Zustand

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx 0 \quad (5.4)$$

gegeben ist, wobei eine erlaubte Abweichung von Null durch die Parameter *atol* und *rtol* in der Input-Datei festgelegt werden. Im Falle des DGMs wird der stationäre Zustand des Konzentrationsprofils auch für sehr lange Integrationszeiten nicht erreicht.

Als Testbeispiel wurde eine Kanal-Simulation für eine CO-Oxidation im Diesel-Oxidation-Katalysator (DOC) gewählt. Es werden die physikalischen und geometrischen Eingabewerte aus Kapitel 1.3.1 bei 350 °C verwendet. Das System besteht aus vier Gasphasenspezies (CO, CO₂, N₂, O₂), fünf Oberflächenspezies (Pt(S), C(S), CO(S), CO₂(S), O(S)) und neun Elementarreaktionen^[8].

Auszug aus der Mechanismus-Datei *Pt-mech*:

SURFACE MECHANISM								
[...]								
****reaction mechanism					Arrhenius parameter			
****					A	β	Ea	
STICK								
O ₂	+ Pt(S)	+ Pt(S)	> O-Pt	+ O(S)	*	7.000E-02	0.0	0.00
O(S)	+ O-Pt		> Pt(S)	+ Pt(S)	+ O ₂	*	3.218E+21	0.0
\$O(S)							0.0	120.00
[...]								
STICK								
CO ₂	+ Pt(S)		> CO ₂ (S)			5.000E-03	0.0	0.00
CO ₂ (S)			> Pt(S)	+ CO ₂		3.565E+10	0.0	23.66
STICK								
CO	+ Pt(S)		> CO(S)		*	8.400E-01	0.0	0.00
CO(S)			>Pt(S)	+ CO	*	2.126E+13	0.0	136.19
\$CO(S)							0.0	33.00
[...]								
CO(S)	+ O(S)		> CO ₂ (S)	+ Pt(S)	*	3.700E+20	0.0	108.00
\$CO(S)							0.0	33.00
CO ₂ (S)	+ Pt(S)		> CO(S)+ O(S)		*	3.964E+21	0.0	165.59
\$O(S)							0.0	-60.00

C(S)	+ O(S)	> CO(S) + Pt(S)	3.700E+21	0.0	0.00
\$CO(S)				0.0	-33.00
CO(S)	+ Pt(S)	> C(S) + O(S)	1.664E+21	0.0	205.42
\$O(S)				0.0	-60.00
[...]					
END					

Für eine ausführliche Beschreibung der Notation in der Mechanismus-Datei sei auf das DETCHEM-Nutzerhandbuch hingedeutet.

Gaszusammensetzung:

CO	CO ₂	N ₂	O ₂
3000 ppm	14 Vol-%	balance	9 Vol-%

Bei der DETCHEM^{CHANNEL}-Simulation wurden keine stationären Zustände für die Konzentration für die iterativen Schritte gefunden. Die zeitliche Ableitung der Konzentrationen fluktuierte um den Wert Null, die erlaubten relativen bzw. absoluten Toleranzen aller Spezies wurden allerdings nicht gleichzeitig erreicht.

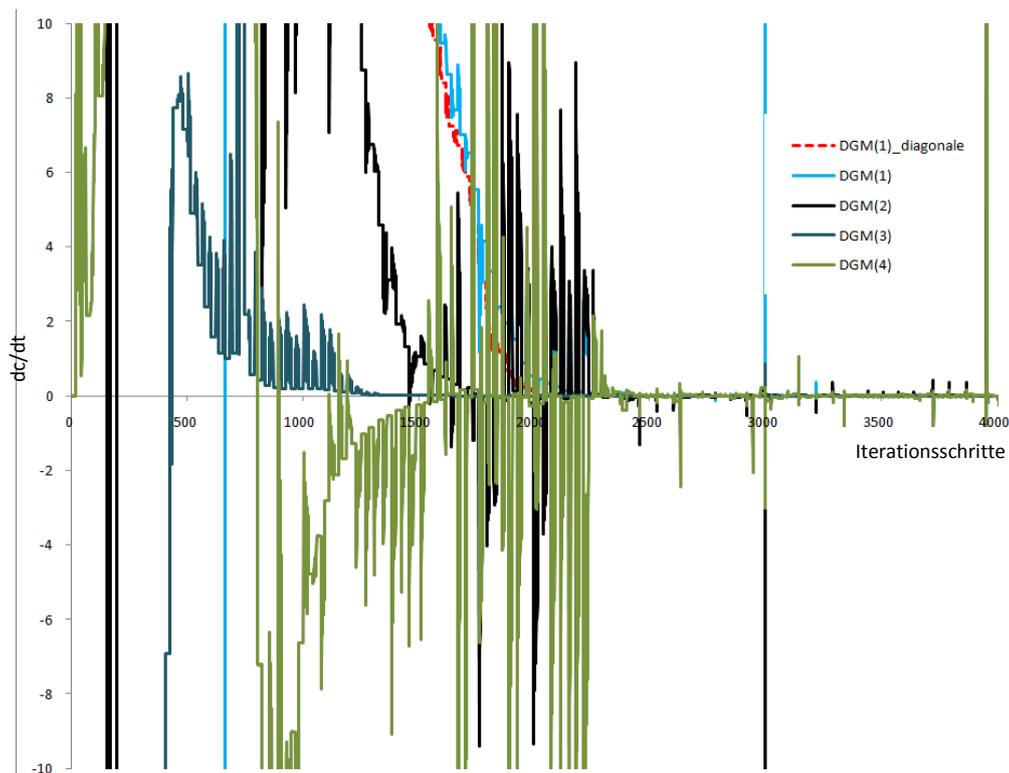


Abb. 17: Zeitliche Ableitung der Konzentrationen der Spezies CO (Nr.1), CO₂(Nr.2), N₂(Nr.3) und O₂(Nr.4) in Abhängigkeit der Iterationsschritte; Vereinfachtes DGM (gestrichelte Linie)

Um auszuschließen, dass die Eingabewerte der Input-Datei fehlerhaft sind, werden Simulationen mit dem <MIXED_DIFF>-Model und ohne Transportlimitierungen durchgeführt. Erstaunlicherweise konvergiert das DGM-Model, wenn für jede Spezies ausschließlich der Eintrag der Diffusionsmatrix betrachtet wird, der den größten Zahlenwert darstellt, d.h. die Diffusionsmatrix wird in einen Diffusionsvektor umgeschrieben (siehe gestrichelte rote Linie in Abb. 17). Das DGM reduziert sich somit auf das erste Fick'sche Gesetz, wobei der Diffusionskoeffizient durch eine andere Weise berechnet wird und selbst von der Konzentration abhängt.

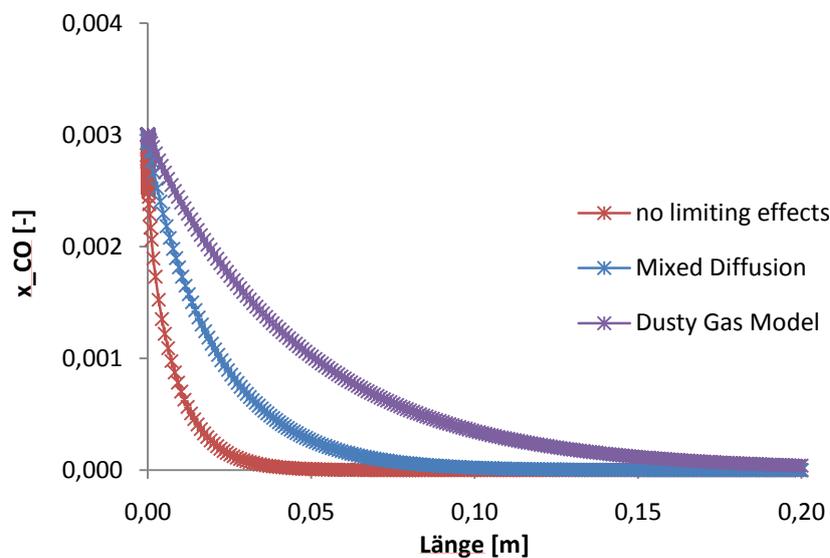


Abb. 18: CO-Konzentration in Abhängigkeit der Kanallänge einer Kanalsimulation eines DOCs; Eingabewerte siehe Gaszusammensetzung (oben) und Kapitel 1.3.1

Das Diagramm zeigt die CO-Konzentration entlang der Kanallänge. Wenn keine Transportlimitierungen auftreten, setzt sich das CO nach 5 cm vollständig um. Mit dem <MIXED_DIFF>-Model wird nach ca. 10 cm vollständiger Umsatz erreicht. Für das vereinfachte DGM besitzt CO nach 20 cm eine 10mal höhere Konzentration als im Fall des <MIXED_DIFF>-Modells.

Diese Vereinfachung des DGMs erklärt den möglichen Fehler des Diffusionsmodells in DETCHEM^{CHANNEL}. Im ursprünglichen Programm-Code ist die Dichte als Konstante gegeben, d.h. eine DGL für diese existiert nicht. Jedoch beschreibt die Maxwell-Stefan-Gleichung die Phänomene der osmotischen Diffusion, der Umkehrdiffusion sowie der Diffusionsbarriere, die für eine Abhängigkeit der Dichte bezüglich des Ortes im Washcoat

verantwortlich sind. Somit könnte die Veränderlichkeit der Dichte im Washcoat die Fluktuationen in Abb. 17 hervorrufen.

Eine Änderung des DETCHEM^{CHANNEL}-Codes hinsichtlich einer DGL für die Dichte verlangt einen fundamentalen Eingriff in dessen Programmstruktur. Diese Aktualisierung müsste nicht in den DETCHEM-Bibliotheken *lib_detchem* oder *lib_washcoat* vorgenommen werden, sondern ist im modellspezifischen Code durchzuführen. Dabei kann auf die Gl. (3.29) zurückgegriffen werden. Im zeitlichen Rahmen dieser Diplomarbeit ist solch eine Überarbeitung nicht möglich gewesen.

6. Umsetzung des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells

Das Programm wurde in einer ersten Version mit den in Gl. (3.25) bis (3.29) beschriebenen DGLs und der LIMEX-Verknüpfungsstruktur, wie in Abb. 14 gezeigt, realisiert. Dabei wurde auf den chemischen Quellterm verzichtet, um das Debuggen zu erleichtern und die Funktionalität des Programmes zu veranschaulichen. Die Initialisierung des LIMEX-Solver wurde allerdings zur späteren Implementierung eines chemischen Quellterms bereits mit den nötigen Oberflächenbedeckungsparameter allokiert. Die Eingabeparameter sind im Programmteil aufgeführt, d.h. bei Änderung dieser Parameter muss das Programm erneut kompiliert werden. Die Realisierung dieses Programmes wird in Kapitel 6.1 beschrieben.

In einer zweiten Version wurde der chemische Quellterm hinzugefügt. Die Eingabeparameter lassen sich über die Input-Datei *chem.inp* einlesen. Die Einlese-Routinen sind in der Datei *DPF_Read.f90* hinterlegt. Dabei wird auf die Bibliotheken *lib_input*, *lib_detchem* und *lib_washcoat* von DETCHEM zurückgegriffen, die ein Verlinken mit dem Programm-Code verlangen. Die Gliederung der Input-Datei wurde wie folgt strukturiert:

```
[...]
<DPF_Discretization>
  ch_nodes=10           #channel nodes
  wash_nodes=15        #washcoat nodes
</DPF_Discretization>

<DPF_Setting>
  <INLET>               #inlet settings
  <PLUG1>                #channel 1
  <MOLEFRAC>            #molefraction
  [...]                 #format: species name _ value
</MOLEFRAC>
  u=                    #velocity [m/s]
  p=                    #pressure [Pa]
</PLUG1>
  <PLUG2>                #channel 2
  <MOLEFRAC>
  [...]
</MOLEFRAC>
  u=
  p=
</PLUG2>
  T=                    #temperature for both channels [K]
</INLET>
<GEOMETRY>             #geometric setting
  length=               #length of channels [m]
```

radius1=	#height of channel 1 [m]
radius2=	#height of channel 2 [m]
<WASHCOAT>	#washcoat setting
porosity=	
tortosity=	
thickness=	#washcoat thickness [m]
diameter=	#pore diameter [m]
</WASHCOAT>	
</GEOMETRY>	
<SOLVER>	#solver settings
hini=	#initial time step [s]
tint=	#iteration time step [s]
rtol=	#relative tolerances
atol=	#absolute tolerances
tend=	#integration time [s]
</SOLVER>	
</DPF_Setting>	

Die Eingabewerte vor <DPF_discretization> sind <SPECIES>, <MECHANISM> und <SURFACE-MODEL> (nur <CHEMSURF>). Für eine genaue Beschreibung der drei genannten Tags sei auf das DETCHEM Nutzerhandbuch verwiesen. In <DPF_Setting> sind die Eingangsbedingungen durch <INLET>, die geometrische Beschreibung durch <GEOMETRY> und die solver-spezifische Eigenschaften durch <SOLVER> gegeben.

Die zweite Version ist in der vorhandenen Form noch nicht funktionsfähig, da nach mehreren Iterationsschritten sich der Druck nicht mehr stabil im System verhält. Der Zeitaufwand zur Erstellung dieser Diplomarbeit ist nicht ausreichend, die genaue Ursache dieses Sachverhaltes vollständig aufzuklären. Vermutlich ist die Fehlertoleranz des Druckes an den Zellpunkten im Washcoat zu groß.

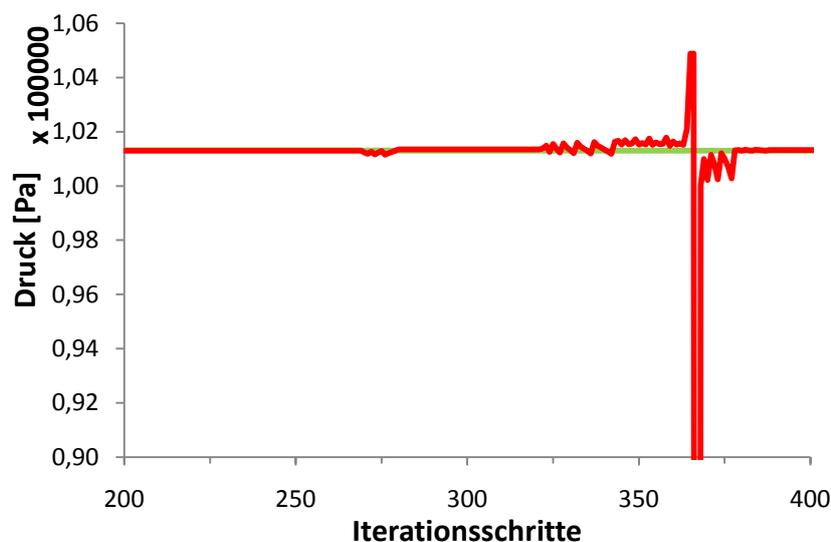


Abb. 19: Beispiel für das Verhalten des Druckes im zweiten Washcoat-Abschnitt (vgl. Abb. 14) in der Washcoat-Zelle 2 (grün; stabil) und 13 (rot; instabil); Inlet: T=573 K, p=101325 Pa

Die Schwankungen in Abb. 19 zeigen eine Instabilität des Druckes in der Washcoat-Zelle 13 des zweiten Washcoat-Abschnittes, das auch in anderen Washcoat-Zellen der Fall ist. Dabei werden teilweise negative Werte für den Druck berechnet, was physikalisch unsinnig ist. Der Diagrammverlauf deutet auf ein numerisches Berechnungsproblem, das evtl. mit der Zustandsgleichung für ideale Gase zusammenhängen könnte.

$$p = c_{ges} RT \quad \text{bzw.} \quad p = \frac{\rho}{M} RT \quad (6.1)$$

Die Diskretisierungsmethode sollte aufgrund ihrer höheren Genauigkeit im Vgl. zum FVV nicht geändert werden.

6.1. Programmstruktur

Im Folgenden wird die Realisierung der ersten Version des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells im FORTRAN 95-Code vorgestellt. Das Programm besteht aus 13 Systemdateien, wobei lediglich fünf die Grundlagen aus Kapitel 3.3 zusammenfassen, die in der folgenden Datenverknüpfungsstruktur fettgedruckt hervorgehoben sind.

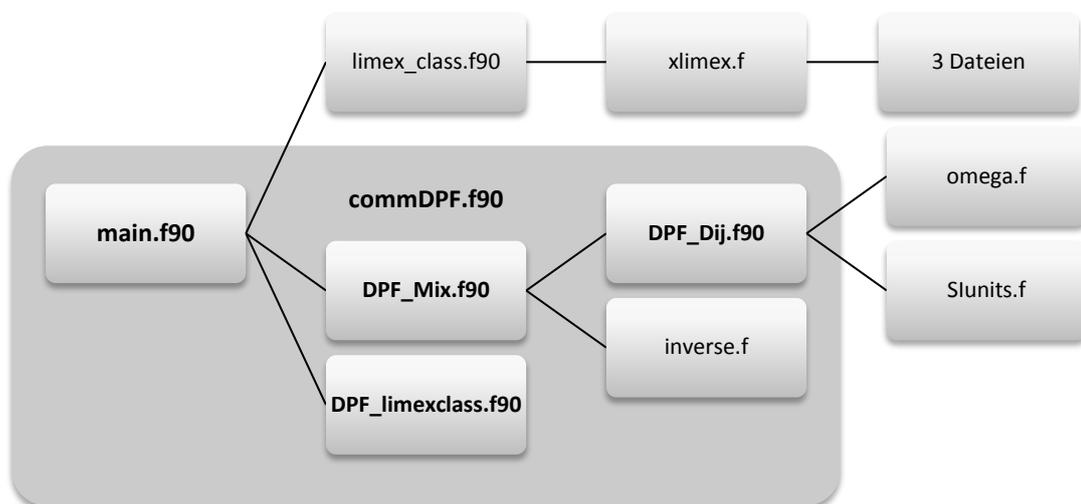


Abb. 20: Dateienverknüpfung der ersten Version des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells

WC_inverse.f ist mit *inverse.f* identisch. Die Dateien *omega.f* und *Slunits.f* fassen allgemeine Konstanten wie z.B. die Gaskonstante zusammen und können bei Bedarf im Code

integriert werden. Der LIMEX-Solver wird durch *limex_class.f90* initialisiert, wodurch die Datei in einer höheren Ebene als *xlimex.f* steht.

Wie schon in Kapitel 4.1 erwähnt, sind in *commDPF.f90* die globalen Strukturklassen deklariert.

module commDPF	1
[...]	
type, public :: DPF_plug	19
!mass-/molfractions	20
real(DP), allocatable :: x_plug(:,:), y_plug(:,:)	21
[...]	
end type DPF_plug	29
	30
type, public :: DPF_washcoat	31
[...]	
end module commDPF	219

Zwischen den Zeilen 19 bis 29 werden die Matrixfelder der Molenbrüche, der Massenbrüche und der Konzentrationen sowie die Vektorfelder des Druckes, der Dichte und der Geschwindigkeit für die beiden Kanäle definiert. Der Name dieser Strukturklasse ist durch *DPF_plug* gegeben. Zwischen den Zeilen 31 bis 38 werden ähnliche Felder für den Washcoat definiert. Diese Strukturklasse heißt *DPF_washcoat*.

Der Hauptprogrammteil ist in *main.f90* zusammengefasst.

program DPF_main	1
use DPF_limexclass	2
use commDPF	3
[...]	
!start init commDPF	23
[...]	
call init_commDPF	47
[...]	
!end init commDPF	75
	76
call new_DPF_plug(plug)	77
call new_DPF_washcoat(wash)	78
!set initial value of species in both channel	79
[...]	
!initialize washcoat	111
do i=1,nodes	112
call Init_Vector(plug(1)%x_plug(:,i),plug(2)%x_plug(:,i),wash(i)%x_wash)	113
[...]	
end do	121
!end setting	122
	123
!1. initialize LIMEX!	124
!1.1. washcoat!	125
[...]	
n_eq_wash=(n_gas+1)*(WCnodes)	130
nz_wash=(2*n_gas+1)*(WCnodes)	131

nband_wash=2*(n_gas+1)	132
	133
call new_Limex_Struct(LS_wash,n_eq_wash,nband_wash,nband_wash,nz_wash)	134
[...]	
!1.2. plug!	149
[...]	
n_eq_plug=(n_gas+2)*(nodes)	154
nz_plug=(2*n_gas+3)*(nodes)	155
nband_plug=(n_gas+2)*nodes	156
	157
call new_Limex_Struct(LS_plug,n_eq_plug,nband_plug,nband_plug,nz_plug)	158
[...]	

In den Zeilen 23 bis 75 werden die Parameter des Moduls *commDPF* initialisiert. Dabei werden die Felder durch *init_commDPF* allokiert. Die oben beschriebenen Strukturklassen werden durch *new_DPF_plug* und *new_DPF_washcoat* erstellt. Die Namen dieser Klassen sind durch die Felder *plug(2)* und *wash(nodes)* gegeben, wobei die Zahlen in den Klammern die Anzahl der LIMEX-Aufrufe wiedergeben (siehe Abb. 14). Zwischen den Zeilen 79 und 122 werden die Parameter der Strukturklassen initialisiert, wobei die Initialisierung der Konzentrationen des Washcoats durch *Init_Vector* vorgenommen wird. Die Subroutine erstellt ein linearisiertes Konzentrationsprofil aus den beiden Kanalprofilen.

Ab der Zeile 124 werden die Parameter des LIMEX-Solver gesetzt, wobei *n_eq* die Anzahl der Gleichungen des Systems, *nz* die Anzahl der Non-Zero-Einträge und *nband* die Bandbreite der Jakobi-Matrix angibt. Die Subroutine *new_LIMEX_Struct* initialisiert die LIMEX-Strukturklasse für den Washcoat (Zeile 134). Analoges gilt für die Kanäle (siehe Zeile 149 bis 158).

Die Berechnung des numerischen Problems beginnt ab Zeile 188. Eine äußere *do-while*-Schleife (von Zeile 189 bis 266) stellt sicher, dass das System bis zur Integrationszeit *calc_tend* berechnet wird, d.h. sie vergleicht die Systemzeit *count_time* mit *calc_tend*.

!2. start LIMEX	188
do while (count_time <= calc_tend)	189
nth=nth+1	190
count_time=count_time+LS_plug*t_end	191
!2.1. washcoat	192
[...]	
call merge_wash_to_limex(wash(i)%y_wash,wash(i)%rho,LS_wash%y)	201
!2.1.1. Limex	202
call XLIMEX90(LS_wash,DPF_Fcn1,DPF_Jac)	203
!2.1.2. extract solution	204
call extract_wash_of_limex(LS_wash%y,wash(i)%y_wash,wash(i)%rho)	205
[...]	
!2.2. plug	218
[...]	

!2.2.1. Limex plug 1	225
call merge_DPF_to_limex(plug(1)%y_plug,plug(1)%rho,plug(1)%u_,LS_plug%y)	226
call XLIMEX90(LS_plug,DPF_Fcn2,DPF_Jac)	227
call extract_DPF_of_limex(LS_plug%y,plug(1)%y_plug,plug(1)%rho,plug(1)%u_)	228
[...]	
!2.2.2. Limex plug 2	239
call merge_DPF_to_limex(plug(2)%y_plug,plug(2)%rho,plug(2)%u_,LS_plug%y)	240
call XLIMEX90(LS_plug,DPF_Fcn2,DPF_Jac)	241
call extract_DPF_of_limex(LS_plug%y,plug(2)%y_plug,plug(2)%rho,plug(2)%u_)	242
[...]	
!2.2.3. initialize washcoat for next step	250
[...]	
end do !started at line 189	266
[...]	
call delete_commDPF	278
call delete_DPF_plug(plug)	279
call delete_DPF_washcoat(wash)	280
call delete_Limex_Struct(LS_plug)	281
call delete_Limex_Struct(LS_wash)	282
deallocate(wash)	283
	284
end program DPF_main	285

Die Ergebnisse der einzelnen Washcoat-Abschnitte werden zwischen den Zeilen 201 bis 205 für die iterativen Zeitdifferenzen *tend* ermittelt. Um die Strukturparameter der entsprechenden LIMEX-Notation anzupassen, wird die Routine *merge_wash_to_limex* benötigt. Die DGL sind in *DPF_Fcn1* (siehe *DPF_Mix.f90*) beschrieben. Das Ergebnis aus *XLIMEX90* wird durch *extract_wash_of_limex* in die entsprechende Strukturklasse *wash(i)* geschrieben, wobei der Index *i* den Washcoat-Abschnitt bezeichnet. Ein analoges Schema ergibt sich für die beiden Kanalströmungen (siehe Zeilen 218-242).

Alle Ergebnisse beschreiben das ganze System nach der Zeit *tend*. Um die nächste zeitliche Iteration einzuleiten, müssen vorher die Randparameter des Washcoats auf die entsprechenden Abschnitte der Kanäle übertragen werden (siehe Zeile 250).

Nachdem die Integrationszeit erreicht wird, kann der belegte Speicherplatz durch die *delete*-Routinen ab Zeile 278 wieder freigegeben werden. Das Programm endet in Zeile 285.

Wie schon erwähnt, befinden sich die DGL des Systems in der Datei *DPF_Mix.f90*, wobei *DPF_Fcn1* das DGL des Washcoats und *DPF_Fcn2* das DGL des Kanals beschreibt. Nach der Diskretisierung, wie sie in Kapitel 3.3 erläutert wird, werden die Differentialquotienten durch Differenzenquotienten ersetzt.

subroutine DPF_Fcn1(n_eq,nz,time,var_all,F,B,ir,ic,FcnInfo)	1
use commDPF	2
[...]	

! left hand side	22
[...]	
! extract variables	35
do i=1,WCnodes	36
do j=1,n_gas	37
y_(j,i) = var_all(IY1(j,i))	38
end do	39
rho(i) = var_all(IRHO1(i))	40
end do	41
	42
! convert mass fractions into mole fraction, concentrations	43
! calculate pressure	44
[...]	
! calculate diffusion fluxes between nodes	61
[...]	
call DGEMV('N',n_gas,n_gas,1.d0,Dk,n_gas,c_(:,j),1,0.d0,part1,1)	78
[...]	
call DGEMV('N',n_gas,n_gas,1.d0,Dk,n_gas,pgrad,1,0.d0,part3,1)	80
[...]	
call DGEMV('N',n_gas,n_gas,1.d0,Dkp1,n_gas,c_(:,j+1),1,0.d0,part2,1)	94
call DGEMV('N',n_gas,n_gas,1.d0,Dkp1,n_gas,pgrad,1,0.d0,part4,1)	95
[...]	
J_local1(i,j)=-((part2(i)-part1(i)+part4(i)-part3(i))/(r(j+1)-r(j))*M(i)	102
Jtot(j)=Jtot(j)+J_local1(i,j)	103
[...]	
! calculate div(J) for each nodes	107
[...]	
J_local(i,j+1)=-((J_local1(i,j+1)-J_local1(i,j))/((r(j+2)+r(j+1))/2-(r(j+1)+r(j))/2)	111
[...]	
J_bound(rem_i,1,:)=J_local1(:,1)	114
J_bound(rem_i,2,:)=J_local1(:,WCnodes-1)	115
[...]	
J_local_rho(j+1)=-((Jtot(j+1)-Jtot(j))/((r(j+2)+r(j+1))/2-(r(j+1)+r(j))/2)	119
[...]	
J_local_rho(1)=J_local_rho(2)	121
J_local_rho(WCnodes)=J_local_rho(WCnodes-1)	122
[...]	
end subroutine DPF_Fcn1	186

In den Zeilen 35 bis 41 wird die LIMEX-Schreibweise der Parameter in eine übersichtlichere Form übertragen (vgl. *extract_wash_of_limex*). Der diffusive Stoffstrom wird ab Zeile 43 berechnet und in das Matrixfeld *J_local1* abgespeichert. Die Summe der diffusiven Einzelströme wird in das Vektorfeld *Jtot* abgespeichert. Die Diffusionsstromdichte wird in Zeile 111 und die Gesamtstromdichte in Zeile 119 berechnet. Die Ergebnisse der Randzellen werden in *J_bound (commDPF)* abgespeichert.

Die Subroutine *DPF_Fcn2* ist nach dem analogen Schema wie in *DPF_Fcn1* aufgebaut.

subroutine DPF_Fcn2(n_eq,nz,time,var_all,F,B,ir,ic,FcnInfo)	189
use commDPF	190
[...]	
!backward difference	236
	237
!1.1. conservation of species	238

```

! R(t,y,rho)=d(rho*y_j*u)/d(z)+1/R*J_bound      239
[...]
J_local(i,j)=- (drho*y_(i,j)*u_(j)+dy(i)*u_(j)*rho(j)+du_*rho(j)*y_(i,j))&      246
+1/CH_radius(rem_i)*J_bound(j,rem_i,i)      247
Jtot=Jtot+J_bound(j,rem_i,i)      248
[...]
!1.2. conservation of momentum      250
! R(t,rho,u)=d(rho*u*u)/d(z)+u*1/R*Jtot      251
[...]
J_local_u(j)=- (rho(j)*u_(j)*du_+u_(j)*drho_u)&      253
+u_(j)*1/CH_radius(rem_i)*Jtot      254
      255
!1.3. conservation of density      256
! R(t,rho)=d(rho*u)/d(z)+1/R*Jtot      257
J_local_rho(j)=- (u_(j)*drho)&      258
+1/CH_radius(rem_i)*Jtot      259
[...]
end subroutine DPF_Fcn2      319
    
```

Die numerische Lösung der Speziesbilanz ist in Zeile 246, der Impulsbilanz in Zeile 253 und der Massenbilanz in Zeile 258 gegeben (vgl. hierzu die DGLs (3.25) bis (3.27)).

Auch wenn die Jakobi-Matrix numerisch berechnet wird, verlangt der Aufruf der LIMEX-Routine *XLIMEX90* eine Dummy-Subroutine *DPF_Jac*:

```

subroutine DPF_Jac(n_dummy,ti,c_dummy,J_dummy,Jac,LDJac,m1,mu1,Full_or_Band,JacInfo) 336
  use commDPF      337
  implicit none      338
      339
  !dummy subroutine      340
  integer :: n_dummy, LDJac, m1, mu1, Full_or_Band, JacInfo      341
  real(DP) :: ti, c_dummy(n_dummy), J_dummy(n_dummy), Jac(LDJac,n_dummy)      342
      343
end subroutine DPF_Jac      344
    
```

Auf eine ausführliche Darstellung von *DPF_limexclass.f90* ist an dieser Stelle verzichtet worden. In dieser Datei sind u.a. die Subroutinen zur Initialisierung der Strukturklassen des Washcoats, der Kanäle und des LIMEX-Solver in dem Modul *DPF_limexclass* zusammengefasst.

6.2. Ergebnisse

Die erste Version des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells wurde durch das folgende Simulationsbeispiel getestet; Input-Datei:

```

<DPF_Discretization>
  ch_nodes=15      #channel nodes
  wash_nodes=20    #washcoat nodes
</DPF_Discretization>

<DPF_Setting>
    
```

```

<INLET>                                #inlet settings
<PLUG1>                                  #channel 1
  <MOLEFRAC>                             #molefraction
    O2  0.5                               #format: species name _ value
    N2  0.d0
    CO  0.5
    CO2 0.d0
  </MOLEFRAC>
  u=1.d0                                  #velocity [m/s]
  p=101325                                 #pressure [Pa]
</PLUG1>
<PLUG2>                                  #channel 2
  <MOLEFRAC>
    O2  0.d0
    N2  0.5
    CO  0.d0
    CO2 0.5
  </MOLEFRAC>
  u=1.d0
  p=101325
</PLUG2>
T=573                                     #temperature for both channels [K]
</INLET>
<GEOMETRY>                               #geometric setting
  length=0.2                              #length of channels [m]
  radius1=0.02                             #height of channel 1 [m]
  radius2=0.02                             #height of channel 2 [m]
  <WASHCOAT>                              #washcoat setting
    porosity=0.5
    tortosity=3.5
    thickness=2.d-4                        #washcoat thickness [m]
    diameter=5.d-8                         #pore diameter [m]
  </WASHCOAT>
</GEOMETRY>
<SOLVER>                                  #solver settings
  hini=1.d-5                               #initial time step [s]
  tint=1.d-4                               #iteration time step [s]
  rtol=1.d-5                               #relative tolerances
  atol=1.d-20                              #absolute tolerances
  tend=5.d-2                               #integration time [s]
</SOLVER>
</DPF_Setting>

```

Es kann gezeigt werden, dass ein Stoffaustausch über den Washcoat stattfindet, was exemplarisch durch das O₂-Konzentrationsprofil gezeigt ist.

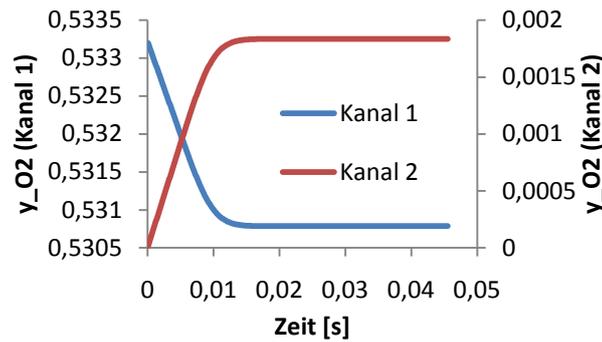


Abb. 21: Konzentrationsdiagramm von O₂ am Kanalausgang in Abhängigkeit der Zeit; Massenbrüche (vertikale Achsen)

Nach 0,016 s ist der stationäre Zustand von O₂ erreicht. Jedoch liegt dann immer noch ein Konzentrationsgradient zwischen beiden Kanälen vor, dessen Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und der Länge des Kanals bestimmt wird (siehe Abb. 22).

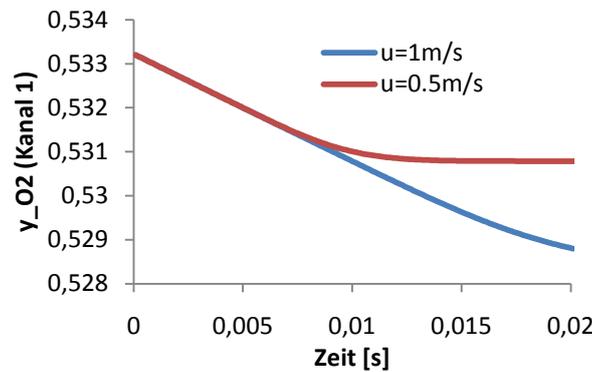


Abb. 22: Vergleich der der O₂-Konzentration im Kanal 1 mit zwei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten

Die dreidimensionalen Plots der Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit und der Stützstellen im Kanal sind im Anhang 11 gegeben (siehe Abb. 23 bis Abb. 26). Wie dort zu erkennen, besitzen die Profile aller Spezies eine ähnliche Form. Die in Kapitel 1.1 angedeuteten Phänomene eines Mehrkomponentensystems können damit nicht erklärt werden. In Anlehnung an das dortige Beispiel wird eine zweite Simulation gestartet.

Jedoch sei an dieser Stelle auf Folgendes aufmerksam gemacht: Bei der Berechnung der Diffusionsmatrix treten nach 0,0251 s Unregelmäßigkeiten auf, die durch negative Werte der invertierten Matrix hervorgerufen werden:

```
#error message in console
[...]
0.025099999999999904
Matrix-inversion failed 1
Matrix-inversion failed 1
```

```
Matrix-inversion failed 4  
Matrix-inversion failed 1  
Matrix-inversion failed 1  
Matrix-inversion failed 2  
Matrix-inversion failed 2  
Matrix-inversion failed 1  
Matrix-inversion failed 2  
Matrix-inversion failed 2  
Matrix-inversion failed 4  
Matrix-inversion failed 4  
Matrix-inversion failed 1  
0.02519999999999903  
[...]
```

Das Programm übergibt daher $FcnInfo=-1$ an den LIMEX-Solver, wodurch eine erneute Iteration an diesem Zeitpunkt mit einer kleineren Schrittweite gestartet wird. Im gezeigten Beispiel wird die Lösung für 0,0252 s nach 13 Wiederholungen erreicht. Die genaue Ursache für die negativen Werte der inversen Diffusionsmatrix ist vielfältig. Neben den Massenbrüchen, die aufgrund der numerischen Genauigkeit auch sehr kleine Werte annehmen können, die im negativen Bereich liegen, ist der Druck der häufigste Grund für die Fehlermeldungen. Die Häufigkeit der Fehler nimmt zum Ende der Simulation zu.

Wenn nach einer unendlichen Anzahl von Wiederholungen der nächste zeitliche Iterationsschritt nicht erreicht wird, könnte das System in einer Endlosschleife verweilen. Daher ist die Stabilität des Programmes schwerwiegend beeinträchtigt. Aus diesem Grund konnte das oben erwähnte ternäre System nicht simuliert werden.

Es ist anzunehmen, dass das Problem zur Berechnung des Druckes gelöst werden kann, wenn eine exaktere Zustandsgleichung benutzt wird bzw. eine numerische Differentialgleichung für den Druck implementiert wird.

7. Fazit

Ziel im ersten Teil der Aufgabenstellung war die Implementierung des Dusty-Gas-Modells in DETCHEM^{CHANNEL}. Aufgrund eines Defizits im Differentialgleichungssystem konnte auch nach mehrwöchiger Fehleranalyse nicht abschließend bearbeitet werden. Es ist großer Sicherheit anzunehmen, dass das Fehlen einer Differentialgleichung für die Dichte im Programm, hierfür ursächlich ist. Eine notwendige Aktualisierung des Programmes überschreitet den Zeitrahmen der Diplomarbeit, da fundamentale Änderungen der Programmstruktur hätten vorgenommen werden müssen. Jedoch ist durch das Einfügen des DGMs in die modellunspezifische Programmbibliothek *lib_washcoat* eine praktikable Voraussetzung geschaffen worden, sodass das Diffusionsmodell auch für andere DETCHEM-Anwendungen bereitzustellen, vorausgesetzt deren DGLs werden den modellspezifischen Eigenschaften des DGMs angepasst.

Das Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modell ermöglicht bislang die numerische Simulation des Diffusionsverhaltens von zwei unterschiedlichen Plug-Strömungen durch eine Washcoat-Schicht. In einem Simulationsbeispiel wurde die Funktionsfähigkeit des Programmes vorgestellt. Es ist allerdings auch gezeigt worden, dass die Berechnung des Druckes über die ideale Zustandsgleichung für Gase zu Instabilitäten der numerischen Strömungsrechnung führen kann. Deswegen kann nicht sichergestellt werden, dass sich das Programm für unterschiedliche Bedingungen stets stabil verhält.

In einer zweiten Version des Modells wurde der chemische Quellterm für katalysierte Reaktionen in der Washcoat-Schicht hinzugefügt. Außerdem ist die Parametereingabe durch eine Input-Datei erleichtert worden. Aber auch diese Version des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells ist durch die Instabilitäten des Druckes quasi funktionsunfähig.

8. Notation

Variable:	Bedeutung:	Einheit:
A_C	Querschnittsfläche	m^2
b	Stoßparameter	
B_0	Permeabilität	m^2
c_i	Konzentration der Spezies i	$mol \cdot m^{-3}$
c_{ges}	Gesamtkonzentration	$mol \cdot m^{-3}$
dp	Porendurchmesser	m
D_{ij}	Binäre Diffusionskoeffizient	$cm^2 \cdot s^{-1}$
D_{ij}^I	1.Näherung des binären Diffusionskoeffizient	$cm^2 \cdot s^{-1}$
D_{ij}^{eff}	Effektiver binärer Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{ij}^{MS}	Binärer Diffusionskoeffizient der Maxwell-Stefan-Gl.	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{i,k}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{i,surf}$	Oberflächendiffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
D^{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	
$[D^{DGM}]_i$	Diffusionsmatrix	
f_i	Verteilungsfunktion	
$F_{cat/geo}$	Verhältnis katalytische OF zur geometrischen OF	
F_i, \tilde{F}_i	Externe Kraft	N
g_{ij}	Reduzierte Relativgeschwindigkeit	
J_i	Teilchenstromdichte der Spezies i	$kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
J_{diff}	Diffusionsstromdichte	$kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k	Boltzmann-Konstante	$J \cdot K^{-1}$
L	Kanallänge	m
M_i	Molare Masse der Spezies i	$kg \cdot mol^{-1}$
\bar{M}	Mittlere molare Masse einer Mischung	$kg \cdot mol^{-1}$

Notation

n_{ges}	Gesamtstoffmenge	mol
n_i	Stoffmenge der Spezies i	mol
n^D	Gesamtteilchendichte	m^{-3}
n_i^D	Teilchendichte der Spezies i	m^{-3}
N_A	Avogadro-Konstante	
p	Druck	Pa
r_C	Kanalradius	m
R	Allgemeine Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S_V	Spezifische innere Oberfläche	m^2
\dot{s}_i	Chemischer Quellterm der Spezies i	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T^*	Reduzierte Temperatur	
u_i	Spezifische Molekülgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
\bar{u}	Mittlere Geschwindigkeit einer Mischung	$m \cdot s^{-1}$
\bar{u}_{avg}	Lokale Durchschnittsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
V	Volumen	m^3
x_i	Molenbruch der Spezies i	
x_i^0	Anfangsmolenbruch der Spezies i	
x_i^∞	Endmolenbruch der Spezies i	
α	Selektivitätsfaktor	
χ	Kollisionswinkel	
Δ_{ij}	Diffusionstensor	
ε_p	Porosität	
φ	Potentielle Energie	J
γ_D	Verschiebungsfaktor	
η_i	Viskosität der Spezies i	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
$\bar{\lambda}$	Mittlere freie Weglänge	m

Notation

μ	Reduzierte Masse	$kg \cdot mol^{-1}$
μ_i	Chemisches Potential der Spezies i	J
ν_i	Sprungfrequenz der Spezies i	s^{-1}
θ_i	Oberflächenbedeckung der Spezies i	
ρ	Dichte	$kg \cdot m^{-3}$
σ_i	Stoßdurchmesser der Spezies i	m
τ	Tortousität	
τ_S	Oberflächentortousitätsfaktor	
ν_i	Diffusionsvolumen	
ω_{Pois}	Massenfluss der Poiseuille-Strömung	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$\Omega_{ij}^{*(l,s)}$	Reduzierte Stoßintegral	

9. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung; $L=85,9\text{mm}$, $D=2,08\text{mm}$, Volumen der Kolben $\approx 78\text{ml}$	1
Abb. 2: Diffusionsexperiment des ternären Systems H_2 (links), CO_2 (analoger Verlauf wie bei H_2) und N_2 (rechts); experimentelle Daten (Punkte), Maxwell-Stefan- Gleichung (Linie) ^[3]	2
Abb. 3: Diffusionsstromdichte in Abhängigkeit vom Konzentrationsgradient einer Spezies in einem ternären Fluid ^[10]	9
Abb. 4: Schematische Darstellung des Gedankenexperiments: Quarzglas-Platte mit der Dicke y_p , (a) umgeben von Luft; (b) untere Oberfläche mit Helium, $t=0$; (c) nach kurzer Zeit; (d) steady-state Bedingung; Molenbruch von Helium (rote Linie).....	11
Abb. 5: Atomare Diffusionsvolumen und Beispiele für einfache Moleküle.....	15
Abb. 6: Schematische Darstellung eines Porensystems ^[19]	16
Abb. 7: (oben) Schematische Modell der Oberflächendiffusion einer adsorbierten Spezies 1 und 2. D_{ij} repräsentieren die Diffusionskoeffizienten. (unten) Energie(x)- Diagramm des aktivierten Diffusionsprozesses ^[3]	21
Abb. 9: Schematische Darstellung des Reibungswiderstandes auf die Spezies 1; Spezies (Kugel), Geschwindigkeitsvektoren (Pfeile), Widerstandskoeffizient (Verbindungsline) ^[3]	29
Abb. 8: Kräftebilanz in einem Kontrollvolumen, das mit einem idealen Gas gefüllt ist.....	28
Abb. 10: Allgemeines Prinzip einer Bilanz für eine physikalische Größe in einem Kontrollvolumen ^[33]	36
Abb. 11: Genauigkeit und Flexibilität numerischer Lösungsmethoden ^[34]	39
Abb. 12: Schematische Darstellung des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells; Strömungsrichtung durch roten (Kanal 1) und blauen (Kanal 2) Pfeil beschrieben,	

Stoffaustausch zwischen beiden Kanälen durch vertikale Doppelpfeile angedeutet; obere und untere Kanalwand (schwarze Platte), Washcoat (braune Platte)	45
Abb. 13: Diskretisierung des Kanals entlang seiner Länge; Zellpunkte (rot), Zellen (Rechtecke).....	47
Abb. 14: Schematische Darstellung zur Deutung der LIMEX-Aufrufe im Zwei-Kanal- Plug-Flow-Modell; Washcoat-Dicke (rotgefärbt), Kanal (blaugefärbt), LIMEX-Aufruf (Ellipse)	48
Abb. 15: Verknüpfungsstruktur zur Ermittlung der Diffusionsmatrix des DGMs in der Datei <i>DPF_Mix.f90</i>	49
Abb. 16: Verknüpfungsstruktur der geänderten Dateien in der <i>lib_washcoat</i> -Bibliothek	57
Abb. 17: Zeitliche Ableitung der Konzentrationen der Spezies CO (Nr.1), CO ₂ (Nr.2), N ₂ (Nr.3) und O ₂ (Nr.4) in Abhängigkeit der Iterationsschritte; Vereinfachtes DGM (gestrichelte Linie).....	64
Abb. 18: CO-Konzentration in Abhängigkeit der Kanallänge einer Kanalsimulation eines DOCs; Eingabewerte siehe Gaszusammensetzung (oben) und Kapitel 1.3.1	65
Abb. 19: Beispiel für das Verhalten des Druckes im zweiten Washcoat-Abschnitt (vgl. Abb. 14) in der Washcoat-Zelle 2 (grün; stabil) und 13 (rot; instabil); Inlet: T=573 K, p=101325 Pa.....	68
Abb. 20: Dateienverknüpfung der ersten Version des Zwei-Kanal-Plug-Flow-Modells	69
Abb. 21: Konzentrationsdiagramm von O ₂ am Kanalausgang in Abhängigkeit der Zeit; Massenbrüche (vertikale Achsen).....	76
Abb. 22: Vergleich der O ₂ -Konzentration im Kanal 1 mit zwei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten	76
Abb. 23: Konzentrationsprofil von O ₂ im Kanal 1 (links; rot=0,0032, blau=0) und im Kanal 2 (rechts; rot=0,533, blau=0,529); Zeit (x-Achse), Kanallänge (y-Achse), Massenbruch (z-Achse)	88

Abb. 24: Konzentrationsprofil von N₂ im Kanal 1 (links; rot=0,389, blau=0,386) und im Kanal 2 (rechts; rot=0,0034, blau=0); Zeit (x-Achse), Kanallänge (y-Achse), Massenbruch (z-Achse)88

Abb. 25: Konzentrationsprofil von CO im Kanal 1 (links; rot=0,003, blau=0) und im Kanal 2 (rechts; rot=0,467, blau=0,463); Zeit (x-Achse), Kanallänge (y-Achse), Massenbruch (z-Achse)89

Abb. 26: Konzentrationsprofil von CO₂ im Kanal 1 (links; rot=0,611, blau=0,609) und im Kanal 2 (rechts; rot=0,0046, blau=0); Zeit (x-Achse), Kanallänge (y-Achse), Massenbruch (z-Achse)89

10. Literaturverzeichnis

1. Duncan, J.B. and H.L. Toor, *An Experimental Study Of Three Component Gas Diffusion*. Aiche Journal, 1962. **8**(1): p. 38-41.
2. Hirschfelder, J.O., C.F. Curtiss, and R.B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids, in Structure of matter series*. 1954, Wiley [u.a.]: New York [u.a.]. p. XXVI, 1219 S.
3. Krishna, R. and J.A. Wesselingh, *Review article number 50 - The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*. Chemical Engineering Science, 1997. **52**(6): p. 861-911.
4. Ney, E.P. and A.K. Mann, *Mass Measurement With A Single Field Mass Spectrometer*. Physical Review, 1947. **71**(11): p. 835-835.
5. Toor, H.L., *Diffusion In Three-Component Gas Mixtures*. Aiche Journal, 1957. **3**(2): p. 198-207.
6. Mladenov, N., et al., *Modeling of transport and chemistry in channel flows of automotive catalytic converters*. Chemical Engineering Science. **65**(2): p. 812-826.
7. Schmeisser, V., et al., *Experimental results concerning the role of Pt, Rh, Ba, Ce and Al₂O₃ on NO_x -storage catalyst behaviour*. Topics in Catalysis, 2007. **42-43**(1-4): p. 15-19.
8. Koop, J. and O. Deutschmann, *Detailed surface reaction mechanism for Pt-catalyzed abatement of automotive exhaust gases*. Applied Catalysis B-Environmental, 2009. **91**(1-2): p. 47-58.
9. Baerns, M., et al., *Technische Chemie*. 2006, Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
10. Behr, A., D.W. Agar, and J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*. 2010, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
11. Hellund, E.J., *Osmotic Diffusion in Gases*. Physical Review, 1940. **57**(8): p. 737.
12. Fick, A., *Ueber Diffusion*. Annalen der Physik, 1855. **170**(1): p. 59-86.
13. Bird, R.B., W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*. 2nd ed. 2007, New York: John Wiley & Sons.
14. Glicksman, M.E., *Diffusion in Solids: Field Theory, Solid State Principles, and Applications*. 2000, New York: Wiley.
15. Hirschfelder, J.O., R.B. Bird, and E.L. Spatz, *THE TRANSPORT PROPERTIES FOR NON-POLAR GASES*. Journal of Chemical Physics, 1948. **16**(10): p. 968-981.
16. Hirschfelder, J.O., R.B. Bird, and E.L. Spatz, *THE TRANSPORT PROPERTIES OF GASES AND GASEOUS MIXTURES .2*. Chemical Reviews, 1949. **44**(1): p. 205-231.

17. Gilliland, E.R., *Diffusion Coefficients in Gaseous Systems*. Industrial & Engineering Chemistry, 1934. **26**(6): p. 681-685.
18. Fuller, E.N., Schettle, P.D., and J.C. Giddings, *A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients*. Industrial and Engineering Chemistry, 1966. **58**(5): p. 19-&.
19. Keil, F.J., *Diffusion and reaction in porous networks*. Catalysis Today, 1999. **53**(2): p. 245-258.
20. Keil, F., *Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas-Feststoff-Katalyse, in Verfahrenstechnik*. 1999, Springer: Berlin. p. XI, 340 S.
21. Koci, P., et al., *Pore-scale modeling of non-isothermal reaction phenomena in digitally reconstructed porous catalyst*. Molecular Simulation, 2007. **33**(4-5): p. 369-377.
22. Evans, R.B. and G.M. Watson, *GASEOUS DIFFUSION IN POROUS MEDIA AT UNIFORM PRESSURE*. Journal of Chemical Physics, 1961. **35**(6): p. 2076-&.
23. Barrer, R.M. and D.W. Brook, *MOLECULAR DIFFUSION IN CHABAZITE, MORDENITE AND LEVYNITE*. Transactions of the Faraday Society, 1953. **49**(9): p. 1049-1059.
24. Chapman, S. and T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*. 1939, Cambridge: Cambridge University Press. XXIII, 1249 S.
25. Hattikud, U. and G. Thodos, *Equations for Collision Integrals $\Omega(1,1)'$ and $\Omega(2,2)'$* . Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(8): p. 4313-&.
26. Kerkhof, P. and M.A.M. Geboers, *Analysis and extension of the theory of multicomponent fluid diffusion*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(12): p. 3129-3167.
27. Cunningham, R.E. and R.J.J. Williams, *Diffusion in Gases and Porous Media*. 1980, New York: Plenum Press. XXIII, 275 S.
28. Cussler, E.L., *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Vol. 3. 2009, Cambridge: Cambridge University Press. XXII, 631 S.
29. Jackson, R., *Transport in Porous Catalysts*. 1977, Amsterdam: Elsevier Netherlands. viii, 197 S.
30. Mason, E.A. and A.P. Malinauskas, *Gas transport in porous media : the dusty-gas model*, in *Chemical engineering monographs ; 17*. 1983, Elsevier: Amsterdam [u.a.]. p. VIII, 194 S.
31. Hecht, E.S., et al., *Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support*. Applied Catalysis a-General, 2005. **295**(1): p. 40-51.
32. Deutschmann, O., et al., *DETCHEM - User Manual - Version 2.3*. 2010, Karlsruhe: Institut für Technische Chemie und Polymerchemie. 142 S.

33. Bockhorn, H., *Vorlesung: Chemische Technik II*. Institut für Chemische Technik, -.
34. Oertel, H., M. Böhle, and T. Ehret, *Strömungsmechanik: Methoden und Phänomene* 1995, Heidelberg: Springer-Verlag. 215 S.
35. Mathematik, I.f., *Finite Differenzen Methode*. 2003, TU Berlin: Berlin.
36. Albersmeyer, J. and C. Kirches. *SolvIND- The Solver suite with IND*. 2010; Available from: <http://www.iwr.uni-heidelberg.de/~Jan.Albersmeyer/solvind/index.php?t=0>.

11. Anhang

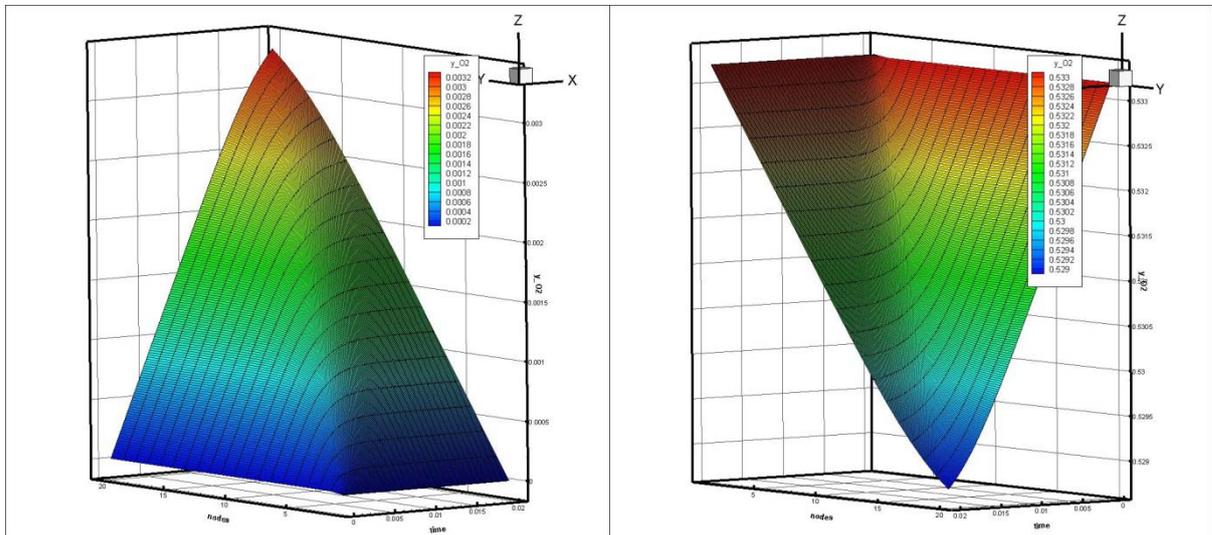


Abb. 23: Konzentrationsprofil von O_2 im Kanal 1 (links; rot=0,0032, blau=0) und im Kanal 2 (rechts; rot=0.533, blau=0,529); Zeit (x-Achse), Kanallänge (y-Achse), Massenbruch (z-Achse)

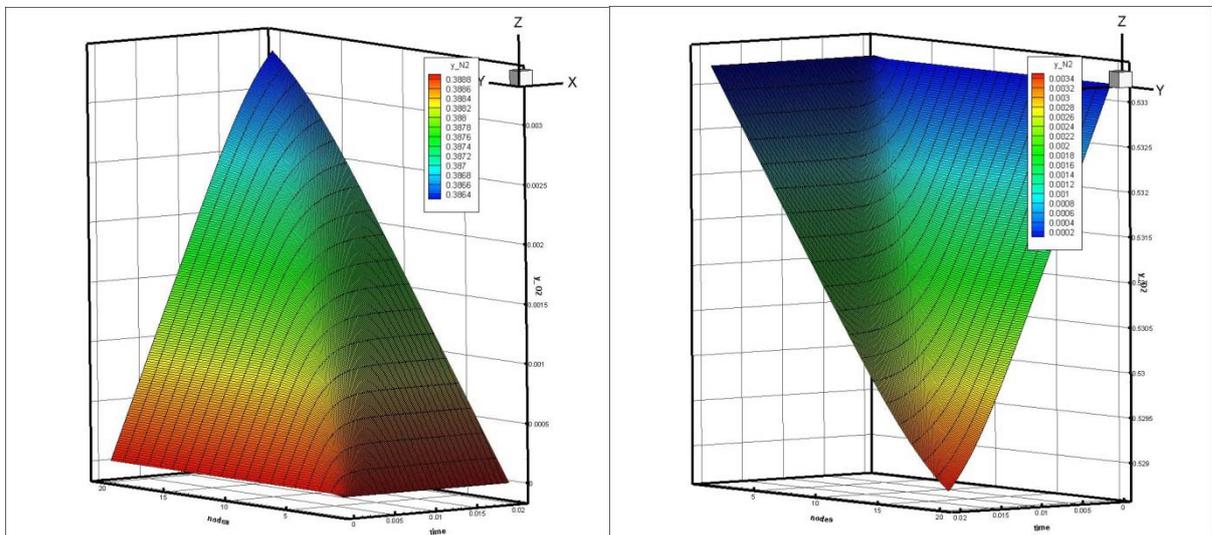


Abb. 24: Konzentrationsprofil von N_2 im Kanal 1 (links; rot=0,389, blau=0,386) und im Kanal 2 (rechts; rot=0,0034, blau=0); Zeit (x-Achse), Kanallänge (y-Achse), Massenbruch (z-Achse)

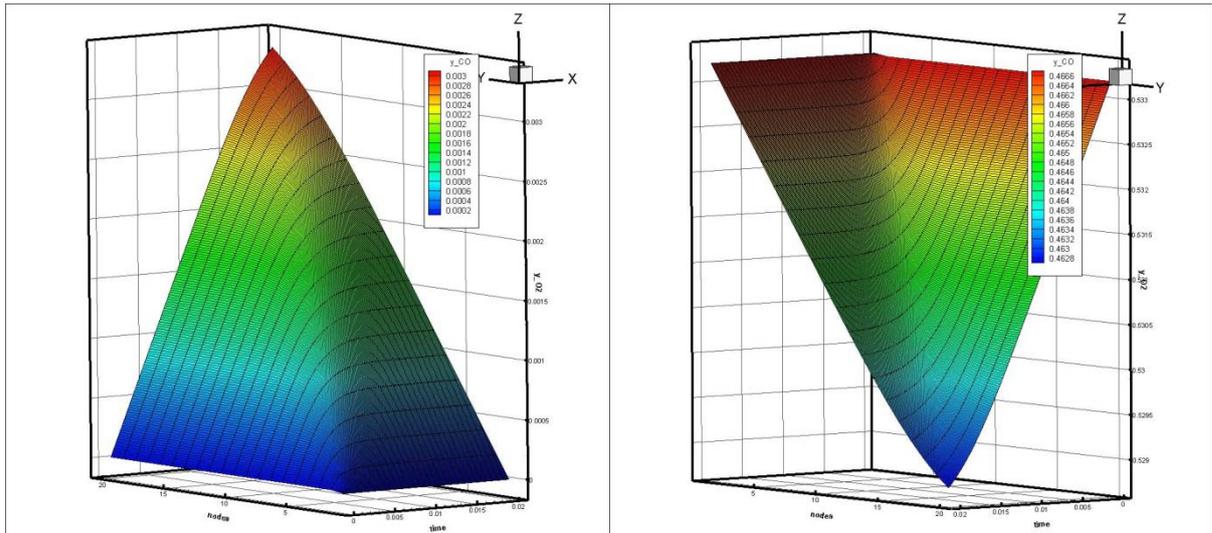


Abb. 25: Konzentrationsprofil von CO im Kanal 1 (links; rot=0,003, blau=0) und im Kanal 2 (rechts; rot=0,467, blau=0,463); Zeit (x-Achse), Kanallänge (y-Achse), Massenbruch (z-Achse)

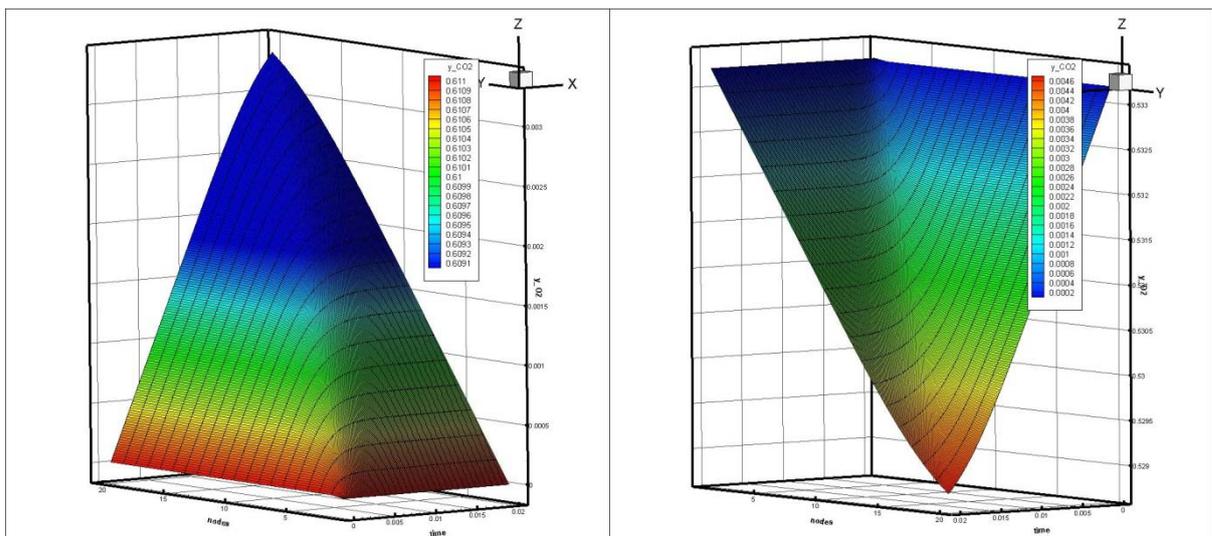


Abb. 26: Konzentrationsprofil von CO₂ im Kanal 1 (links; rot=0,611, blau=0,609) und im Kanal 2 (rechts; rot=0,0046, blau=0); Zeit (x-Achse), Kanallänge (y-Achse), Massenbruch (z-Achse)