

Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Steffen Tischer
aus Schönebeck (Elbe)

Gutachter: Prof. Dr. Olaf Deutschmann
Prof. Dr. Jürgen Warnatz

Tag der mündlichen Prüfung: 04.05.2004

**Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
2004**

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Steffen Tischer
aus Schönebeck (Elbe)

Tag der mündlichen Prüfung: 04.05.2004

T h e m a

**Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter
Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und
Transport**

Gutachter: Prof. Dr. Olaf Deutschmann
Prof. Dr. Jürgen Warnatz

Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die mathematisch-numerische Modellierung katalytischer Monolithreaktoren unter Berücksichtigung detaillierter Transportmodelle in Gasphase und Festkörper sowie auf Elementarreaktionen aufbauenden Mechanismen für homogene und heterogene Reaktionen.

Zuerst wird ein hierarchisches Modell der Prozesse, die in detaillierter Form für die Beschreibung des Monolithen herangezogen werden, entwickelt. Ausgehend vom Begriff der Spezies, werden die Transport- und die thermodynamischen Eigenschaften von Gasphasen- und Oberflächenensembles betrachtet. Zur Beschreibung der Stoffumwandlungen dienen Reaktionsmechanismen, die aus Elementarreaktionen aufgebaut sind. Darauf wiederum bauen Modelle der reaktiven Strömung auf. Die oberste Hierarchiestufe bildet das Modell des monolithischen Festkörpers.

Eine zentrale Stellung in dieser Arbeit nimmt die numerische Implementation der Modelle ein. Dazu wurde das Programmpaket DETCHEM komplett neu strukturiert und um die Modelle der Kanalströmung sowie des Monolithen erweitert. Basis der detaillierten Simulation ist eine Programmbibliothek mit Funktionen zur Berechnung der thermodynamischen Größen und Transportkoeffizienten sowie der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Gasphase und auf Oberflächen. Zur Simulation einer stationären laminaren Kanalströmung wird das Modell der Grenzschichtnäherung herangezogen. Unter der Annahme separierter Zeitskalen für die Durchströmung eines Einzelkanals und für die darauf erfolgende thermische Reaktion des Monolithen baut auf den Simulationsergebnissen mehrerer unabhängiger Kanäle die Simulation des Gesamtmonolithen auf. Um den Zeitaufwand zu begrenzen, werden repräsentative Kanäle nach einem Cluster-Agglomerations-Algorithmus ausgewählt.

Die Programmteile zur Simulation der Strömung bzw. des Gesamtmonolithen werden durch Vergleich mit Experimenten zur oxidativen Dehydrogenierung von Ethan bzw. zur wasserstoffunterstützten Verbrennung von Methan auf Platin validiert. Die experimentellen Ergebnisse werden mit guter Übereinstimmung reproduziert. Vorallem ist es durch die Simulation möglich, eine Erklärung der auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse zu geben. Mit dieser Simulation gelang es erstmalig, einen transienten Prozess des gesamten Monolithen auf Grundlage detaillierter Modelle sowohl für die Kanalströmung als auch für die Oberflächenreaktionen darzustellen.

Vergleiche instationärer Prozesse in Experiment und Simulation erfolgen für die Zündung der vollständigen bzw. partiellen Oxidation von Methan in einem Platin- bzw. Rhodium-beschichteten Monolithen. Es wird gezeigt, dass es für solche Systeme sinnvoll ist, ein über das Einkanalmodell hinausgehendes Modell des Monolithen heranzuziehen. Die vorhergesagten Zeitskalen werden anhand globaler Eigenschaften (Temperatur, Spezieszusammensetzung) überprüft. Die Simulation liefert Erkenntnisse über den inneren Ablauf der Zündung und dessen Ursachen.

Die Vorteile des dargestellten Modells für den Monolithen werden sichtbar, wenn man räumlich veränderliche Eingangsbedingungen, wie sie in der technischen Anwendung aufgrund konstruktiver Randbedingungen vorkommen, betrachtet. Der Einfluss der Anströmung wird anhand der katalytischen Verbrennung von Methan untersucht.

Abstract

This work focuses on the numerical modeling of monolithic catalytic reactors using detailed models for transport and chemistry. It includes models for the homogeneous and heterogeneous interactions in and between gas phase and solid phase.

First, a detailed hierarchical model is presented that includes the processes considered for the description of the monolith. On the phenomenological concept of species, the transport and thermodynamic properties of gas-phase and surface ensembles are derived. Chemical conversions among the species are described in terms of mechanismism that are based on elementary step reactions, which is the fundament for the model of the reactive flow. The fluid dynamics are formulated for a cylindrical channel. The top level represents a thermal model for the solid monolith.

The numerical implementation of these models plays a vital role in this work. The software package DETCHEM was completely restructured and extended by modules for the simulation of single channels and the whole monolith. The framework of all simulations is a program library supplying functions for calculating thermodynamic and transport coefficients as well as reaction rates in the gas phase and on surfaces. In order to simulate a steady-state laminar flow through a channel, the boundary-layer model has been adopted. A separation of time scales comparing residence time of the gas inside the channel with the time for the thermal response of the monolith is assumed. Then, the simulation of the monolith employs results from independent channels. In order to reduce the simulation time, representative channels are selected by a cluster agglomeration algorithm.

The modules for the simulation of the channel and the monolith have been validated by comparison with experimental data on oxidative dehydrogenation of ethane and on hydrogen-assisted combustion of methane on platinum, respectively. Not only are the experimental results reproduced in good agreement, but the simulation also gives an insight into the processes occurring at a molecular level. Moreover, for the first time a transient process of a catalytic monolith reactor has been simulated using detailed models for fluid flow and surface reactions.

The transient monolith code has also been applied for the comparison of experiments and simulations of two systems during ignition. The first study employs a platinum coated monolith for the combustion of methane and the second contemplates partial oxidation of methane over rhodium. It has been shown, that it is significant for the systems to apply a model of the monolith beyond the single channel model. The predicted time scales are compared by looking at global properties (e.g. temperature, species composition). The simulation reveals the course of the processes during ignition and its causation.

The simulation approach reveals its advantages, when considering spatially varying inlet conditions (e.g. velocities) that may occur in technical applications because of design restrictions. The influence of an inhomogeneous incoming flow is studied for the case of the catalytic combustion of methane.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Modell-Grundlagen	7
2.1	Spezies	7
2.1.1	Allgemeines	7
2.1.2	Gasphasen-Spezies	8
2.1.3	Stoßpartner-Spezies	13
2.1.4	Oberflächen-Spezies	13
2.2	Chemische Reaktionen	14
2.2.1	Allgemeines	14
2.2.2	Gasphasen-Reaktionen	17
2.2.3	Druckabhängige Gasphasen-Reaktionen	17
2.2.4	Oberflächen-Reaktionen	19
2.3	Reaktive Strömungen	20
2.3.1	Allgemeine Erhaltungsgleichungen	20
2.3.2	Navier-Stokes-Gleichungen	21
2.3.3	Stationäre zylindersymmetrische Navier-Stokes- Gleichungen	25
2.3.4	Stationäre zylindersymmetrische Boundary-Layer- Gleichungen	27
2.3.5	Plug-Flow-Modell	28
2.4	Monolithische Reaktoren	29
3	Numerische Modellierung	31
3.1	Allgemeine Programmstruktur	31
3.2	DETCHEM-Library	32
3.2.1	Speziesinformationen	32
3.2.2	Gasphasen-Reaktionsmechanismus	34
3.2.3	Oberflächen-Reaktionsmechanismen	34
3.2.4	Oszillierende Oberflächenzustände	35
3.3	DETCHEM ^{CHANNEL}	39
3.3.1	Modell	39
3.3.2	Diskretisierung der partiellen Differentialgleichungen	40

3.3.3	Randbedingungen	43
3.4	DETCHEM ^{MONOLITH}	44
3.4.1	Modell	44
3.4.2	Kopplung mit DETCHEM ^{CHANNEL}	46
3.4.3	Auswahl repräsentativer Kanäle	47
4	Oxidative Dehydrogenierung von Ethan	51
4.1	Monolithischer Kurzzeitreaktor	51
4.2	Annularreaktor	57
5	Methan-Verbrennung auf Platin	63
5.1	Motivation	63
5.2	Modell-Validierung	64
5.3	Experimentelle Untersuchung der Zündung	67
5.4	Numerisches Modell	69
5.5	Ergebnisse	70
6	Partialoxidation von Methan auf Rhodium	77
6.1	Motivation	77
6.2	Experimenteller Aufbau	78
6.3	Numerisches Modell	79
6.4	Ergebnisse	80
7	Einfluss der Anströmungsverteilung	89
7.1	Motivation	89
7.2	Numerisches Modell	90
7.3	Ergebnisse	91
8	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Gasphasen-Reaktionsmechanismen	101
A.1	C ₁ -Mechanismus	101
A.2	Vereinfachter C ₂ -Mechanismus	105
B	Oberflächen-Reaktionsmechanismen	109
B.1	Methanoxidation auf Platin	110
B.2	Partialoxidation von Methan auf Rhodium	111
B.3	Ethanoxidation auf Platin	113
B.4	3-Wege-Katalysator	116
C	Symbolverzeichnis	119
	Literaturverzeichnis	123

Kapitel 1

Einleitung

Katalytische Prozesse spielen sowohl in biologischen Systemen als auch in chemisch-technischen Anwendungen eine große Rolle. So sind enzymatische Reaktionen eine Grundvoraussetzung allen organischen Lebens auf der Erde. Oft bediente sich auch die Menschheit der Katalyse, ohne sich ihrer Wirkungsweise bewusst zu sein. Erste Einblicke in die ablaufenden Prozesse gewann man erst in den letzten Jahrzehnten. Das Verstehen der auftretenden zumeist sehr komplexen Interaktionen der Reaktanden untereinander bzw. zwischen den Reaktanden und dem Reaktor stellt gegenwärtig eine große Herausforderung dar.

Bereits in der Antike kannte man die alkoholische Gärung. Chemisch gesehen stellt sie nichts anderes dar als die Synthese von Ethanol aus Zucker unter der Mitwirkung von Enzymen. Ebenso nutzte man die enzymatische Produktion von Essigsäure. Die wissenschaftliche Erforschung der Katalyse begann vor etwa 200 Jahren. *Parmentier* entdeckte 1781 die enzymatische Spaltung von Stärke in Zucker [20, 47].

Ein klassisches Beispiel für eine katalytische Reaktion lieferte *Döbereiner* 1823 mit dem nach ihm benannten Feuerzeug. Dabei wurde ein Zinkstab in ein mit einer Säure gefüllten Behälter eingetaucht. Der dabei frei werdende Wasserstoff wurde durch einen Platinschwamm geleitet, wo er sich zusammen mit dem Sauerstoff der Luft entzündete. *Döbereiner* erkannte, dass die Anwesenheit von Platin zur Herabsetzung der Zündtemperatur führte [59].

Der Nobelpreisträger für Chemie von 1909 *Wilhelm Ostwald* lieferte eine Definition der Katalyse, die in ihrer Grundaussage nichts an ihrer Gültigkeit verloren hat: *“Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.”*[20] Im zwanzigsten Jahrhundert begann die großtechnische Anwendung der Katalyse, z. B. bei der Ammoniaksynthese mittels des *Haber-Bosch*-Verfahrens. Heute werden mehr als drei Viertel aller chemischen Grundstoffe durch Katalyse hergestellt [24, 47].

Ins Bewusstsein der breiten Öffentlichkeit trat “der Katalysator” in den Acht-

ziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts in Form des 3-Wege-Katalysators zur Abgasnachbehandlung von Ottomotor-Fahrzeugen. Seine Aufgabe ist, die Schadstoffemissionen zu verringern, indem einerseits das bei der Verbrennung entstandene Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffreste oxidiert werden, während andererseits Stickoxide zu molekularem Stickstoff reduziert werden. Dies funktioniert, solange Kraftstoff und Luft ursprünglich in einem für die vollständige Verbrennung erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis vorliegen. Im Hinblick auf die angestrebte Verringerung des Kohlendioxidausstoßes sind Technologien zur effizienteren Energieausnutzung des Kraftstoffes gefragt. Eine Möglichkeit bietet sich durch Diesel- und Magermischmotoren. Allerdings treten durch den nicht-stöchiometrischen Betrieb vermehrt Stickoxide auf, die sich nicht nach dem Prinzip des 3-Wege-Katalysators reduzieren lassen. Hier sind in Zukunft neue Konzepte der Abgasnachbehandlung gefragt, die eine zentrale Aufgabe in der gegenwärtigen Katalysatorforschung darstellen [22, 78].

Liegen, wie im Fall des 3-Wege-Katalysators, die katalytisch aktive Substanz und die Reaktanden in unterschiedlichen Phasen (z. B. fest und gasförmig) vor, so spricht man von heterogener Katalyse. Das Auffinden geeigneter Materialien und Verfahren zur industriellen Produktion benötigter Substanzen geschieht gegenwärtig zum großen Teil nach der Versuch-und-Irrtum-Methode [75]. Für die effiziente Optimierung ist jedoch ein Verstehen der ablaufenden Prozesse notwendig. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, über ein allgemeingültiges, breit anwendbares Modell des Reaktors zu verfügen. Ein solches Modell ist zwangsläufig vielschichtig und erwächst aus einem Wechselspiel zwischen Experiment und numerischer Simulation. Mit Hilfe der Simulation ist es dann möglich, Einblick in die Interaktionen der beteiligten Prozesse zu nehmen, wodurch diese besser verstanden werden können. Andererseits lassen sich mit den aus dem Modell gewonnenen Simulationsergebnissen neue Vorhersagen ableiten, die wiederum praktische Anwendungen nach sich ziehen. Schon aus Kostengründen und sicherheitstechnischen Aspekten sind in zunehmendem Maße Simulationen beim *Scale-up* von Anlagen vom Labor- auf den Industriemaßstab unverzichtbarer Teil der Planung.

Ein häufig anzutreffende Realisierung heterogen katalytischer Reaktoren ist der sogenannte Monolithreaktor. Die Grundstruktur des Monolithen wird von einem Trägermaterial, z. B. Cordierit, gebildet, auf dessen Oberfläche das katalytisch aktive Material aufgebracht ist. Ziel ist, eine möglichst große Kontaktfläche zwischen Katalysator und den gasförmigen Reaktanden zu gewährleisten. Dazu strömt im hier betrachteten speziellen Fall das Gas durch regelmäßig geformte, nicht miteinander verbundene Kanäle. Bei platzsparender Anordnung haben sie einen dreieckigen, viereckigen oder sechseckigen (wabenförmigen) Querschnitt.

Für die Beschreibung der Vorgänge in einem Monolithreaktor sind verschiedene Ebenen physikalischer und chemischer Prozesse relevant (Abb. 1.1). Eine für die Wechselwirkung mit den Reaktanten wesentliche Eigenschaft des Monolithen (links im Bild) ist sein Temperaturfeld. Die Strömung des Gases in jedem Einzelkanal kann unabhängig voneinander betrachtet werden. Für sie gelten die

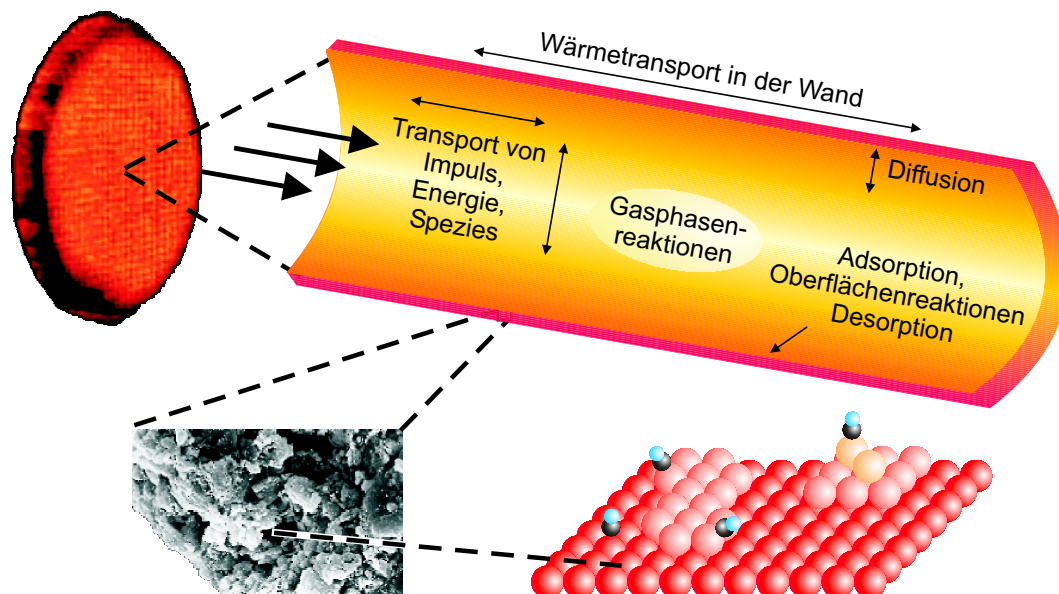


Abbildung 1.1: Modellierungsebenen in einem monolithischen Reaktor

Gesetzmäßigkeiten der Fluidodynamik. Eine besondere Rolle spielt der Transport von und zur Wand, auf der der Katalysator aufgebracht ist. Oftmals ist zur Vergrößerung der Kanaloberfläche der Katalysator in einen Washcoat eingebettet. Die Struktur des Washcoats und die Verteilung des katalytisch aktiven Materials hat jedoch Auswirkungen auf den Transport der Moleküle zu den Oberflächenplätzen, an denen die Reaktion stattfinden kann. Die kleinsten hier betrachteten Prozesse seien auf molekularer Ebene die Reaktionsmechanismen, die sich aus einer Vielzahl chemischer Einzelreaktionen zusammensetzen. Diese beschränken sich nicht nur auf die Oberfläche, sondern auch in der Gasphase können chemische Reaktionen ablaufen [36, 62].

Ziel der Arbeit war, ein Computerprogramm zu entwickeln, mit dem es möglich ist, einen Monolithreaktor auf Grundlage dieser Modelle numerisch zu simulieren. Erst die jüngsten Entwicklungen in der Computertechnik ermöglichten Simulationen in der angestrebten Detailtiefe. Nichtsdestotrotz sind immernoch Grenzen in Bezug auf die Anforderungen an Hardware-Speicher und Rechenzeit gesetzt. Besonderes Gewicht liegt daher auf der Entwicklung der numerischen Methoden, um die große Bandbreite der zeitlichen und räumlichen Skalen abzudecken.

Die aus den Simulationen gewonnenen Ergebnisse können nur so gut wie die in die Simulation einfließenden Modelle und Parameter sein [90]. Selbst bei der Beschränkung auf niedere Kohlenwasserstoffe lässt insbesondere die Vielzahl möglicher chemischer Reaktionen eine experimentelle Bestimmung sämtlicher Parameter schier unmöglich erscheinen. Insbesondere Oberflächen-Reaktionen sind erst

zu einem geringen Teil experimentell untersucht [75, 77]. Die Simulation kann hier in erster Linie zur Evaluierung vorgeschlagener Reaktionsmechanismen eingesetzt werden.

In dieser Arbeit werden zwei Prozesse, für die bereits zumindest teilweise validierte Mechanismen veröffentlicht wurden, näher durch Simulationen untersucht. Zum einen ist dies die katalytische Verbrennung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, zum anderen die Produktion von chemischen Grundstoffen durch Partialoxidation. Bei beiden bietet sich potenziell ein breites Anwendungsspektrum für den Einsatz monolithischer Reaktoren.

Neben dem Antrieb von Kraftfahrzeugen stellt die Verbrennung fossiler Brennstoffe heutzutage eine der wichtigsten Energiequellen dar [90]. Eine effizientere Ausnutzung der Ressourcen und die Verringerung des Schadstoffausstoßes werden ebenso angestrebt. In dieser Hinsicht bietet sich die katalytische Verbrennung gasförmiger Kohlenwasserstoffe an. Die Energiefreisetzung vollzieht sich dabei ohne das Auftreten von Flammen bei niedrigeren Temperaturen, wodurch weniger Stickoxide entstehen. Die Abwesenheit einer Flamme ist auch aus dem Sicherheitsaspekt von Interesse, da sich das Gemisch ohne den Katalysator nicht entzünden könnte. Potenzielle Einsatzmöglichkeiten liegen in der Anwendung als Verbrennungsstufe in Gaskraftwerken oder in Heizanlagen [28, 43, 49, 79].

Neben der Verwendung als Energielieferant ist Erdgas als ein sehr wertvoller Rohstoff für die Produktion hochwertiger Kohlenwasserstoffe verwendbar. Jedoch werden noch immer große Mengen des bei der Eröldförderung anfallenden Erdgases ungenutzt abgefackelt. Im Wesentlichen sind als Ursachen dafür die Transportprobleme zwischen den abgelegenen Förderstätten und den Verbrauchern sowie hohe Kapitalkosten gegenwärtiger Verflüssigungstechnologien verantwortlich. Ein viel versprechender Ausweg zur kostengünstigeren Produktion höherwertiger Grundstoffe bietet sich hier durch die katalytische Partialoxidation in Kurzzeitreaktoren. Diese Reaktoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei relativ hohen Temperaturen betrieben werden, während der Kontakt mit dem Katalysator sich auf wenige Millisekunden beschränkt. Die Interaktionen zwischen Gasphasen- und Oberflächenreaktionen können sehr komplex sein. Betreibt man einen solchen Reaktor z. B. mit einem fetten Ethan/Sauerstoff-Gemisch, so dient der Katalysator eher zur Initiierung der Reaktion, während die gewünschten Produkte in der Gasphase entstehen [53, 82].

Die Arbeit gliedert sich in einen theoretischen und einen angewandten Teil. Kapitel 2 behandelt die physikalisch-chemischen Grundlagen der einzelnen Modell-Ebenen. Auf molekularer Ebene wird als kleinste Einheit die Spezies betrachtet. Diese sind die Partner in Reaktionen, die sich wiederum zu Reaktionsmechanismen zusammensetzen. Die gasförmige Phase insgesamt wird als reaktive Strömung betrachtet, die sich durch verschieden detaillierte Modelle beschreiben lässt. Am Ende wird aus den Modellen der durchströmten Einzelkanäle ein Ge-

samtmodell des Monolithen zusammengesetzt. Das dritte Kapitel behandelt in derselben Reihenfolge die numerische Implementation der Modelle im Rahmen des Softwarepakets DETCHEM.

In den weiteren Kapiteln werden Simulationen und Experimente miteinander verglichen. Im Einzelnen geht es dabei um die Oxidative Dehydrogenierung von Ethan (Kapitel 4), die katalytische Verbrennung von Methan (Kapitel 5 und 7) sowie die katalytische Partialoxidation von Methan (Kapitel 6). Die Komplexität der Simulation nimmt mit steigendem Kapitel zu. In Kapitel 4 wird ein Einzelkanal betrachtet, während in den folgenden Abschnitten jeweils der Gesamtmonolith, zunächst als zwei- und später als drei-dimensionales Modell, simuliert wird. Der transiente Aspekt der Simulation und dessen Relevanz in Anwendungen wird in den Kapiteln 5 und 6 hervorgehoben. Zusätzlich zur zeitlichen Abhängigkeit der Vorgänge wird in Kapitel 7 der Einfluss räumlicher Variationen untersucht.

Kapitel 2

Modell-Grundlagen

Für die in dieser Arbeit dargestellten, zu modellierenden Prozesse sind sehr unterschiedliche Längen- und Zeitskalen charakteristisch. Dies fängt bei den chemischen Prozessen auf einer mikroskopischen Skala an, geht über auf Stofftransportprozesse auf einer mittleren Skala, bis zu einer makroskopischen Skala für thermische Eigenschaften des Reaktors. Entsprechend dieser Skalen ist es sinnvoll, ein hierarchisches Modell aufzustellen. Die darin einfließenden Gesetzmäßigkeiten werden in diesem Kapitel zusammengetragen.

2.1 Spezies

2.1.1 Allgemeines

Die kleinste betrachtete Einheit setzt oberhalb der molekularen Ebene an und soll hier als Spezies bezeichnet werden. Eine Spezies repräsentiert identische oder gleichwertige Objekte eines mittels der phänomenologischen Thermodynamik beschriebenen Systems. Mikroskopische Eigenschaften einzelner Teilchen (z. B. Stoßquerschnitte), wie sie Untersuchungsgegenstand der statistischen Thermodynamik sind, fließen nur indirekt in die Betrachtung makroskopischer Vorgänge (z. B. Diffusion) ein. Eine Spezies bilden somit, zum Beispiel, die identischen Moleküle einer Substanz, Moleküle in einem bestimmten Anregungszustand oder Adsorptionsplätze einer katalytischen Oberfläche.

Eine grundlegende Eigenschaft einer Spezies ist die Konzentration c (in der physikalischen Chemie ist es auch üblich, die Konzentration durch ein Symbol in eckigen Klammern anzugeben, z. B. $[\text{OH}]$), die die auf einer mesoskopischen Skala gemittelte Anzahl der die Spezies bildenden Teilchen angibt. Wenn die Spezies sich aus massebehafteten Teilchen zusammensetzt, so lässt sich auch eine molare Masse M damit assoziieren.

Die Menge aller Spezies bilden das thermodynamische System \mathcal{S} . Abhängig von der Art der Interaktion zwischen den Spezies, ist es sinnvoll, verschiedene

Teilmengen des Systems zu betrachten, die durch jeweils spezifische Eigenschaften ihrer Spezies charakterisiert werden können.

2.1.2 Gasphasen-Spezies

Die Teilchen der Gasphase \mathfrak{S}_g werden als Gasphasen-Spezies bezeichnet, insbesondere zählen dazu alle atomeren Gase, Moleküle und Radikale. Die einzelnen Teilchen der Spezies sind aus einem oder mehreren Atomen zusammengesetzt. Die Art und Anzahl der Atome, ihre räumliche Anordnung und ihre Elektronenkonfiguration sind charakteristisch für jede Spezies. Alle Gasphasen-Spezies sind somit dreidimensionale, massebehaftete Teilchen.

Betrachtet man eine spezielle Zusammensetzung des Gases, so sind oftmals nur die Gesamtkonzentration

$$c_{\text{total}} = \sum_{i \in \mathfrak{S}_g} c_i \quad (2.1)$$

und die gemittelte molare Masse

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i \in \mathfrak{S}_g} c_i M_i}{c_{\text{total}}} \quad (2.2)$$

von Interesse. Bezieht man die Anteile der Spezies an der Mischung nicht auf das Volumen, sondern auf die Gesamtstoffmenge bzw. die Gesamtmasse, so erhält man den Molenbruch

$$X_i = \frac{c_i}{c_{\text{total}}} \quad (2.3)$$

bzw. den Massenbruch

$$Y_i = \frac{M_i}{\bar{M}} X_i \quad (2.4)$$

Unter Voraussetzung des idealen Gasgesetzes lässt sich die Dichte ρ bei gegebenem Druck p und gegebener Temperatur T als

$$\rho = \frac{p\bar{M}}{RT} \quad (2.5)$$

schreiben, wobei R die allgemeine Gaskonstante ist.

Thermodynamische Parameter

Da die hier betrachteten Systeme meist einen fast konstanten Druck aufweisen, ist es ratsam, die Enthalpie H als thermodynamisches Potenzial zu verwenden. Die auf die Stoffmenge bezogene Enthalpiedichte h ist eine stoffspezifische Funktion in

Abhängigkeit der Temperatur. Berücksichtigt man bei deren Definition auch die Bildungsenthalpie $\Delta_R \overline{H}_f^0$, so stellt die Gesamtenthalpie eines chemischen Systems eine Erhaltungsgröße dar.

Das Verhältnis von Energieaufwand δQ zu einer Temperaturänderung wird durch die Wärmekapazität C beschrieben

$$C = \frac{\delta Q}{dT} . \quad (2.6)$$

Für die spezifische Wärmekapazität bei konstanten Druck c_p ergibt sich daraus der Zusammenhang zur Enthalpiedichte:

$$c_p = \frac{dh}{dT} . \quad (2.7)$$

Ein Teil der Energie wird benötigt, um Volumenarbeit zu verrichten, der andere wird auf die inneren Anregungszustände verteilt. Unter Voraussetzung des idealen Gasgesetzes bleibt für die spezifische Wärmekapazität bei konstanten Volumen, d. h. abzüglich der Volumenarbeit,

$$c_v = c_p - R . \quad (2.8)$$

Die Beiträge zu c_v können noch einmal unterteilt werden auf Translation, Rotation und Vibration. Der translatorische und der rotatorische Anteil lassen sich durch einfache Gleichungen wiedergeben:

$$c_v = c_{v, \text{tr}} + c_{v, \text{rot}} + c_{v, \text{vib}} , \quad (2.9)$$

$$c_{v, \text{tr}} = \frac{3}{2} R , \quad (2.10)$$

$$c_{v, \text{rot}} = \frac{f}{2} R . \quad (2.11)$$

f bezeichnet dabei die Anzahl der angeregten rotatorischen Freiheitsgrade (0 für atomare Stoffe, 2 für lineare Moleküle, 3 für sonstige).

Die zweite unabhängige Variable in der Definition der Enthalpie ist neben dem Druck die Entropie S . Gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gilt:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (2.12)$$

Unter Berücksichtigung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik, nach dem bei $T = 0 \text{ K}$ alle thermischen Freiheitsgrade eingefroren sind und somit die Entropie null wird, erhält man für die spezifische Entropie s wieder eine stoffspezifische Funktion von der Temperatur gemäß

$$s(T) = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T')}{T'} dT' . \quad (2.13)$$

Diffusionskoeffizienten

Zur Beschreibung der Interaktion der Teilchen untereinander werde hier das Lennard-Jones-(6-12)-Potenzial verwendet:

$$E_{\text{L.-J.}}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] , \quad (2.14)$$

wobei σ dem Moleküldurchmesser und ε der Potenzieltiefe entspricht. Unter Hinzunahme weiterer charakteristischer molekularer Daten lassen sich dann mittels der kinetischen Gastheorie die makroskopischen Transportkoeffizienten ableiten.

Die Abweichungen der Transportkoeffizienten für ein beliebiges Potenzial $E(r)$ gegenüber dem Modell einer harten Kugel können durch sogenannte reduzierte Stoßintegrale $\Omega^{(l,s)*}(T^*)$ beschrieben werden. Diese für das Potenzial charakteristischen Funktionen hängen nur von der reduzierten Temperatur

$$T^* = \frac{k_{\text{B}}T}{\varepsilon} \quad (2.15)$$

ab und können einfach tabelliert werden (k_{B} - Boltzmann-Konstante, T - Temperatur).

Als Diffusion bezeichnet man den Stoffaustausch aufgrund eines Gradienten in der Konzentration (*Fick'sche* Diffusion) oder in der Temperatur (Thermodiffusion). Einen signifikanten Beitrag liefert die Thermodiffusion jedoch nur bei Spezies mit sehr kleinen Molekülen (insbesondere Wasserstoff). Aus Gründen der Einfachheit wird aber auf die Thermodiffusion bei den betrachteten Systemen in Folgenden verzichtet.

Der Konzentrationsausgleich wird durch einen Austausch von Spezies erzielt, wobei der resultierende Gesamtmassenstrom null ergeben muss. Der binäre Diffusionskoeffizient ist ein Proportionalitätsfaktor für die Stärke des resultierenden Diffusionsstroms. *Chapman* und *Enskog* entwickelten unabhängig voneinander eine kinetische Theorie verdünnter Gase [56]. Diese basiert auf der Betrachtung eines Zwei-Körper-Systems der miteinander kollidieren Teilchen. Daher ist es sinnvoll, folgende reduzierte Größen zu definieren:

- reduzierte molare Masse

$$M_{ij} = \frac{M_i M_j}{M_i + M_j} , \quad (2.16)$$

- reduzierter Moleküldurchmesser

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)\xi^{-\frac{1}{6}} \quad (2.17)$$

- und reduzierte Potenzialtiefe

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \xi^2 \quad . \quad (2.18)$$

ξ ist ein Korrekturfaktor für die Interaktion eines polaren (Index p) mit einem nicht-polaren Teilchen (Index n)

$$\xi_{np} = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha_n}{\sigma_n^3} \right) \left(\frac{\mu_p^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_p\sigma_p^3} \right) \sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_n}} \quad , \quad (2.19)$$

wobei α die Polarisierbarkeit, μ das Dipolmoment und ε_0 die Permeabilitätskonstante sind. In allen anderen Fällen ist ξ gleich eins.

Mit diesen Definition erhält man für den binären Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Temperatur T und Druck p :

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi N_A k_B^3 T^3 / M_{ij}}}{p\pi\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}(T_{ij}^*)} \quad , \quad (2.20)$$

wobei die Avogadro-Konstante N_A hinzuzunehmen ist.

Meist ist jedoch eine Rechnung mit den binären Diffusionskoeffizienten zu aufwändig. Daher wird für den mittleren Diffusionskoeffizienten einer Spezies in einer Mischung (Index M) folgende Näherung verwendet:

$$D_{i,M} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \in \mathfrak{G}_g \setminus \{i\}} \frac{X_j}{D_{ij}}} \quad . \quad (2.21)$$

Viskositätskoeffizienten

Die Viskosität hat ihre Ursachen in der inneren Reibung eines strömenden Fluids. In einer laminaren Strömung wird das *Newton'sche* Schubspannungsgesetz ein proportionaler Zusammenhang zwischen den Reibungskräften und dem Geschwindigkeitsgradienten beschrieben. Die kinetische Theorie liefert als Proportionalitätskoeffizienten der laminaren Viskosität einer reinen Spezies

$$\eta_i = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi M_i k_B T / N_A}}{\pi\sigma_i^2 \Omega_i^{(2,2)*}(T_i^*)} \quad . \quad (2.22)$$

Der mittlere Viskositätskoeffizient einer Mischung wird nach einer empirischen Formel [74] berechnet:

$$\eta = \frac{1}{2} \left[\sum_{i \in \mathfrak{G}_g} X_i \eta_i + \left(\sum_{i \in \mathfrak{G}_g} \frac{X_i}{\eta_i} \right)^{-1} \right] \quad . \quad (2.23)$$

Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten

Neben den mechanischen Eigenschaften des Fluids spielt in reaktiven Strömungen die Temperatur eine wesentliche Rolle. Wärme wird ebenfalls durch Stöße zwischen den Teilchen des Fluids übertragen. Daher hängen die Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit und der Viskosität eng zusammen. Die verschiedenen Anregungszustände (Translation, Rotation und Vibration) werden jedoch unterschiedlich gut übertragen, weshalb folgender Ansatz gewählt wird:

$$\lambda_i = \frac{\eta_i}{M_i} (f_{\text{tr}} c_{v,\text{tr}} + f_{\text{rot}} c_{v,\text{rot}} + f_{\text{vib}} c_{v,\text{vib}}) \quad . \quad (2.24)$$

Die Vorfaktoren werden folgende Zusammenhänge genutzt [61]:

$$f_{\text{tr}} = \frac{5}{2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \frac{c_{v,\text{rot}}}{c_{v,\text{tr}}} \frac{A}{B} \right) \quad , \quad (2.25)$$

$$f_{\text{vib}} = \frac{\rho D_{ii}}{\eta_i} \quad , \quad (2.26)$$

$$f_{\text{rot}} = f_{\text{vib}} \left(1 + \frac{2}{\pi} \frac{A}{B} \right) \quad , \quad (2.27)$$

mit

$$A = \frac{5}{2} - f_{\text{vib}} \quad (2.28)$$

und

$$B = Z_{\text{rot}} + \frac{2}{\pi} \left(\frac{5}{3} \frac{c_{v,\text{rot}}}{R} + f_{\text{vib}} \right) \quad . \quad (2.29)$$

Schließlich ist die Relaxationsstoßzahl für die Rotation Z_{rot} ein stoffspezifischer Parameter. Aus einem für eine Referenztemperatur gegebenen Wert, erhält man Z_{rot} mittels der Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur durch die Proportionalität

$$\frac{1}{Z_{\text{rot}}(T^*)} \propto 1 + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2} T^{*\frac{1}{2}} + \left(\frac{\pi^2}{4} + 2 \right) T^* + \pi^{\frac{3}{2}} T^{*\frac{3}{2}} \quad . \quad (2.30)$$

Die Mittelung über die Wärmeleitkoeffizienten einer Mischung erfolgt in Analogie zur Viskosität gemäß

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_{i \in \mathfrak{G}_g} X_i \lambda_i + \left(\sum_{i \in \mathfrak{G}_g} \frac{X_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] \quad . \quad (2.31)$$

2.1.3 Stoßpartner-Spezies

Bei Reaktionen, die einen Zerfall einer Spezies oder eine Rekombination von zwei Spezies beschreiben, wird aus Gründen der Energie- und Impulserhaltung ein dritter Stoßpartner (Symbol M) benötigt, d. h.



Aus dem Stoßpartner entsteht dabei keine neue Spezies, sondern er geht gegebenenfalls in einen angeregten Zustand über. Im Prinzip kann jede Gasphasen-Spezies die Rolle des Stoßpartners übernehmen, nur der Stoßquerschnitt variiert in Abhängigkeit der reagierenden Spezies und des Stoßpartners.

Formal können alle Gasphasen-Reaktionen, die sich nur in der Wahl des Stoßpartners unterscheiden, zusammengefasst werden, indem man eine Konzentration einer neuen Spezies definiert

$$c_M = \sum_{i \in \mathfrak{S}_g} \alpha_{M,i} c_i \quad , \quad (2.33)$$

wobei die $\alpha_{M,i}$ die Effizienz des Stoßes der Gasphasen-Spezies i bezüglich einer Referenz-Spezies (meist Argon) beschreiben.

Die Menge aller verschieden gewichteter Stoßpartner sei im Folgenden mit \mathfrak{S}_M bezeichnet.

2.1.4 Oberflächen-Spezies

Bei einer heterogen ablaufenden Reaktion werden Gasphasen-Spezies von der katalytischen Oberfläche absorbiert, dort können die Adsorbate¹ miteinander oder mit weiteren Gasphasen-Spezies reagieren und andere Gasphasen-Spezies werden anschließend wieder desorbiert. Die Adsorbate unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften von den Gasphasen-Spezies und werden daher als eigene Menge \mathfrak{S}_s zusammengefasst.

Jedes katalytisch aktive Material und sogar jede Kristallstruktur der Oberfläche besitzt unterschiedliche Eigenschaften. Deshalb ist es unter Umständen sinnvoll, die Menge \mathfrak{S}_s als Vereinigung disjunkter Teilmengen \mathfrak{S}_s^j ($j = 1, 2, \dots$) aufzufassen; z. B. $\mathfrak{S}_s = \mathfrak{S}_{\text{Pt}} \cup \mathfrak{S}_{\text{Rh}}$, denn ein Sauerstoff-Atom auf einer Platin-Oberfläche O(Pt) unterscheidet sich von einem auf einer Rhodium-Oberfläche O(Rh). Auf jeder dieser Oberflächen stehen nur diskrete Adsorptionsplätze zur Verfügung. Somit kann eine Adsorption auch als Reaktion eines unbesetzten Oberflächenplatzes mit einer Gasphasen-Spezies aufgefasst werden. Aus diesem Grunde bildet auch das Adsorbens² eine eigene Oberflächen-Spezies.

¹eine von der Oberfläche adsorbierte Spezies

²ein zur Asorption zur Verfügung stehender Oberflächenplatz

Die Anzahl der Oberflächenplätze ist eine Erhaltungsgröße, nur können verschiedene Spezies eine unterschiedliche Anzahl von Plätzen belegen. Daher ist es oft praktischer, Bedeckungsgrade θ_i anstelle von Oberflächenkonzentrationen c_i zu verwenden:

$$\theta_i = \frac{c_i \sigma_i}{\Gamma_s^j} . \quad (2.34)$$

Darin sind σ_i die Anzahl der vor der Spezies okkupierten Oberflächenplätze und Γ_s^j die Oberflächenplatzdichte des Adsorbens. Eine Teilmenge \mathfrak{S}_s^j ist vollständig, wenn

$$\sum_{i \in \mathfrak{S}_s^j} \theta_i = 1 \quad (2.35)$$

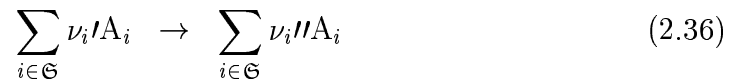
gilt.

2.2 Chemische Reaktionen

2.2.1 Allgemeines

Allgemeine Reaktionsgleichung

Eine chemische Reaktion ist der Austausch oder die Umlagerung von Atomen durch Stöße auf molekularer Ebene. Dadurch werden Spezies ineinander umgewandelt, die Art und Anzahl der beteiligten Atome bleibt aber erhalten. Allgemein kann damit eine Reaktion als



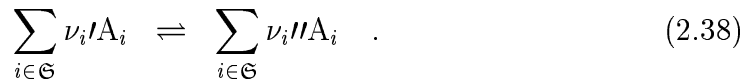
geschrieben werden, wobei A_i für das Symbol der i -ten Spezies steht. Die ν_i' bzw. ν_i'' sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Ausgangsstoffe bzw. der Produkte. Die Reaktionsgleichung (Gl. 2.36) lässt sich generell derart erweitern, dass diese Koeffizienten ganzzahlig sind. Ihre Differenz sei kurz bezeichnet mit

$$\nu_i = \nu_i' - \nu_i'' . \quad (2.37)$$

Die Menge aller so beschriebener Reaktionen werde mit \mathfrak{R} bezeichnet.

Gleichgewichtsreaktionen

Meist ist es sinnvoll, zu einer Reaktion auch die umgekehrt ablaufende Rückreaktion zu berücksichtigen, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten einstellt:



Bedingung für das Gleichgewicht bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur ist, dass die Freie Enthalpie (oder *Gibbs*-Energie)

$$G = H - TS \quad (2.39)$$

bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur minimal ist. Die spezifische Freie Enthalpie bezüglich eines Druckes p^0 ist damit ebenso wie die spezifische Enthalpie und Entropie eine Funktion der Temperatur:

$$g_i = h_i - T s_i \quad . \quad (2.40)$$

Bei einem Umsatz von je ν_i mol ändert sich die Freie Enthalpie um den Betrag

$$\Delta_R \bar{G}^0 = \sum_{i \in \mathfrak{G}} \nu_i g_i \text{ mol} \quad , \quad (2.41)$$

die sogenannte molare *Gibbs*-Energie der chemischen Reaktion. Aus der Minimumsbedingung kann hergeleitet werden, dass dann für die Gleichgewichtskonstante K_p bezüglich der Partialdrücke

$$K_p = \prod_{i \in \mathfrak{G}} \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \quad (2.42)$$

der Zusammenhang

$$K_p = \exp \left(- \frac{\Delta_R \bar{G}^0}{RT} \right) \quad (2.43)$$

gilt [3, 62, 90].

Analog kann auch die Gleichgewichtskonstante bezüglich der Konzentrationen

$$K_c = \prod_{i \in \mathfrak{G}} c_i^{\nu_i} \quad (2.44)$$

durch die Änderung der Freien Energie

$$F = G - pV \quad (2.45)$$

ausgedrückt werden:

$$K_c = \exp \left(- \frac{\Delta_R \bar{F}^0}{RT} \right) c^0 \Delta_R \nu \quad (2.46)$$

mit

$$\Delta_R \nu = \sum_{i \in \mathfrak{G}} \nu_i \quad . \quad (2.47)$$

Reaktionsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion abläuft, hängt im Allgemeinen von den Konzentrationen der beteiligten Spezies (Wahrscheinlichkeit eines Stoßes) und der Temperatur (Energie eines Stoßes) ab. Daraus resultiert folgender Ansatz:

$$\frac{dc_i}{dt} = \nu_i k_f \prod_{j \in \mathfrak{S}} c_j^{\tilde{\nu}_j'} , \quad (2.48)$$

wobei k_f der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizient (der Hinreaktion) und die $\tilde{\nu}_j'$ die Reaktionsordnungen der entsprechenden Spezies darstellen. Analog gilt für die Rückreaktion (Index r):

$$\frac{dc_i}{dt} = -\nu_i k_r \prod_{j \in \mathfrak{S}} c_j^{\tilde{\nu}_j''} . \quad (2.49)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es bei einem Stoß zu einer Reaktion kommt, hängt maßgeblich davon ab, ob die kinetische Energie der stoßenden Teilchen ausreicht, um die Aktivierungsenergie E_a für die Reaktion bereitzustellen. *Arrhenius* wählte im Jahre 1889 daher folgenden Ansatz für die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) . \quad (2.50)$$

Die Konstante A heißt präexponentieller Faktor. Oftmals beobachtet man jedoch eine zusätzliche leichte Temperaturabhängigkeit dieses Faktors, so dass durch die Modifikation

$$k = AT^\beta \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.51)$$

ein zusätzlicher Fit-Parameter β zur Verfügung steht.

Elementarreaktionen

Die bisherigen Aussagen gelten für alle Reaktionsgleichungen vom obigen Typ (Gl. 2.36). Dies können, z. B. Bruttoreaktionen einer Kette von Reaktionen sein. Eine Elementarreaktion ist nun eine Reaktion, die auf molekularer Ebene genau so abläuft, wie durch die Reaktionsgleichung beschrieben. Damit lässt sich jede tatsächlich ablaufende Reaktion auch in eine Folge von Elementarreaktionen zerlegen.

Der Vorteil von Elementarreaktionen liegt darin, dass die dem Arrhenius-Ansatz zugrunde liegenden Parameter, direkte physikalisch messbare Größen darstellen und nicht nur Fit-Parameter unter gewissen Randbedingungen darstellen.

Insbesondere gilt, dass die Reaktionsordnungen gleich den stöchiometrischen Koeffizienten sind:

$$\tilde{\nu}_{j'} = \nu_{j'} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\nu}_{j''} = \nu_{j''} \quad . \quad (2.52)$$

Von praktischer Relevanz sind dabei nur Reaktionen mit maximal 3 Spezies auf der Seite der Edukte.

Die Reaktion ist im Gleichgewicht, wenn sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- (Gl. 2.48) und der Rückreaktion (Gl. 2.49) ausgleichen. Umgestellt erhält man:

$$\frac{k_f}{k_r} = \prod_{j \in \mathfrak{S}} c_j^{\nu_j} \quad . \quad (2.53)$$

Durch Vergleich mit Gl. 2.44 ergibt sich

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} \quad . \quad (2.54)$$

2.2.2 Gasphasen-Reaktionen

Die Menge aller Gasphasen-Reaktionen in einem Mechanismus sei mit \mathfrak{R}_g bezeichnet. Diese Reaktionen beeinflussen ausschließlich die Menge der Gasphasen-Spezies \mathfrak{S}_g . In Reaktionen, die einen dritten Stoßpartner benötigen, können formal auch Spezies der Menge \mathfrak{S}_M stehen, jedoch ist dann ν_i immer null ($i \in \mathfrak{S}_M$).

Die meisten der in dieser Arbeit verwendeten Gasphasen-Reaktionen sind Elementarreaktionen und werden durch einen Arrhenius-Ansatz (Gl. 2.51) beschrieben. Daneben können aber auch Globalreaktionen in ähnlicher Weise beschrieben werden, deren Parameter jedoch zumeist durch Anpassung an experimentelle Daten gewonnen wurden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für jede GasphasenSpezies ergibt sich als Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten über alle beteiligten Einzelreaktionen:

$$\dot{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{k \in \mathfrak{R}_g} \nu_{ik} k_k \prod_{j \in \mathfrak{S}_g \cup \mathfrak{S}_M} c_j^{\tilde{\nu}_{jk'}} \quad . \quad (2.55)$$

2.2.3 Druckabhängige Gasphasen-Reaktionen

Verschiedene Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen werden der Einfachheit halber als Elementarreaktionen behandelt. Diese benötigen immer einen dritten Stoßpartner (Symbol M). Aufgrund komplexer Wechselwirkungen mit dem Stoßpartner stellt man eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k von der Konzentration des Stoßpartners fest. Nach einer Theorie von Lindemann [62] gilt für kleine Konzentrationen von M die Proportionalität

$$k \propto [M] \quad . \quad (2.56)$$

Behandelt man in diesem Fall die Reaktion wie eine bimolekulare Reaktion zwischen einer Spezies und M, so lässt sich die Grenzgeschwindigkeit im Niederdruckbereich k_0 wie folgt definieren:

$$k_0 = \lim_{[M] \rightarrow 0} \frac{k}{[M]} \quad . \quad (2.57)$$

Im Hochdruckbereich setzt irgendwann eine Sättigung ein, so dass als Grenzwert

$$k_\infty = \lim_{[M] \rightarrow \infty} k \quad (2.58)$$

definiert werden kann. Diese beiden Grenzgeschwindigkeiten lassen sich wiederum durch Arrhenius-Ansätze gemäß Gl. 2.51 modellieren. Nach Lindemann ergibt sich als Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion

$$k = k_\infty \left(\frac{p_r}{1 + p_r} \right) F \quad , \quad (2.59)$$

wobei p_r der reduzierte Druck mit

$$p_r = \frac{k_0 [M]}{k_\infty} \quad (2.60)$$

und F eine Modulationsfunktion (*pressure fall-off blending function*) sind. Letztere ist im einfachsten Fall konstant 1. Sie erlaubt aber auch eine weitere Modellierung des Überganges zwischen dem Nieder- und Hochdruckbereich. Troe [62, 90] schlug folgende Formulierung vor:

$$\log_{10} F = \left[1 + \left(\frac{\log_{10} p_r + c}{n - d (\log_{10} p_r + c)} \right)^2 \right]^{-1} \log_{10} F_{\text{cent}} \quad . \quad (2.61)$$

Darin sind

$$c = -0,4 - 0,67 \log_{10} F_{\text{cent}} \quad , \quad (2.62)$$

$$n = 0,75 - 1,27 \log_{10} F_{\text{cent}} \quad , \quad (2.63)$$

$$d = 0,14 \quad (2.64)$$

sowie

$$F_{\text{cent}} = (1 - \alpha) e^{-T/T^{***}} + \alpha e^{-T/T^*} + e^{-T^{**}/T} \quad . \quad (2.65)$$

Die Parameter α , T^{***} , T^* und T^{**} sind die sogenannten Troe-Parameter und dienen der Anpassung an experimentelle Daten.

2.2.4 Oberflächen-Reaktionen

Bedingt durch die große Vielfalt verschiedener Adsorbate und Adsorbens sind bisher nur wenige Reaktionen detailliert untersucht. Aufgrund der räumlichen Lokalisierung der Asorbate auf der Oberfläche beeinflussen neben der Stoßwahrscheinlichkeit auch Wechselwirkungen mit der Umgebung die Reaktionsgeschwindigkeit. Jeder Oberflächenplatz würde einzeln betrachtet werden müssen. Es gibt Reaktionen, bei denen eine solche Interaktion zwischen benachbarten Adsorbaten entscheidend ist. Diese lassen sich dann nur durch Simulationen auf molekularer Ebene hinreichend beschreiben, z. B. durch Monte-Carlo-Verfahren [63].

Die hier gewählte Beschreibung ist analog zu den Gasphasen-Reaktionen. Anstelle einer lokal variierenden Umgebung fließt nur die auf einer makroskopischen Skala variierende Oberflächenbedeckung bzw. Konzentration in das Modell ein (*Mean-Field-Approximation*) [41].

Die Menge der Oberflächenreaktionen sei mit \mathfrak{R}_s bezeichnet, die beim Vorhandensein mehrerer Oberflächentypen aus disjunkten Teilmengen \mathfrak{R}_s^j ($j = 1, 2, \dots$) zusammengesetzt sein kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche lässt sich in Analogie zu Gl. 2.55 als

$$\dot{s}_i = \sum_{k \in \mathfrak{R}_s} \nu_{ik} k_k \prod_{j \in \mathfrak{S}} c_j^{\tilde{\nu}_{jk}'} \quad (2.66)$$

schreiben. Im Gegensatz zur Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit beziehen sich die Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit und die Konzentrationen der Oberflächen-Spezies auf die Fläche anstatt auf das Volumen.

Andere Einflüsse der Oberflächenbedeckung auf die Reaktionsgeschwindigkeit können im *Mean-Field*-Modell durch einen zusätzlichen Faktor in der Gleichung für die Geschwindigkeitskoeffizienten (Gl. 2.51) berücksichtigt werden:

$$k_k = A_k T^{\beta_k} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,k}}{RT}\right) \cdot f_k(\{\theta_i\}) \quad (2.67)$$

Das Vorhandensein von Adsorbaten kann die Potenzialverhältnisse an der Oberfläche verändern. Dies führt zur Vergrößerung bzw. Verringerung der Aktivierungsenergie für bestimmte Reaktionen. Ferner kann sich dadurch die Adsorptionswahrscheinlichkeit ändern, die durch den präexponentiellen Faktor beschrieben wird. Zur Modellierung dieser beiden Abhängigkeiten wird daher folgender Ansatz für die Funktion f_k gewählt:

$$f_k = \prod_{i \in \mathfrak{S}_s} \theta_i^{\mu_{ik}} \cdot \exp\left(\frac{\epsilon_{ik}\theta_i}{RT}\right) \quad (2.68)$$

Hierin beschreiben μ_{ik} die Änderung der Reaktionsordnung und ϵ_{ik} die Differenz in der Aktivierungsenergie bei vollständiger Bedeckung mit der Spezies i .

Für Adsorptionsprozesse ist es häufig bequemer, die Reaktionsgeschwindigkeit aus dem Haftkoeffizienten S_i zu ermitteln. Er gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ($0 \leq S_i \leq 1$) ein Teilchen i , das auf die Oberfläche trifft, adsorbiert wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist im Allgemeinen temperatur- und bedeckungsabhängig. Aus der kinetischen Gastheorie [56] erhält man dann den Geschwindigkeitskoeffizienten der Adsorptionsreaktion k :

$$k_k^{\text{ads}} = \frac{S_i}{\Gamma_s^\tau} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \quad (2.69)$$

mit der Dimensionsgröße

$$\tau = \sum_{j \in \mathfrak{S}_s} \nu_{jk} \quad . \quad (2.70)$$

Gleichung 2.69 lässt sich auch in die Form des erweiterten Arrhenius-Ansatzes schreiben, wenn man

$$A_k = \frac{S_i}{\Gamma_s^\tau} \sqrt{\frac{R}{2\pi M_i}}, \quad \beta_k = \frac{1}{2}, \quad E_{a,k} = 0 \quad (2.71)$$

setzt. Auf diese Art können kompliziertere Bedeckungsabhängigkeiten mit dem gleichen Formalismus wie für alle anderen Oberflächen-Reaktionen behandelt werden.

2.3 Reaktive Strömungen

2.3.1 Allgemeine Erhaltungsgleichungen

Die Dynamik von Fluiden wird mathematisch durch Erhaltungsgleichungen beschrieben. Diese Gleichungen verknüpfen makroskopisch beobachtbare, intensive Größen (Dichte, Geschwindigkeit, Temperatur u.s.w.) miteinander, wobei sich die zugehörigen Transportkoeffizienten (Viskosität, Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten, ...) mikroskopisch herleiten lassen. Für jede Erhaltungsgröße (Masse, Impuls, Energie u.s.w.) steht eine Differentialgleichung mit zugehörigen Randbedingungen, deren allgemeine Struktur sich wie folgt herleitet [62, 76].

Betrachtet werde ein Volumenelement Ω mit dem Rand $\partial\Omega$. An jedem Punkt von Ω seien eine intensive Größe f sowie deren Fluss (Vektor³) $\Phi_{f,i}$ definiert. Die bezüglich des Volumenelements zugehörige extensive Größe sei F :

$$F = \int_{\Omega} f \, dV \quad . \quad (2.72)$$

³In diesem Kapitel wird für Vektoren bzw. Tensoren die Komponenten-Schreibweise benutzt. Die Indizes i, j und k stehen jeweils für die 3 Komponenten eines karthesischen Koordinatensystems. In Termen, in denen Produkte von Tensoren mit gleichen Indizes (nur i, j und k) auftreten, ist die *Einsteinsche* Summenkonvention anzuwenden.

Eine zeitliche Änderung von F wird durch einen der folgenden Prozesse bedingt:

1. durch einen Fluss über den Rand des Volumenelements durch Konvektion oder Diffusion. Durch das Randelement dA fließt ein Fluss mit dem Betrag $\Phi_{f,i}n_i$, wobei n_i der nach außen gerichtete Normalenvektor des Randelementes ist.
2. durch innere Quellen (z. B. Stoffumwandlungen durch chemische Reaktionen) mit dem Produktionsterm q_f .
3. durch Fernwirkung äußerer Quellen (z. B. Gravitations- und elektromagnetische Felder) mit dem Quellterm s_f .

In Form einer Integralgleichung ausgedrückt, ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial t}F = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t}f \, dV = - \oint_{\partial\Omega} \Phi_{f,i}n_i \, dA + \int_{\Omega} q_f \, dV + \int_{\Omega} s_f \, dV \quad . \quad (2.73)$$

Das Integral über den Rand des Gebietes kann mit Hilfe des *Gaußschen* Integralsatzes und unter Annahme der Differenzierbarkeit von $\Phi_{f,i}$ in ein Volumenintegral überführt werden:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t}f \, dV = - \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x_i} \Phi_{f,i} \, dV + \int_{\Omega} q_f \, dV + \int_{\Omega} s_f \, dV \quad . \quad (2.74)$$

Dies gilt für beliebige Volumenelemente Ω und damit im Grenzübergang für $V(\Omega) \rightarrow 0$:

$$\frac{\partial}{\partial t}f + \frac{\partial}{\partial x_i} \Phi_{f,i}^{\text{Konv.}} = - \frac{\partial}{\partial x_i} \Phi_{f,i}^{\text{Diff.}} + q_f + s_f \quad , \quad (2.75)$$

wobei der Flussterm in einen Konvektions- und einen Diffusionsterm aufgespalten wurde.

2.3.2 Navier-Stokes-Gleichungen

Die auf den im letzten Kapitel genannten Prinzipien beruhenden Gleichungen zur Beschreibung eines strömenden Fluids heißen *Navier-Stokes-Gleichungen*. Primär beinhalten sie die beiden Gleichung zur Massenerhaltung (Kontinuitätsgleichung) und zur Impulserhaltung. Hinzuzunehmen sind bei einer chemisch reagierenden Strömung die Gleichungen für die Erhaltung der einzelnen Speziesmassen und der Energie bzw. Enthalpie.

Kontinuitätsgleichung

Die erste ErhaltungsgöÙe ist die Gesamtmasse. Die zugehörige Dichtefunktion ist die (Massen-)Dichte ρ . Der Massenfluss wird gerade durch das Geschwindigkeitsvektorfeld v_i dargestellt und als Konvektion bezeichnet. Daher entfällt in dieser Gleichung der Diffusionsterm. Durch chemische Prozesse kann Masse weder erzeugt noch vernichtet werden, so dass auch innere Quellen entfallen. Auch Fernwirkungen (z. B. durch Radioaktivität) seien ausgeschlossen. Somit erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i) = 0 \quad . \quad (2.76)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung

Durch eine chemische Reaktion werden Spezies ineinander umgewandelt, so dass sich die einzelnen Speziesmassen dadurch verändern. Der Massenbruch Y_s beschreibt dabei genau den Anteil der Spezies s an der Gesamtmasse. Der dem Konvektionsstrom überlagerte Diffusionsstrom werde durch das Vektorfeld j_{si} bezeichnet. Der chemische Quellterm durch Gasphasen-Reaktionen ist durch lokale Variablen bestimmt und somit den inneren Quellen zuzurechnen. Äußere Quellen, wie z. B. harte Strahlung, seien wiederum ausgeschlossen. Damit lässt sich als zweite Differentialgleichung für die Speziesmassen

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_s) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho Y_s v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i}j_{si} + M_s \dot{\omega}_s \quad (2.77)$$

formulieren.

Wesentliche Beiträge zum Diffusionsstrom liefern im Allgemeinen Konzentrations- (*Ficksches Gesetz*) und Temperaturgradienten (*Thermodiffusion*). Daher soll folgender Ansatz verwendet werden:

$$j_{si} = -\rho D_s \frac{M_s}{M} \frac{\partial}{\partial x_i} X_s - \frac{D_s^T}{\rho T} \frac{\partial}{\partial x_i} T \quad . \quad (2.78)$$

Die Diffusionskoeffizienten D_s und D_s^T sind darin stoffspezifische Parameter, die sich in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung gegenseitig beeinflussen. Daher wird im Folgenden auf vereinfachte Transportmodelle zurückgegriffen, bei denen auch die Thermodiffusion vernachlässigt werden soll. Es ist jedoch sicher zu stellen, dass

$$\sum_{s \in \mathfrak{G}_g} j_{si} = 0 \quad (2.79)$$

gilt. Gegebenenfalls wird zu der Spezies mit dem größten Massenbruch ein Korrekturterm addiert.

Impulserhaltungsgleichung

Zur Beschreibung des Fluids ist es notwendig, die Impulserhaltung zu berücksichtigen. Die Impulsdichte ist ρv_k . Daraus resultiert ein nichtlinearer Diffusionsterm, der wesentlich für die komplexe Dynamik strömender Systeme verantwortlich ist. Der diffusive (irreversible) Impulstransport wird durch den Schub-Spannungs-Tensor P_{ij} beschrieben. Als äußere Quelle ist oftmals das Gravitationsfeld zu berücksichtigen. Die von *Navier* und *Stokes* erstmals unabhängig voneinander aufgestellte Gleichung lautet demnach:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_k v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i} P_{ki} + \rho g_k \quad . \quad (2.80)$$

Der Schub-Spannungs-Tensor kann in einen Druck- und einen Reibungsanteil zerlegt werden:

$$P_{ij} = p\delta_{ij} + \tau_{ij} \quad . \quad (2.81)$$

Der Reibungsanteil muss wiederum modelliert werden. Unter der Annahme einer laminaren Strömung einer isotropen Flüssigkeit, bei der die Reibung proportional zum Geschwindigkeitsgradienten ist, lautet der einfachste Ansatz [67]

$$\tau_{ij} = -\eta \left(\frac{\partial}{\partial x_i} v_j + \frac{\partial}{\partial x_j} v_i - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x_k} v_k \delta_{ij} \right) \quad (2.82)$$

mit dem dynamischen Viskositätskoeffizienten η als Parameter.

Energieerhaltungsgleichung

Eine weitere – insbesondere zur Berechnung der Temperatur unabdingbare – Gleichung beruht auf der Energieerhaltung. Dabei sei \hat{u} die spezifische Dichte der inneren Energie, d. h. nur der thermodynamische Anteil ohne kinetische Energie. Diffusive Transportvorgänge seien durch die Wärmestromdichte q_i bezeichnet. Die verrichtete Arbeit aufgrund von Reibung und die Volumenarbeit sind zu den inneren Quellen zu rechnen, die beide im Schub-Spannungs-Tensor enthalten sind. Äußere Quellen können in Form von Strahlung auftreten, werden aber in folgender Gleichung nicht berücksichtigt:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \hat{u}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \hat{u} v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i} q_i - P_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} v_i \quad . \quad (2.83)$$

Die dynamischen Druckunterschiede in den hier zu betrachtenden Systemen sind meist klein im Vergleich mit dem statischen Umgebungsdruck, so dass für

die thermodynamischen Prozesse meist von isobaren Bedingungen ausgegangen werden kann. In diesem Fall bietet es sich an, an Stelle der inneren Energie die Enthalpie zu verwenden. Durch Substitution von

$$\hat{u} = h - \frac{p}{\rho} \quad (2.84)$$

erhält man die vierte hier verwendete Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho h v_i) = \frac{\partial}{\partial t}p + v_i \frac{\partial}{\partial x_i}p - \frac{\partial}{\partial x_i}q_i - \tau_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j}v_i \quad (2.85)$$

Die Wärmestromdichte wird gemäß dem nullten Hauptsatz der Thermodynamik durch einen Proportionalitätsansatz zum Temperaturgradienten modelliert. Durch die Hinzunahme der Bildungsenthalpien in die Definition der Enthalpiedichte ist deren Austausch durch stoffliche Diffusion zusätzlich zu berücksichtigen:

$$q_i = -\lambda \frac{\partial}{\partial x_i}T + \sum_{s \in \mathfrak{G}_g} h_s j_{si} \quad (2.86)$$

Randbedingungen an der Phasengrenze

Die Differentialgleichungen alleine bestimmen noch nicht eindeutig die Lösungen des Gleichungssystems. Hinzuzunehmen sind Randbedingungen, die von der Geometrie des zu simulierenden Gebietes abhängen. In den Systemen, die Gegenstand dieser Arbeit sind, werden dies die Wände des Reaktors sein.

Ein Satz von Randbedingungen für Gl. 2.76 und Gl. 2.80 für Reaktoren mit festen Wänden leitet sich daraus ab, dass alle Komponenten des Geschwindigkeitsvektors v_i verschwinden. Zusätzlich muss an den Druck die Forderung gestellt werden, dass der Impulsaustausch mit den Wänden sich insgesamt zu null addiert. Im Allgemeinen gestaltet diese integral formulierte Bedingung die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen als schwierig.

Für die Randbedingung von Gl. 2.85 sind sowohl die Vorgabe von Temperaturen und damit von Enthalpiedichten (Dirichlet-Randbedingung), die Vorgabe von Wärmestromdichten (Neumann-Randbedingungen) oder eine Kombination aus beidem (Cauchy-Randbedingungen) sinnvoll.

In heterogen-katalytischen Systemen stellt der Oberflächenreaktionsterm einen Stoffstrom von der Oberfläche dar. Dieser ist senkrecht zur Oberfläche (Normalenvektor n_i) gerichtet, dessen Fluss durch die *Stefan*-Geschwindigkeit

$$\rho v_{St_i} = - \sum_{s \in \mathfrak{G}_g} M_s \dot{s}_s n_i \quad (2.87)$$

angegeben werden kann. Im Falle katalytisch inaktiver Oberflächen ist v_{St_i} gleich null. Solange keine Ablagerung oder Ablation an der Oberfläche stattfindet (wie z. B. bei Gasabscheidungs-Prozessen bzw. beim Ätzen), verschwindet über alle Spezies summiert der Masseaustausch mit der Oberfläche. Somit muss der Gesamtmassenstrom der Spezies s an der Oberfläche gleich dem Oberflächenquellterm sein:

$$j_{si} + \rho v_{\text{St}_i} Y_i = -M_s \dot{s}_s \quad . \quad (2.88)$$

Dies ist eine sinnvolle Randbedingung für Gl. 2.77.

2.3.3 Stationäre zylindersymmetrische Navier-Stokes-Gleichungen

Zur Modellierung einer Rohrströmung ist es meist praktischer, in Zylinderkoordinaten (z, r, ϕ) zu arbeiten. Nimmt man ferner an, dass die Randbedingungen rotationssymmetrisch bezüglich der Zylinderachse sind und externe Einflüsse (z. B. starke Gravitationskräfte) diese Symmetrie nicht stören, so entfällt für alle Felder die Winkelabhängigkeit, d. h. $\varphi = \varphi(z, r)$, und die azimutale Komponente bei Vektoren, d. h. $\vec{\varphi} = \varphi_z \vec{e}_z + \varphi_r \vec{e}_r$. Gradienten und Divergenzen transformieren sich in folgender Weise:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial z} \vec{e}_z + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \vec{e}_r \quad \text{bzw.} \quad (2.89)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \varphi_i = \frac{\partial \varphi_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r \varphi_r)}{\partial r} \quad . \quad (2.90)$$

Für die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors sind die Bezeichnungen $u = v_z$ und $v = v_r$ üblich.

Weiterhin sei im Folgenden nur der stationäre Fall betrachtet, d. h. alle Zeitableitungen sind null:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi = 0 \quad . \quad (2.91)$$

Die transformierten Erhaltungsgleichungen sind im Folgenden aufgeführt.

Kontinuitätsgleichung

Aus Gl. 2.76 folgt:

$$\frac{\partial (\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r \rho v)}{\partial r} = 0 \quad . \quad (2.92)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung

Analog folgt aus Gl. 2.77 für jede Spezies s :

$$\frac{\partial(\rho u Y_s)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v Y_s)}{\partial r} = -\frac{\partial j_{s,z}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(r j_{s,r})}{\partial r} + M_s \dot{\omega}_s \quad . \quad (2.93)$$

Impulserhaltungsgleichung

Die Impulserhaltungsgleichung (Gl. 2.80) zerfällt in die zwei Gleichungen für die Geschwindigkeitskomponenten u und v . Aufgrund der Existenz einer Symmetrieachse, ist es nur sinnvoll, einen Gravitationsterm in z -Richtung zu berücksichtigen. Rotierende Zylinder mit gravitationsähnlichen Fliehkräften seien nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die Gleichungen lauten für die axiale Komponente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v u)}{\partial r} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{4}{3} \eta \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3} \frac{\eta}{r} \frac{\partial(r v)}{\partial r} \right] \\ &+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta r \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \rho g_z \end{aligned} \quad (2.94)$$

und für die radiale Komponente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u v)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v v)}{\partial r} &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial r} \left[-\frac{2}{3} \eta \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{4}{3} \frac{\eta}{r} \frac{\partial(r v)}{\partial r} \right] \end{aligned} \quad . \quad (2.95)$$

Energieerhaltungsgleichung

Unter Vernachlässigung des Reibungsterms in Gl. 2.85 erhält man:

$$\frac{\partial(\rho u h)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v h)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} q_z - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) \quad . \quad (2.96)$$

Randbedingungen an der Phasengrenze

Im stationären Zustand ändern sich die Oberflächenbedeckungen nicht. Somit beeinflussen makroskopisch gesehen Oberflächen-Reaktionen nur noch die Gasphasen-Spezies. Die gleiche Masse, die von der Oberfläche adsorbiert wird, wird auch wieder desorbiert. Damit ist die *Stefan*-Geschwindigkeit, die für ein zylindrisches Rohr nur eine radiale Komponente besitzen kann, in diesem Falle null:

$$v_{\text{St},r} = 0 \quad . \quad (2.97)$$

Unter Verwendung von Gl. 2.88 leitet sich daraus die Randbedingung

$$j_{s,r} = -M_s \dot{s}_s \quad (2.98)$$

ab.

2.3.4 Stationäre zylindersymmetrische Boundary-Layer-Gleichungen

Mittels der im vorhergehenden Abschnitt behandelten Navier-Stokes-Gleichungen werden alle laminaren, achsensymmetrischen Strömungen in einem zylindrischen Rohr exakt beschrieben. Aus numerischer Sicht haben sie jedoch den Nachteil, dass sie ein nichtlineares, elliptisches Differentialgleichungssystem mit nicht-trivialen Randbedingungen bilden. Im Allgemeinen wird man eine Lösung nur durch iterative Verfahren ermitteln können, da der Zustand eines Punktes von allen Nachbarpunkten abhängt.

Das Problem der nicht-trivialen Randbedingungen löste *Prandtl* Anfang des vorigen Jahrhunderts durch einen Ansatz, bei dem er die Strömung zerlegte. Punkte fern vom Rand oder umströmten Objekten werden durch die Navier-Stokes-Gleichungen mit homogenen Randbedingungen beschrieben, während in der Nähe von Wänden eine Grenzschichtnäherung (englisch: *boundary layer approximation*) verwendet wird. Bei dieser Näherung werden alle Feldgrößen durch Polynome in Abhängigkeit von der Entfernung von der Wand d entwickelt. Alle Terme der Größenordnung $O(d^2)$ in den Gleichungen werden danach vernachlässigt. In der Konsequenz verschwinden Ableitungen höherer Ordnung, die wenigstens eine Komponente parallel zur Oberfläche besitzten (axiale Diffusionsterme), Terme in v^2 sowie radiale Druckgradienten [62, 81].

Daraus folgt auch, dass diese Näherung nur dann gut ist, wenn der Stoff- und Energietransport parallel zur Oberfläche im Wesentlichen durch Konvektion und nicht durch Diffusion bestimmt wird, d. h. die Strömungsgeschwindigkeit u groß genug ist. Zum Beispiel muss in Gl. 2.93

$$\rho u Y_s \gg |j_{s,z}| \quad (2.99)$$

gelten.

Kontinuitätsgleichung

Die Kontinuitätsgleichung (Gl. 2.92) bleibt unverändert:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v)}{\partial r} = 0 \quad (2.100)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung

Aus der Massenerhaltungsgleichung für jede Spezies (Gl. 2.93) entfällt der axiale Diffusionsterm:

$$\frac{\partial(\rho u Y_s)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v Y_s)}{\partial r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r j_{s,r})}{\partial r} + M_s \dot{\omega}_s \quad . \quad (2.101)$$

Impulserhaltungsgleichung

Der Reibungsterm in der Gleichung für axiale Impulskomponente (Gl. 2.94) vereinfacht sich:

$$\frac{\partial(\rho u u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v u)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right] + \rho g_z \quad . \quad (2.102)$$

Für die radiale Komponente (Gl. 2.95) bleibt lediglich die Aussage, dass radiale Impulsgradienten verschwinden:

$$0 = \frac{\partial p}{\partial r} \quad . \quad (2.103)$$

Energieerhaltungsgleichung

Ebenso entfallen zwei Terme aus Gl. 2.96:

$$\frac{\partial(\rho u h)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v h)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) \quad . \quad (2.104)$$

Eine Lösung für gegebene Randbedingungen zu finden, ist der Grund für die Modellvereinfachung. Daher bleiben diese unverändert.

Der Vorteil der Boundary-Layer-Gleichungen ist, dass sie eine parabolische Struktur aufweisen. Die z -Koordinate der vereinfachten Gleichungen übernimmt die Rolle der Zeit. Die Randbedingungen am Einlass werden somit zu Anfangsbedingungen, und das Gleichungssystem kann durch Integration entlang der z -Achse gelöst werden. Die Lösung an jedem Punkt hängt nur noch von der Lösung an stromaufwärts gelegenen Punkten ab.

2.3.5 Plug-Flow-Modell

Eine weitergehende Vereinfachung der Boundary-Layer-Gleichungen wird erreicht, wenn man die radiale Auflösung eliminiert und statt dessen eine Pfropfenströmung (englisch: *plug flow*) modelliert. Alle Variablen werden durch über den Querschnitt gemittelte Werte dargestellt. Insbesondere die starke Nicht-Linearität

der chemischen Quellterme limitiert die Einsetzbarkeit dieses Modells. Eine schnelle radiale Durchmischung ist notwendig. Diese wäre bei turbulenten Strömungen oder Strömungen mit kinetisch limitierten Oberflächenreaktionen ($|\overline{j_{s,r}}| \gg |M_s \dot{s}_s|$) der Fall.

Nach Integration der Boundary-Layer-Gleichungen über den Kanalquerschnitt $2\pi \int_0^{r_0} \dots r dr$ und anschließender Division durch πr_0^2 erhält man die Plug-Flow-Gleichungen:

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d(\overline{\rho u})}{dz} = 0 \quad , \quad (2.105)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung

$$\overline{\rho u} \frac{d\overline{Y}_s}{dz} = \frac{2}{r_0} M_s \dot{s}_s + M_s \overline{\dot{\omega}_s} \quad , \quad (2.106)$$

Impulserhaltungsgleichung

$$\overline{\rho u} \frac{d\overline{u}}{dz} = -\frac{dp}{dz} + \frac{2\overline{\eta u}}{r_0} + \overline{\rho} g_z \quad \text{sowie} \quad (2.107)$$

Energieerhaltungsgleichung

$$\overline{\rho u} \frac{d\overline{h}}{dz} = \overline{u} \frac{dp}{dz} + \frac{2k_W}{r_0} (T_W - \overline{T}) \quad . \quad (2.108)$$

Der Wärmeaustausch mit der Wand (Temperatur T_W) wird dabei durch einen empirischen Wärmeübergangskoeffizienten k_W beschrieben, der neben dem Wärmeleitkoeffizienten auch von der Geometrie und der Strömungsgeschwindigkeit abhängt.

2.4 Monolithische Reaktoren

Ein häufiger Reaktortyp für heterogen katalysierte Reaktionen sind monolithische Reaktoren. Um eine möglichst große Oberfläche pro Volumeneinheit bei gleichzeitig hohem Durchsatz zu erzielen, wird der Durchfluss auf einzelne Kanäle von kleinem Durchmesser (in der Größenordnung von 0,1–2 Millimeter) aufgeteilt. Eingebettet sind diese Kanäle in einen Festkörper, auf den die katalytisch aktiven Materialien aufgebracht sind. Zumeist bilden die Kanäle im Monolithen ein

regelmäßige Struktur, dreieckig, quadratisch oder wabenförmig. Aufgrund dieser Regelmäßigkeit, genügt es meist wenige Kanäle zu betrachten und daraus das Verhalten des Gesamtmonolithen abzuleiten.

Die wichtigste Größe, die in die Berechnung der Einzelkanäle einfließt, ist dabei die Temperatur. Variationen auf der Größenordnung des Kanaldurchmessers werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, so dass ein Volumenelement auf der Skala dieses Modells mehrere Kanäle schneiden soll. Die Kanaldichte sei durch den Parameter σ gegeben.

Die auf dieser Skala gemittelte Temperatur des Festkörpers wird durch eine Energiebilanz gemäß Gl. 2.75 beschrieben:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \Phi_{H,i} + q_H + s_H \quad . \quad (2.109)$$

Da der Festkörper nicht fließt, entfällt der Konvektionsterm. Die Diffusion wird durch einen Wärmeleitungsterm beschrieben:

$$\Phi_{H,i} = -\lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad , \quad (2.110)$$

wobei aufgrund der Anisotropie der Monolithstruktur der Wärmeleitkoeffizient die Form eines Tensors λ_{ij} annehmen kann. Durch die Einbeziehung der Kanäle in die Mittelung stellt der Wärmeaustausch mit der gasförmigen Strömung die inneren Quellen q_H dar. Äußere Quellen s_H könnten genutzt werden, um den Einfluss der Strahlung zu beschreiben. Sie werden hier jedoch nur am Rand des Monolithen berücksichtigt.

Das Modell ist nicht vollständig ohne die Randbedingungen. Sinnvolle Ansätze dafür sind die Vorgabe der Temperatur durch Dirichlet-Randbedingungen:

$$T = \text{const} \quad (2.111)$$

oder die Spezifikation des Wärmeflusses durch Neumann-Randbedingungen, z. B. mit einem Konvektions-, einem Diffusions- und einem Strahlungsterm:

$$\Phi_{H,i} n_i = \Phi_H^{\text{const}} + k (T - T_{\text{extern}}) + \epsilon \sigma_S (T^4 - T_{\text{extern}}^4) \quad . \quad (2.112)$$

Die darin enthaltenen Parameter sind ein konstanter Transportterm Φ_H^{const} , ein Wärmeübergangskoeffizient k , die Emissivität ϵ , die *Stefan-Boltzmann*-Konstante σ_S sowie die Umgebungstemperatur T_{extern} .

Kapitel 3

Numerische Modellierung

Kernstück der Arbeit ist die Umsetzung der mathematischen Modelle in eine Programmiersprache. In Zusammenarbeit mit mehreren Kollegen, insbesondere durch Verwendung von Programmteilen bzw. Algorithmen von J. Warnatz, O. Deutschmann und C. Fechtenkötter (Correa), wuchs daraus das Software-Paket DETCHEM [37].

3.1 Allgemeine Programmstruktur

In jüngster Vergangenheit wurden verschiedene Vorschläge zur numerischen Simulation monolithischer Katalysatoren veröffentlicht. Koltsakis *et al.* [65] benutzten eine Globalkinetik für die katalytische Reaktion und ein *Plug-Flow*-Modell für die Strömung einzelner Kanäle, um eine zwei-dimensionale Wärmeleitungsgleichung für den Gesamtmonolithen zu lösen. Aus Elementarreaktionen aufgebaute Oberflächen- und Gasphasenmechanismen und detaillierte Transportmodelle wurden zur Simulation der Einzelkanalströmung für Reaktoren zur katalytischen Partialoxidation von Methan [32] und Ethan [93] verwendet. Jedoch erweist sich die Strömungsberechnung unter gleichzeitiger Verwendung der *Navier-Stokes*-Gleichungen und komplexer Modelle für chemische Reaktionen als numerisch aufwändig, da die Spanne an Zeitskalen eine große Steifheit des Gleichungssystems zur Folge hat. Aus diesem Grunde waren zuvor instationäre Simulationen des gesamten katalytischen Monolithen unter Verwendung detaillierter Transportmodelle und Reaktionsmechanismen nicht praktikabel.

Raja *et al.* [80] untersuchten die Anwendbarkeit der *Plug-Flow*-, *Boundary-Layer*- und *Navier-Stokes*-Gleichungen zur Simulation einer Kanalströmung in einem Reaktor zur katalytischen Verbrennung. Es wurde gezeigt, dass für eine große Bandbreite von Einstromungsbedingungen, für die sich eine hinreichend schnelle, laminare Strömung einstellt, das Grenzschicht-Modell ausreichend gute Ergebnisse liefert, während das *Plug-Flow*-Modell versagt. In dem Bereich einer laminaren Strömung mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten bewegen sich vielfäl-

tige Anwendungen für katalytische Monolithen, so dass das Grenzschichtmodell angemessen erscheint. Ferner kann angenommen werden, dass die Aufenthaltszeit der reagierenden Gase in einem Einzelkanal viel kürzer als die Zeit, die der Monolith für thermische Veränderungen benötigt, ist. Aus diesem Grund ist der Ansatz der Entkopplung der Simulationen der Einzelkanalströmung und der Berechnung des Temperaturfeldes des Gesamtmonolithen sinnvoll.

Die numerische Simulation monolithischer Reaktoren wird hier auf derselben wie im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Hierarchie aufgebaut. Jede Programmebene hängt nur von den untergeordneten Ebenen ab und kann unabhängig von den übergeordneten Modulen verwendet werden. Um einen möglichst hardware-unabhängigen Einsatz zu gewährleisten, wurde als Programmiersprache Fortran 77 gewählt [17].

Das Fundament von DETCHEM bilden die Routinen zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasphasen- und Oberflächenreaktionen mittels detaillierter, aus Elementarreaktionen zusammengesetzter Mechanismen sowie zur Berechnung von Transportkoeffizienten. Darauf aufgesetzt werden kann ein Modul zur Strömungssimulation, wobei verschiedene Modelle zur Verfügung stehen. Zur Lösung der vollen *Navier-Stokes*-Gleichungen ist eine Kopplung mit dem kommerziellen Programm FLUENT möglich. Eine Simulation eines Strömungsrohrs mittels der *Boundary-Layer*- bzw. *Plug-Flow*-Näherung erfolgt durch DETCHEM^{CHANNEL} bzw. DETCHEM^{PLUGFLOW}. Auf DETCHEM^{CHANNEL} wiederum baut DETCHEM^{MONOLITH}, das Modell eines monolithischen Reaktors auf.

Die Struktur der in dieser Arbeit verwendeten und entwickelten Programmteile ist in Abb. 3.1 gegeben.

3.2 DETCHEM-Library

Die Intention des DETCHEM-Pakets ist es, Schnittstellen für detaillierte Transport- und Reaktionsmodelle zur Verfügung zu stellen, die in übergeordnete Strömungssimulationsprogramme eingebunden werden können. Durch die DETCHEM-Library werden alle Spezies und Reaktionsmechanismen verwaltet.

3.2.1 Speziesinformationen

Die für die Modellierung des chemischen Systems benötigten Spezies werden sequentiell abgelegt, so dass die Zusammensetzung des Systems vollständig durch einen Vektor der Konzentrationen charakterisiert wird. Die thermodynamischen und die molekularinetischen Parameter sowie die atomare Zusammensetzung jeder Spezies werden aus Datenbanken (*thermdata* bzw. *moldata*) eingelesen. Aus diesen Parametern werden die im Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Transportkoeffizienten berechnet.

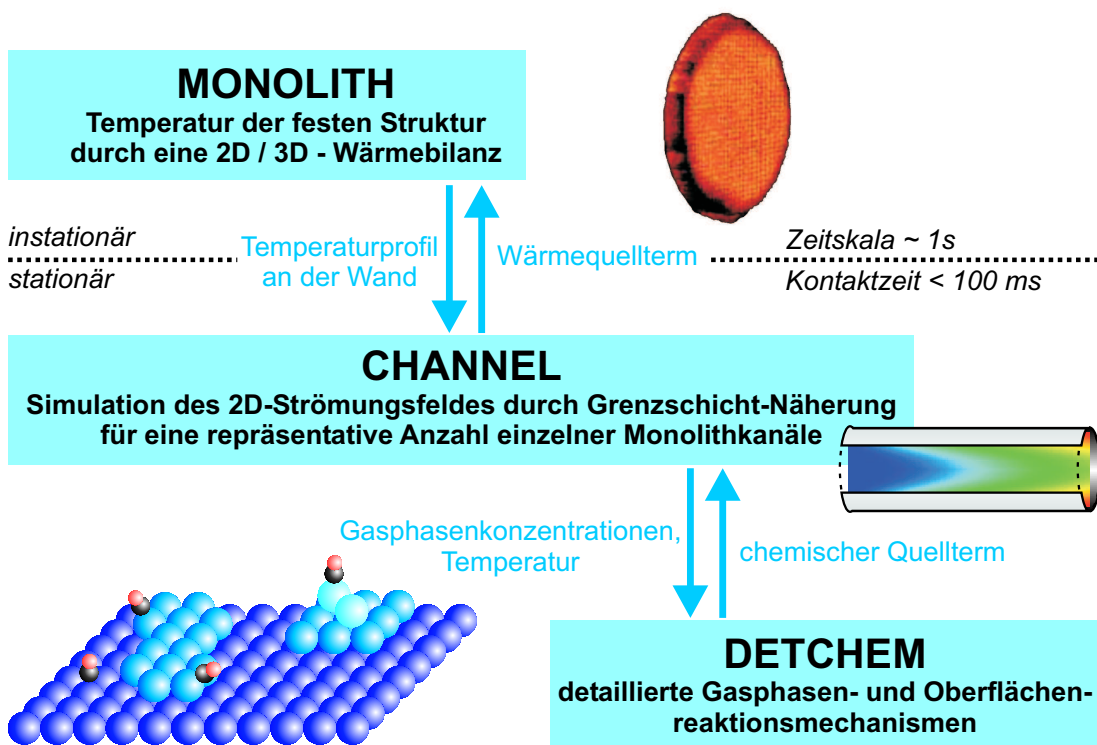


Abbildung 3.1: Programmstruktur des DETCHEM-Pakets zur Simulation monolithischer Reaktoren

Berücksichtigt werden können ein Ensemble von Gasphasen-Spezies und mehrere Ensembles (Teilmengen) von Oberflächen-Spezies. Durch spezielle Routinen werden die Gasphasen-Konzentrationen und die Oberflächenbedeckungen in den Konzentrationsvektor aller Spezies eingefügt und ausgelesen. Es existieren ferner Routinen zur Umrechnung von Gasphasen-Konzentrationen in Massen- bzw. Molenbrüche.

Stoßpartner-Spezies werden durch ihre Effektivitätsfaktoren bezüglich der Gasphasen-Spezies definiert. Die Konzentrationen der Stoßpartner-Spezies werden durch Einfügen der Gasphasen-Spezies automatisch aktualisiert.

3.2.2 Gasphasen-Reaktionsmechanismus

DETCHEM stellt eine Routine bereit, mit der die Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Konzentrationsvektor und der Temperatur berechnet werden kann. Jede Simulation beinhaltet maximal einen Gasphasenmechanismus, da dieser nur von der Spezieszusammensetzung abhängt. Der Mechanismus kann aus einer beliebigen Kombination von Elementar- und Globalreaktionen bestehen, wobei erstere aufgrund der Philosophie von DETCHEM, nämlich Simulationen mit detaillierten Modellen der chemischen Prozesse durchzuführen, zu bevorzugen sind.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt durch schrittweise Auswertung des algebraischen Ausdrucks gemäß Gl. 2.55. Beim Auftreten von Gleichgewichtsreaktionen wird die Geschwindigkeit der Rückreaktion mittels der Gleichgewichtskonstanten (Gl. 2.44) aus den thermodynamischen Daten gewonnen.

3.2.3 Oberflächen-Reaktionsmechanismen

Beim Vorhandensein mehrerer unterschiedlich beschichteter Oberflächen ist es sinnvoll, mehrere unabhängige Reaktionsmechanismen zu betrachten. Diesem Umstand wird in DETCHEM Rechnung getragen. Jeder Oberflächentyp ist mit einem eigenen Mechanismus und einer zugehörigen Oberflächenplatzdichte Γ_s assoziiert.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit für eine gegebene Konfiguration des Konzentrationsvektors erfolgt analog zur Gasphase durch Auswertung von Gl. 2.66. Zum Einsatz kommen dabei häufig bedeckungsabhängige Geschwindigkeitskoeffizienten.

Für die Berechnung stationärer Zustände soll bei gegebenen Gasphasen-Konzentrationen eine Konfiguration der Oberfläche gefunden werden, die sich zeitlich nicht ändert. Die exakte Lösung eines algebraischen Gleichungssystems

$$\dot{s}_i = 0 \quad \forall i \in \mathfrak{S}_s \quad (3.1)$$

ist aufgrund der hochgradigen Nicht-Linearität schwierig. Nicht selten treten dabei auch multi-stabile Zustände auf. Ausgenutzt werden kann jedoch, dass ein System nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik mit der Zeit in einen Gleichgewichtszustand übergeht. Unter der Voraussetzung, dass die Gasphasenkonzentration konstant gehalten werden kann, findet man einen solchen Zustand durch Integration von Gl. 2.66 über die Zeit. In der Regel relaxieren die Oberflächenbedeckungen auf kurzen Zeitskalen, so dass als Integrationszeit meist wenige Sekunden dienen.

Zur Intergration des Differentialgleichungssystems

$$\frac{dc_i}{dt} = s_i(c_j) \quad \forall i \in \mathfrak{S}_s, j \in \mathfrak{S} \quad (3.2)$$

wird ein implizites Extrapolationsverfahren genutzt, das aufgrund der Steifheit des Systems von Vorteil ist. Implementiert ist dies durch den Löser für differential-algebraische Gleichungssysteme LIMEX von Ehrig und Nowak [29, 39].

3.2.4 Oszillierende Oberflächenzustände

Die Integration von Gl. 3.2 liefert nicht automatisch eine stationäre Lösung. Dies ist ein Problem bei der Lösung der stationären Strömungsgleichungen, das es zu berücksichtigen gilt.

Für ein geschlossenes System stellt zwar bei gegebener Temperatur der Gleichgewichtszustand ein lokales Minimum in der *Freien Enthalpie* ($G = H - TS$) dar, jedoch gilt dies nicht allein für die Oberflächenspezies bei Konstanzhaltung der Gasphasen-Zusammensetzung. Hinzu kommt, dass für die meisten der in dieser Arbeit verwendeten Oberflächen-Spezies die thermodynamischen Parameter nicht bekannt sind. Hin- und Rückreaktionen sind jeweils durch separat angepasste *Arrhenius*-Parameter beschrieben. Dadurch können leicht thermodynamische Inkonsistenzen auftreten.

Als Beispiel für das Auftreten oszillierender Lösungen sei der Mechanismus der Abgaskatalyse auf einem Platin/Rhodium-Katalysator (siehe Anhang B.4) genannt. Unter den in in Tab. 3.1 gegebenen Bedingungen stellt sich kein stationäres Gleichgewicht ein. Die Lösung für 3 der darin vorkommenden Oberflächenspezies ist in Abb. 3.2 dargestellt.

Es stellt sich die Frage, wann dieses Verhalten auftreten kann. Aus der Chaos-Theorie ist bekannt, dass Systeme aus mindestens 3 gekoppelten nicht-linearen Differentialgleichungen zu komplexem dynamischen Verhalten befähigt sind [1]. Betrachtet sei daher ein einfaches System aus 3 Oberflächen-Spezies, die zyklisch durch Reaktionen miteinander verbunden sind:

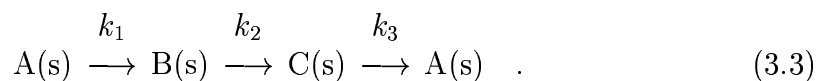


Tabelle 3.1: Anfangsbedingungen für eine oszillierende Lösung

Temperatur		490 K
Druck		10^5 Pa
Gasphasen-Molenbrüche:	C_3H_6	0.00012
	C_3H_8	0.00006
	O_2	0.002
	N_2	0.99782
Anfangsbedeckung:	(Pt)	0.15
	O(Pt)	0.4
	CO(Pt)	0.2
	(Rh)	0.25

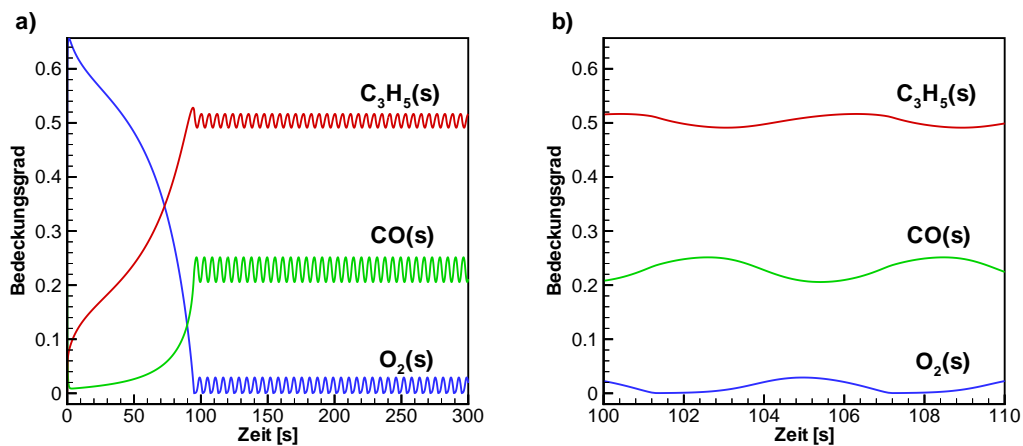


Abbildung 3.2: Beispiel einer oszillierenden Oberflächenbedeckung. a) 300 s Integrationszeit, b) Ausschnittsvergrößerung von 10 s

Die Geschwindigkeitskoeffizienten seien ebenfalls bis auf zyklische Vertauschung der Indizes gegeben durch:

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E_a + \frac{1}{3}\mu}{RT}\right) \exp\left(\frac{\mu\theta_B}{RT}\right) . \quad (3.4)$$

Der feste Parameter μ beschreibe eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Bedeckung der Produkt-Spezies. Die Aktivierungsenergie bei unbedeckter Oberfläche beträgt dann $E_a + \frac{1}{3}\mu$. Für die Spezies A(s) lässt sich dann folgende Dynamik aufstellen:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_A}{dt} &= -k_1\theta_A + k_3\theta_C \\ &= A \exp\left(-\frac{E_a + \frac{1}{3}\mu}{RT}\right) \left[-\theta_A \exp\left(\frac{\mu\theta_B}{RT}\right) + \theta_C \exp\left(\frac{\mu\theta_A}{RT}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

sowie analoge Gleichungen für B(s) und C(s). Offenbar ist

$$\theta_A = \theta_B = \theta_C = \frac{1}{3} \quad (3.6)$$

eine stationäre Lösung dieses Differentialgleichungssystems 3.5.

Ob die stationäre Lösung auch durch ein Integrationsverfahren erhalten werden kann, lässt sich mit einer Stabilitätsanalyse beurteilen [1]. Seien ξ_A, ξ_B und ξ_C kleine Abweichungen von θ_A, θ_B bzw. θ_C von der stationären Lösung. Dann gilt für die Dynamik der ξ 's in linearer Näherung

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \xi_A \\ \xi_B \\ \xi_C \end{pmatrix} = \mathbf{J} \cdot \begin{pmatrix} \xi_A \\ \xi_B \\ \xi_C \end{pmatrix} + O(\xi_i \xi_j) , \quad (3.7)$$

wobei \mathbf{J} die Jacob-Matrix des Differentialgleichungssystems 3.5 im Gleichgewichtspunkt ist. Sie lässt sich darstellen als

$$\mathbf{J} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \begin{pmatrix} \frac{\mu}{3RT} - 1 & -\frac{\mu}{3RT} & 1 \\ 1 & \frac{\mu}{3RT} - 1 & -\frac{\mu}{3RT} \\ -\frac{\mu}{3RT} & 1 & \frac{\mu}{3RT} - 1 \end{pmatrix} . \quad (3.8)$$

Der Vorfaktor ist auf jeden Fall positiv, so dass lediglich die Eigenwerte der Matrix für die Dynamik entscheidend sind. Mit der Abkürzung

$$m = \frac{\mu}{3RT} \quad (3.9)$$

lassen sich die Eigenwerte schreiben als:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 0 , \\ \lambda_2 &= \frac{3m-3}{2} + \frac{m+1}{2}\sqrt{3}i , \\ \lambda_3 &= \frac{3m-3}{2} - \frac{m+1}{2}\sqrt{3}i . \end{aligned} \quad (3.10)$$

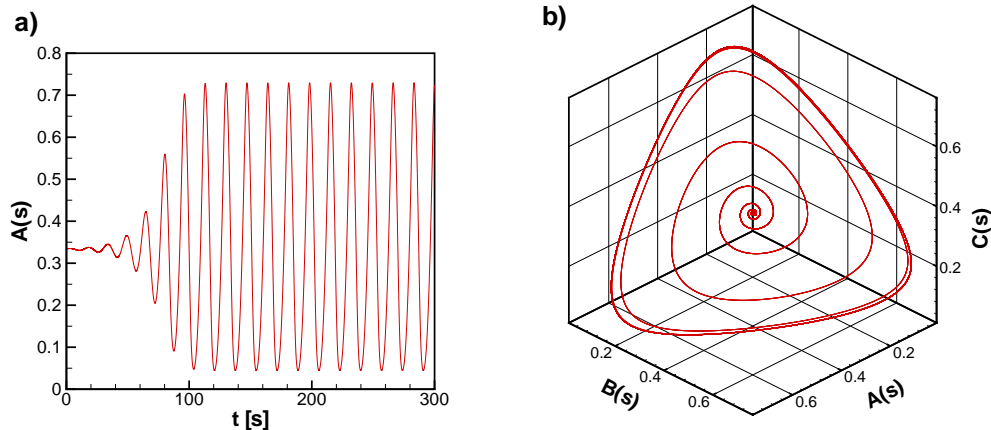


Abbildung 3.3: Oszillierendes System mit 3 Oberflächenspezies. a) Aufschaukeln einer Störung des Gleichgewichtszustandes zur Oszillation, b) zugehörige Phasenraum-Trajektorie

Ein Eigenwert des Systems ist null, da $\xi_A + \xi_B + \xi_C = 0$ eine Erhaltungsgröße ist. Die beiden anderen Eigenwerte haben für

$$m > 1 \quad (3.11)$$

bzw.

$$\mu > 3RT \quad (3.12)$$

einen positiven Realteil, der zum Anwachsen einer Störung führt. Damit ist in diesem Fall die Gleichgewichtslösung nicht stabil.

Als spezielles Beispiel seien als Parameter $A = 10^{15} \text{s}^{-1}$, $E_a = 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $T = 300 \text{ K}$ gewählt. Für einen bedeckungsabhängigen Anteil der Aktivierungsenergie von mehr als etwa $7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist die symmetrische Gleichgewichtslösung instabil. In Abb. 3.3 ist die Dynamik des Systems mit $\mu = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ dargestellt.

Für dieses spezielle System würden die Oszillationen wieder verschwinden, wenn man thermodynamisch konsistente Rückreaktionen mitberücksichtigt. Aus Experimenten und Monte-Carlo-Simulationen ist allerdings bekannt, dass durch Interaktionen benachbarter Oberflächen-Spezies in Systemen mit konstanten Gasphasen-Konzentrationen Oszillationen auf der Oberfläche auftreten können [63]. In wie fern sich solche Effekte sinnvoll und physikalisch konsistent mittels der *Mean-Field*-Näherung beschreiben lassen, ist nicht geklärt. Vorerst muss jedoch bei der Simulation stationärer Systeme berücksichtigt werden, dass es für die Oberflächenbedeckung mit den gegebenen Mechanismen nicht notwendigerweise eine konvergente Lösung gibt.

3.3 DETCHEM^{CHANNEL}

3.3.1 Modell

Auf den Algorithmen zur Berechnung der chemischen Quellterme aufbauend kann eine Simulation der reaktiven Strömung erfolgen. Die Wahl des Simulationsprogramms hängt von der Art des zu lösenden Problems ab. Die allgemeinste Klasse von Problemen lässt sich mit kommerziellen Strömungssimulationsprogrammen, wie z. B. FLUENT [42], untersuchen. Hierbei werden die *Navier-Stokes*-Gleichungen mit beliebigen Randbedingungen auf einem gegebenen beliebigen Gitter gelöst. Da diese Programme jedoch auf einen allgemeinen Fall zugeschnitten wurden, können spezielle Modellvereinfachungen meist nicht berücksichtigt werden. Daher sind damit ausgeführte Simulationen sehr zeitaufwändig.

Eine große Klasse katalytischer Reaktoren ist so aufgebaut, dass die Strömung durch eine Anzahl mehr oder weniger regelmäßig geformter Kanäle geführt wird. Die Wände dieser Kanäle sind dabei mit der katalytisch aktiven Substanz beschichtet, die gegebenenfalls noch in einem Washcoat eingebettet ist. Ziel dieser Konstruktion ist, eine möglichst hohe Ausbeute pro Zeiteinheit zu erzielen, d. h. einerseits ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen möglichst groß, andererseits sind die Aufenthaltszeiten für das strömende Gas gering. Dies sind genau die Voraussetzungen, auf denen die Grenzschichtnäherung aufbaut: die Abstände zur Wand sind klein im Vergleich mit anderen Längenskalen, und der konvektive Stofftransport überwiegt den diffusiven Stofftransport in axialer Richtung. Vergleiche zwischen dem *Navier-Stokes*- und dem Grenzschichtmodell haben für derartige Systeme unter praktisch relevanten Bedingungen nur geringe Abweichungen gezeigt [80].

Ungeachtet der tatsächlichen Querschnittsform der Kanäle soll eine zylindrische Geometrie angenommen werden. Haben die Kanäle eine reguläre Form, so ist eine dichte Anordnung im Reaktor nur möglich, wenn sie einen drei-, vier- oder sechseckigen Querschnitt aufweisen. Beim Beschichtungsprozess des Trägermaterials lagert sich jedoch mehr Substanz in den Ecken ab, wodurch diese abgerundet werden. Mit Ausnahme des dreieckigen Querschnitts ist danach die Modellierung durch eine rund Form keine schlechtere Näherung als die durch eine polygonische Form. Der Vorteil der zylindrischen Geometrie liegt jedoch in einer Reduktion der zu betrachtenden Dimensionen durch Ausnutzung der Symmetrie.

Gut vereinbar mit diesen Modellansätzen sind sogenannte Rohrreaktoren. Die Zylindergeometrie erlaubt dabei auch, dass als Modellgebiet ein Hohlzylinder betrachtet wird. Dies ist relevant, wenn sich anstatt einer katalytisch aktiven Wand in der Zylinderachse ein katalytisch aktiver Draht befindet. Von Bedeutung sind nur der innere und äußere Radius, r_{\min} bzw. r_{\max} , des Modellgebietes.

3.3.2 Diskretisierung der partiellen Differentialgleichungen

Grundlage für die Beschreibung der Kanalströmung sind die Gleichungen 2.100–2.104:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v)}{\partial r} , \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial(\rho u Y_s)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v Y_s)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial(r j_{s,r})}{\partial r} + M_s \dot{\omega}_s , \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial(\rho u u)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v u)}{\partial r} - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right] + \rho g_z , \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial(\rho u h)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v h)}{\partial r} + u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) . \quad (3.16)$$

Hinzuzunehmen ist weiterhin, dass keine radialen Druckgradienten zu berücksichtigen sind:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0 . \quad (3.17)$$

Damit ist der Druck nur von der z -Koordinate abhängig. Außerdem taucht er in den Gleichungen 3.13–3.16 nur in Form des Gradienten auf, so dass die Variable

$$p_z = \frac{dp}{dz}$$

als unabhängig angesehen werden kann.

Das parabolische Differentialgleichungssystem kann mittels der Linienmethode in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen überführt werden [45]. Zur Diskretisierung der rechten Seite werde ein Finite-Volumen-Verfahren auf n Intervallen mit den Grenzen $r_0 = r_{\min}$, $r_1, \dots, r_n = r_{\max}$ verwendet. Das heißt, Gleichungen 3.13–3.16 werden entsprechend der Zylindergeometrie mit $2\pi r$ multipliziert und anschließend über das Intervall (r_{i-1}, r_i) integriert. Die intensiven Variablen werden innerhalb eines Intervalles durch einen konstanten Wert repräsentiert, die radialen Flüsse und Geschwindigkeiten sind jeweils an den Intervallgrenzen definiert (Index $i = 1 \dots n$). Daraus ergeben sich die folgenden

Gleichungen:

$$2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} \frac{\partial}{\partial z} (r' \rho u) dr' = -2\pi \rho_i (r_i v_i - r_{i-1} v_{i-1}) \quad , \quad (3.18)$$

$$2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} \frac{\partial}{\partial z} (r' \rho u Y_s) dr' = -2\pi \rho_i Y_{s,i} (r_i v_i - r_{i-1} v_{i-1}) - 2\pi (r_i j_{s,i} - r_{i-1} j_{s,i-1}) \\ + \pi (r_i^2 - r_{i-1}^2) M_s \dot{\omega}_{s,i} \quad , \quad (3.19)$$

$$2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} \frac{\partial}{\partial z} (r' \rho u^2) dr' = -2\pi \rho_i u_i (r_i v_i - r_{i-1} v_{i-1}) - \pi (r_i^2 - r_{i-1}^2) p_z \\ + 2\pi \left(r \eta \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_i - r \eta \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{i-1} \right) \\ + \pi (r_i^2 - r_{i-1}^2) \rho_i g_z \quad , \quad (3.20)$$

$$2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} \frac{\partial}{\partial z} (r' \rho u h) dr' = -2\pi \rho_i h_i (r_i v_i - r_{i-1} v_{i-1}) - \pi (r_i^2 - r_{i-1}^2) u_i p_z \\ - 2\pi (r_i q_i - r_{i-1} q_{i-1}) \quad . \quad (3.21)$$

Für gegebene konstante Intervallgrenzen sind das $(3 + s_{\max}) \cdot n$ gewöhnliche Differentialgleichungen für die $(3 + s_{\max}) \cdot n$ Unbekannten $u_1 \dots u_n$, $v_1 \dots v_{n-1}$ ($v_0 = v_n = 0$), $Y_{s,1} \dots Y_{s,n}$, $h_1 \dots h_n$ sowie p_z . Da sich aus diesem System jedoch keine expliziten Differentialgleichungen für v_i bzw. p_z ableiten lassen, handelt es sich hierbei nicht um ein wohldefiniertes gewöhnliches Differentialgleichungssystem. Der Index dieses Systems ist größer als 1, womit nicht sicher gestellt ist, dass ein Integrationsverfahren eine eindeutige Lösung findet [2].

Das Problem kann gelöst werden, indem die v_i durch Transformation auf ein nicht-konstantes radiales Gitter aus dem Gleichungssystem eliminiert werden. Dazu seien zunächst die folgenden Größen definiert:

- der Gesamtmassenfluss

$$\dot{m}_i = 2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} r' \rho u dr' \quad , \quad (3.22)$$

- der Massenfluss der Spezies s

$$\dot{m}_{s,i} = 2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} r' \rho u Y_s dr' \quad , \quad (3.23)$$

- der Impulsfluss

$$\dot{p}_i = 2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} r' \rho u^2 dr' \quad (3.24)$$

- und der Enthalpiefluss

$$\dot{H}_i = 2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} r' \rho u h \, dr' \quad . \quad (3.25)$$

Die r_i seien derart definiert, so dass

$$\frac{\partial \dot{m}_i}{\partial z} = 0 \quad (3.26)$$

gilt. Aus Gl. 3.22 ergibt sich dann

$$0 = 2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} \frac{\partial}{\partial z} (r' \rho u) \, dr' + 2\pi \rho u \left(r_i \frac{\partial r_i}{\partial z} - r_{i-1} \frac{\partial r_{i-1}}{\partial z} \right) \quad (3.27)$$

und ferner durch sukzessiven Vergleich mit Gl. 3.18:

$$\frac{\partial r_i}{\partial z} = \frac{v}{u} \quad . \quad (3.28)$$

Dadurch ist Gl. 3.18 trivialerweise bereits erfüllt. Verfährt man in analoger Weise mit den restlichen 3 Gleichungen, so erhält man

$$\frac{\partial \dot{m}_{s,i}}{\partial z} = -2\pi (r_i j_{s,i} - r_{i-1} j_{s,i-1}) + \pi (r_i^2 - r_{i-1}^2) M_s \dot{\omega}_{s,i} \quad , \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial z} &= -\pi (r_i^2 - r_{i-1}^2) p_z + 2\pi \left(r\eta \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_i - r\eta \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{i-1} \right) \\ &\quad + \pi (r_i^2 - r_{i-1}^2) \rho_i g_z \quad , \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial \dot{H}_i}{\partial z} = -\pi (r_i^2 - r_{i-1}^2) u_i p_z - 2\pi (r_i q_i - r_{i-1} q_{i-1}) \quad . \quad (3.31)$$

Bei gegebenem r_0 sind die r_i durch Gl. 3.22 bestimmt. Der Druckgradient p_z ist im Differentialgleichungssystem 3.29–3.31 eine algebraische Variable, die dadurch bestimmt ist, dass

$$r_n = r_{\max} \quad (3.32)$$

gilt.

In der praktischen Anwendung erweist sich die Lösung des differential-algebraischen Gleichungssystems aufwändiger als die Lösung eines gewöhnlichen Differentialgleichungssystems. Aus der einfachen Vorstellung, dass eine Erhöhung des Drucks zu einer Verringerung des Volumens und hier damit des Radius führt, leitet sich der folgende Relaxationsansatz zur Bestimmung des Druckgradienten ab:

$$\alpha_p \frac{\partial p_z}{\partial z} = p_{z,\text{ref}} \left(1 - \frac{r_n}{r_{\max}} \right) \quad . \quad (3.33)$$

Der Parameter α_p ist eine Relaxationslänge. Der Fall $\alpha_p = 0$ entspricht dabei der ursprünglichen algebraischen Gleichung. Als Referenzwert wird $p_{z,\text{ref}}$ gleich dem Druckgradienten einer homogenen Rohrströmung gewählt.

Die anderen in den Gleichungen 3.29–3.31 auftretenden Größen sind von der Lösung abhängige Parameter. Zunächst können die zugehörigen intensiven Variablen aus den Definitionsgleichungen 3.22–3.25 gewonnen werden. Eine besondere Stellung nimmt noch die Temperatur T ein, die implizit durch

$$h = h(T, Y_s) \quad (3.34)$$

bestimmt ist. Bei Verwendung des LIMEX, der ein Löser für differential-algebraische Gleichungssysteme ist, kann diese Gleichung simultan mit den Differentialgleichungen aufgelöst werden. Ansonsten müsste die Temperatur mittels eines separaten *Newton*-Verfahrens bestimmt werden.

3.3.3 Randbedingungen

Die Beschreibung durch partielle Differentialgleichungen ist nicht vollständig ohne die Angabe von Anfangs- und Randbedingungen.

Gestartet wird die Simulation der Kanalströmung mit konstanten Temperatur-, Geschwindigkeits- und Speziesprofilen, die vom Anwender vorgegeben werden. Die Verteilung der Massenflüsse auf die diskretisierten Zellen erfolgt automatisch derart, dass die radiale Ausdehnung der Zellen zur Wand hin auch nach Ausbildung des Strömungsprofils abnimmt.

Standardmäßig ist der Kanal nach außen durch eine feste Wand begrenzt. Soll das Simulationsgebiet einen Hohlzylinder darstellen, so kann auch eine innere Wand definiert werden. Ansonsten ist die innere Grenze die Symmetrielinie, an der alle radialen Vektorkomponenten und Ableitungen verschwinden.

An einer festen Wand sind beide Geschwindigkeitskomponenten null. Für die Berechnung der Temperatur sind zwei verschiedene Optionen vorgesehen. Im adiabatischen Fall findet kein Wärmeaustausch mit externen Quellen statt, so dass gemäß dem fehlenden Wärmefluss der Temperaturgradient verschwinden muss. Im anderen Fall seien *Dirichletsche* Randbedingungen durch eine fest vorgegebene Temperatur angenommen. Die Temperatur kann von der axialen Position abhängen. Soll sie durch eine diskrete Treppenfunktion repräsentiert werden, so werden jedoch die Sprünge durch *Hermite*-Polynome dritten Grades approximiert, damit die stetige Differenzierbarkeit der in den Differentialgleichungslöser einfließenden Funktionen gewährleistet ist.

Die Massenflüsse an der Oberfläche sind im Falle katalytischer Reaktionen durch Gl. 2.98 gegeben. Für unregelmäßig oder mit Washcoat beschichtete Oberflächen sind jedoch noch deren Einflüsse zu berücksichtigen. Zum einen ändert sich die effektive Kontaktfläche zwischen Gas und katalytischen Material, dessen Oberfläche sich bezüglich einer glatten Wandoberfläche um den Proportionali-

tätsfaktor $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ vergrößern soll. Zum anderen können teilweise die Diffusionslimitierungen im Washcoat durch ein Washcoat-Effektivitätsmodell in geeigneter Weise mittels des Effektivitätsfaktors γ_s beschrieben werden [22]. Als Randbedingung für die Massenflüsse an der Oberfläche gilt damit:

$$j_{s,\text{Wand}} = -F_{\text{cat}/\text{geo}} \gamma_s M_s \dot{s}_s \quad . \quad (3.35)$$

Aus Gründen der Steifheit dieser Gleichung ist es meist sinnvoller, die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeiten entkoppelt vom restlichen Gleichungssystem zu berechnen. Die Entkopplung von der Diffusionsgleichung

$$j_{s,\text{Wand}}(Y_{st,\text{Gas}}, Y_{st,\text{Wand}}) \propto \dot{s}_s(Y_{st,\text{Wand}}) \quad (3.36)$$

geschieht dadurch, dass in die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht die implizit gegebene Gasphasenzusammensetzung direkt an der Oberfläche $Y_{st,\text{Wand}}$, sondern die explizit gegebene der benachbarten Gasphasenzelle $Y_{st,\text{Gas}}$ einfließt.

Eine alternative Möglichkeit für weniger steife Oberflächenmechanismen besteht in einem Relaxationsansatz für die Bestimmung der Oberflächenbedeckung. Dadurch reduziert sich der Aufwand bei der Berechnung der Oberflächenreaktionsgeschwindigkeiten. Als Ansatz sei

$$\alpha_\theta \frac{\partial \theta_s}{\partial z} = \frac{1}{u_{\text{ref}}} \frac{\partial \theta_s}{\partial t} \quad (3.37)$$

gewählt. Die Referenzgeschwindigkeit u_{ref} wandelt die bekannte Bildungsgeschwindigkeit in eine Komponente bezüglich der zeitartigen Koordinate z um. Der Parameter α_θ ist dann auf dieser Skala eine dimensionslose Relaxationszeit.

In beiden Fällen ist die Möglichkeit nicht-stationärer Oberflächenbedeckungen zu berücksichtigen. Um unstetige Randbedingungen zu vermeiden, die zum Abbruch der Integration führen können, ist sicher zu stellen, dass während eines Integrationsschrittes die Berechnung immer beim gleichen Oberflächenzustand anfängt. Erst nach der Abschluss der Extrapolation darf der Startwert der Lösung von Gl. 3.2 durch den neuen, als stationär angenommenen Zustand aktualisiert werden.

3.4 DETCHEM^{MONOLITH}

3.4.1 Modell

DETCHEM^{MONOLITH} wurde als Programm für die transiente Simulation eines monolithischen Reaktors zur Abgaskatalyse von C. Fechtenkötter entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Erweiterungen und Modellverbesserungen implementiert, die es ermöglichen, eine größere Klasse von Reaktoren numerisch zu untersuchen. Allen Reaktoren gemeinsam ist die Strukturierung des katalytisch

aktiven Monolithen, bei denen die Gas-Festkörper-Interaktion im Inneren regelmäßig geformter Kanäle stattfindet. Ferner wird eine relativ kurze Kontaktzeit vorausgesetzt, so dass Temperaturveränderungen im Festkörper während der Zeit, ein Gas zum Durchqueren eines Kanals benötigt, nicht berücksichtigt werden müssen. Dadurch gelingt es, die Gleichungen zur Beschreibung des thermischen Verhaltens des Gesamtmonolithen von denen zur Beschreibung der Kanalströmung zu entkoppeln. Da sich die Randbedingungen der Kanäle nur auf großen Zeitskalen ändern, kann die Strömung zu einem gegebenen Zeitpunkt als stationär angenommen werden. Zur deren Simulation kann somit auf DETCHEM^{CHANNEL} zurückgegriffen werden.

Modellgrundlage von DETCHEM^{MONOLITH} bilden die in Abschnitt 2.4 beschriebenen Gleichungen. Es gibt sowohl eine zwei- als auch eine dreidimensionale Version des Programmes. Die zu modellierende Eigenschaft ist die Temperatur. Dabei sei hier ausdrücklich nur die lokal gemittelte Temperatur des Festkörpers betrachtet. Der Reaktor wird als Kontinuum behandelt. Variationen auf einer Länge in der Größenordnung des Kanaldurchmessers bleiben unberücksichtigt. Der einzige die Interaktion Gas-Festkörper beeinflussende Parameter ist die Kanaldichte σ .

Der Reaktor kann aus verschiedenen Schichten mit unterschiedlichen Materialien und Eigenschaften aufgebaut sein. Neben dem katalytisch aktiven Monolithen können auch damit fest verbundene Isolations- oder Gehäuseschichten berücksichtigt werden. Eine Schwierigkeit bei der Modellierung bildet jedoch die Bereitstellung realistischer Stoffkonstanten (Dichte, Wärmekapazität und insbesondere der Wärmeleitfähigkeits-Tensor) sowie die Parameter für die Randbedingungen (Wärmeübergangskoeffizient, Emissivität).

Kernstück des Modells ist der Monolith mit den in ihn eingebetteten Kanälen. Durch eine Programmerweiterung können jetzt Monolithen mit mehreren Typen unterschiedlicher Kanäle behandelt werden. So ist es möglich, dass die Kanäle unterschiedlich beschichtet sind und somit durch verschiedene Oberflächenmechanismen beschrieben werden. Auch die Durchflussrichtung der Kanäle kann umgekehrt werden, womit auch Reaktoren mit Wärmetauschern beschrieben werden können. Entscheidendes Merkmal ist lediglich die reguläre Form der Kanäle und deren gleichmäßige Verteilung über den Monolithen.

Die Diskretisierung des Modellgebietes erfolgt ebenfalls mittels der Methode der finiten Volumen [66, 76]. DETCHEM^{MONOLITH} verfügt zum Aufbau des Gitters über einen integrierten Gittergenerator. Im Falle von zwei Dimensionen ist das Modellgebiet rechteckig, bei drei Dimensionen sind zylinderartige Geometrien mit beliebigem Querschnitt möglich. Die Richtung der Kanäle definieren die Hauptachse des Gitters (axiale Richtung). Somit sind die Kanäle jeweils in eine Reihe nebeneinanderliegender Zellen eingebettet. Für diese Zellen werden die Wärmequellterme q_H aus Gl. 2.109 mithilfe von DETCHEM^{CHANNEL} berechnet.

Zur numerischen Integration des diskretisierten Differentialgleichungssystems werden wahlweise die Differentialgleichungslöser LIMEX [39] oder LSODE [55]

eingesetzt.

3.4.2 Kopplung mit DETCHEM^{CHANNEL}

Auf lokaler Ebene findet im Inneren des Monolithen ein Wärmeaustausch zwischen Gas und Festkörper statt. Unter der Annahme, dass die Kontaktzeit nur wenige Millisekunden beträgt, kann angenommen werden, dass sich die Temperatur des Festkörpers während der Zeit, die ein Gasvolumen benötigt, um den Monolithen zu durchströmen, nicht signifikant ändert. Die Festkörper-Temperatur entlang eines Kanals kann somit als quasi-stationäres Temperaturprofil an der Wand dieses Kanals betrachtet werden. Das heißt, das Temperaturprofil $T_{\text{Wand},1}, \dots, T_{\text{Wand},n_{\text{ax}}}$, das durch eine Reihe von n_{ax} axial benachbarter Zellen repräsentiert wird, bildet jeweils eine Randbedingung für die Simulation eines Einzelkanals. Da die Diskretisierung durch finite Volumen erfolgt, entspricht das Profil einer diskreten Stufenfunktion.

Neben den Randbedingungen können auch die Eingangsbedingungen für die einzelnen Kanäle individuell gewählt werden. Dadurch ist es ohne Modellerweiterung möglich, räumlich und zeitlich variierende Eingangsbedingungen zu berücksichtigen. Die räumlichen Variationen müssen lediglich dergestalt sein, dass sie durch das Gitter des Monolithen aufgelöst werden. Dadurch ist es möglich, z. B. Verteilungseffekte, die durch die Zuleitung des Gases zum Reaktor entstehen, zu untersuchen. Neben dem kontinuierlichen Betrieb des Reaktors sind häufig auch instationäre Prozesse von Interesse, wie z. B. bei der Abgaskatalyse in einem Fahrzeug bei wechselnder Motorlast. An die zeitlichen Variationen muss jedoch die Forderung gestellt werden, dass sie ebenfalls in größeren Abständen als die Kontaktzeit auftreten, damit das quasi-stationäre Modell der Kanalströmung Gültigkeit behält. Für jeden Zeitpunkt und Ort auf der Einlassseite werden als Eingangsbedingungen die Geschwindigkeit u_{in} , die Gasphasen-Temperatur T_{in} und die Spezieszusammensetzung (hier Massenbrüche: $Y_{\text{in},1}, \dots, Y_{\text{in},n_s}$) benötigt.

Während einer Kanalsimulation mit gegebenen Anfangs- und Randbedingungen werden die Wärmequellterme q_H an DETCHEM^{MONOLITH} übermittelt. Die pro Volumeneinheit übertragene Wärmemenge ist gleich der Wärme, die in jedem Kanal pro Längeneinheit freigesetzt wird, multipliziert mit der Kanaldichte σ (Kanäle pro Querschnitts-Flächeneinheit):

$$q_H = -\sigma \cdot 2\pi r_{\text{Wand}} \lambda \left. \frac{\partial T_{\text{Gas}}}{\partial r} \right|_{r_{\text{Wand}}} . \quad (3.38)$$

Vernachlässigt man die Enthalpieänderungen entlang des Kanales aufgrund des Druckgradienten, so kann dies nach Gl. 3.31 auch durch eine Änderung des Gesamt-Enthalpieflusses \dot{H}_{gesamt} als

$$q_H = -\sigma \cdot \frac{\partial \dot{H}_{\text{gesamt}}}{\partial z}$$

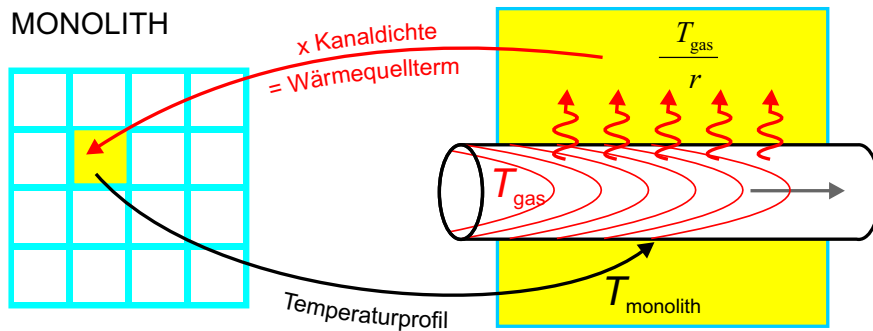


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Kopplung von DETCHEM^{MONOLITH} mit DETCHEM^{CHANNEL}

geschrieben werden. Beim Anwenden der finiten Volumen-Methode wird durch Integration über die Gitterzelle des Monolithen lediglich der Enthalpiefluss im Kanal an den Grenzen der Monolith-Gitterzelle benötigt. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das Monolith-Gitter nicht mit dem Kanal-Gitter zusammenfallen muss, da die Flüsse an den Grenzen leicht durch Interpolation gewonnen werden können.

Der Informationsaustausch zwischen der Monolith- und der Kanalsimulation ist schematisch in Abb. 3.4 gezeigt. Die den Programmteilen zu Grunde liegenden Gleichungen werden entkoppelt gelöst. Das heißt, das Temperaturprofil ändert sich nicht im Laufe einer Kanalsimulation. Umgekehrt werden die einmal berechneten Wärmequellterme während eines Integrationszeitschrittes als konstant angesehen. Gerechtfertigt ist dies durch eine Adaptierung des Zeitschrittes an eine Limitierung der Temperaturänderung innerhalb der Gitterzellen.

Für die globale Auswertung des Umsatzverhaltens des Reaktors werden die gemittelten Enthalpien und Spezies-Zusammensetzungen am Kanalausgang an die Monolith-Simulation übergeben. Diese Daten können sowohl lokal auf der Auslassseite aufgelöst als auch entsprechend gewichtet gemittelt für quantitative Aussagen herangezogen werden.

3.4.3 Auswahl repräsentativer Kanäle

Die Simulation der Einzelkanäle ist aufgrund der Komplexität und Steifheit der zu lösenden Gleichungssysteme der zeitaufwendigste Teil der Berechnung des Temperaturfeldes des Gesamtmonolithen. Daher ist es sinnvoll, an dieser Stelle den numerischen Aufwand geeignet zu reduzieren.

Entsprechend der Diskretisierung des Temperaturfeldes formen jeweils die in axialer Richtung benachbarten Gitterzellen das Wandtemperaturprofil für alle in diesen Zellen eingebetten Kanäle. Sollen die Wärmequellterme mit der gemäß der Diskretisierung größtmöglichen Auflösung berechnet werden, so ist für

jedes Wandtemperaturprofil genau ein Kanal auszuwerten. Insbesondere bei 3-dimensionalen Simulationen mit bereits geringer radialer und azimuthaler Auflösung enthält ein Querschnitt durch das Gitter des Monolithen mehr als 100 Zellen. Die Simulation einer solchen Anzahl von Kanälen liegt meist in der Größenordnung von Stunden.

Ein möglicher Ansatz, die Anzahl der zu berechnenden Kanäle zu reduzieren, liegt darin, die Auflösung des Gitters bei der Berechnung der Wärmequellterme zu reduzieren. Die Wärmeleitungsgleichung wird zwar auf dem gegebenen Gitter gelöst, jedoch werden nur stellenweise die Wärmequellterme durch Berechnung der Einzelkanäle gewonnen, die restlichen Quellterme werden durch Interpolation über den Ort approximiert. Die Methode funktioniert gut, wenn *a priori* die ungefähre Temperaturverteilung und das Auftreten von Gradienten abgeschätzt werden können.

Im Folgenden soll jedoch eine allgemeinere Methode betrachtet werden. Berücksichtigt man außerdem, dass die Eingangsbedingungen von Ort zu Ort variieren können, so sind die Kanäle nicht nur anhand ihrer Temperaturprofile, sondern auch anhand ihrer Temperatur, Geschwindigkeit und Spezies-Zusammensetzung am Kanaleingang zu unterscheiden. Alle diese Parameter seien zu einem für jeden Kanal k charakteristischen Vektor \mathbf{x}^k zusammengefasst. Die Anzahl der unterscheidbaren Kanäle ist entsprechend der Diskretisierung endlich. Da das Temperaturprofil ebenfalls diskretisiert vorliegt, ist auch die Dimension des Vektors endlich:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^k &= (x_1^k, x_2^k, \dots, x_n^k) \\ &= (T_{\text{Wand},1}^k, \dots, T_{\text{Wand},n_{\text{ax}}}^k, T_{\text{in}}^k, u_{\text{in}}^k, Y_{\text{in},1}^k, \dots, Y_{\text{in},n_s}^k) \quad . \quad (3.39) \end{aligned}$$

Anstatt die Quellterme räumlich zu interpolieren, erscheint es sinnvoller, repräsentative Vektoren aus Gruppen von Kanälen mit ähnlichen Eingangs- und Randbedingungen zu wählen. Dieser Ansatz ist unabhängig von Gradienten im Temperaturfeld oder von lokal stark variierenden Eingangsbedingungen. Das Problem besteht jedoch darin, aus der Menge der Vektoren \mathbf{x}^k ähnliche Kanäle zu finden, die durch einen gemeinsamen Vektor repräsentiert werden können. Ein Konstruktionsverfahren dafür bietet der Cluster-Agglomerationsalgorithmus [52].

Die Wirkungsweise des Algorithmus ist schematisch in Abb. 3.5 dargestellt. Zunächst sei eine Menge von Datenpunkten, die durch die Vektoren \mathbf{x}^k repräsentiert werden, mit Gewichten w^k gegeben. Im einfachsten Fall können die w^k alle 1 gewählt werden. Im vorliegenden Falle sollen sie der tatsächlichen Anzahl der durch sie repräsentierten Kanäle darstellen, die proportional zum Querschnitt der zugehörigen Zellen ist. Ferner sei eine Abstandsfunktion $d(\mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2)$ definiert. Dies sei im Beispiel in Abb. 3.5 der *Euklidische* Abstand, während

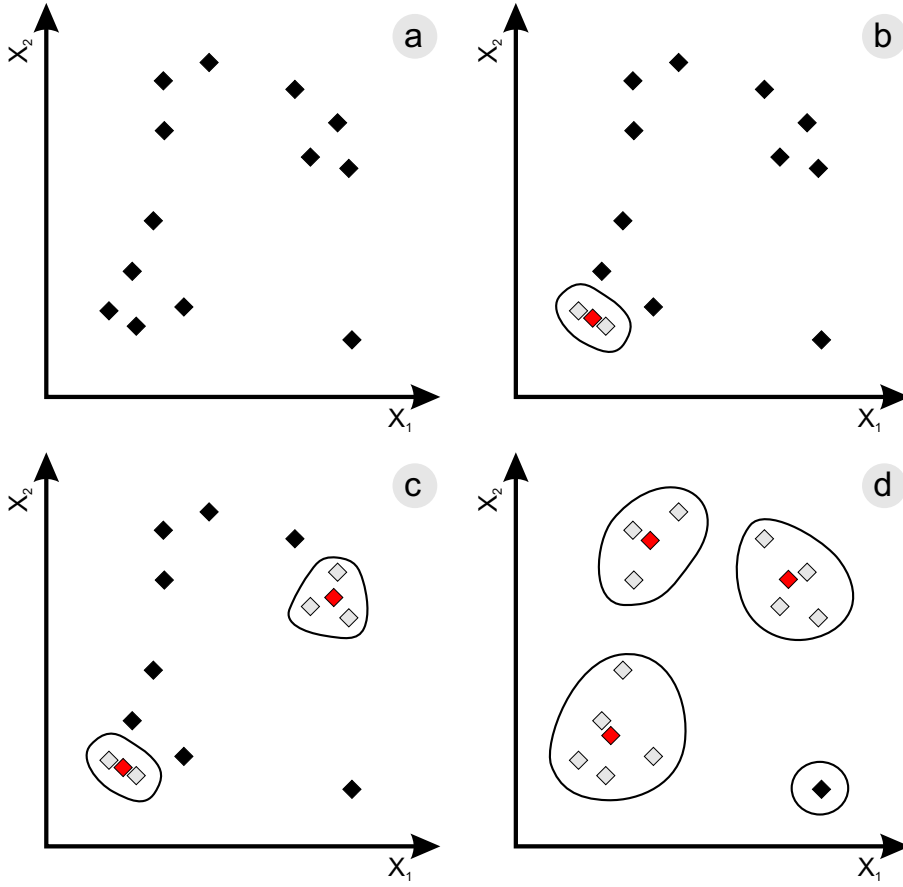


Abbildung 3.5: Agglomerationsalgorithmus zur Bestimmung von Daten-Clustern. a) gegebene Verteilung von Datenpunkten, b) Zusammenfassung zweier Datenpunkte zu einem Cluster, c) Zustand nach 3 Agglomerationsritten, d) Abschluss der Cluster-Bildung, Repräsentation der Datenpunkte durch 4 Cluster.

DETCHEM^{MONOLITH} eine Maximum-Norm

$$d(\mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2) = \max(d_T(T_{\text{Wand},1}^1, T_{\text{Wand},1}^2), \dots, d_T(T_{\text{Wand},n_{\text{ax}}}^1, T_{\text{Wand},n_{\text{ax}}}^2), d_T(T_{\text{in}}^1, T_{\text{in}}^2), d_u(u_{\text{in}}^1, u_{\text{in}}^2), d_Y(Y_{\text{in},1}^1, Y_{\text{in},1}^2), \dots, d_Y(Y_{\text{in},n_s}^1, Y_{\text{in},n_s}^2)) \quad (3.40)$$

mit den einzelnen Abstandsfunktionen

$$d_T(T^1, T^2) = \frac{|T^1 - T^2|}{\delta T} \quad , \quad (3.41)$$

$$d_u(u^1, u^2) = \frac{|u^1 - u^2|}{\xi_u \max(u^1, u^2)} \quad , \quad (3.42)$$

$$d_Y(Y^1, Y^2) = \frac{|Y^1 - Y^2|}{\xi_Y \max(Y^1, Y^2)} \quad (3.43)$$

benutzt. Darin werden die Temperaturen bezüglich einer absoluten Differenz δT , die Geschwindigkeit sowie die Massenbrüche bezüglich einer relativen Abweichung, ξ_u bzw. ξ_Y , normiert.

Der Agglomerationsalgorithmus fasst sukzessive die Elemente der gegebenen gewichteten Punktmenge $\mathcal{M} = \{(\mathbf{x}^k, w^k)\}$ zu Clustern zusammen:

1. Wenn $|\mathcal{M}| = 1$, dann Ende.
2. Finde das Minimum $d^* = d(\mathbf{x}^{i^*}, \mathbf{x}^{j^*}) = \min_{i,j}(d(\mathbf{x}^i, \mathbf{x}^j))$.
3. Wenn $d^* > d_{\max}$, dann Ende.
4. Bilde $\mathbf{x}^* = (w^{i^*} \mathbf{x}^{i^*} + w^{j^*} \mathbf{x}^{j^*}) / (w^{i^*} + w^{j^*})$ und $w^* = w^{i^*} + w^{j^*}$.
5. Ersetze $(\mathbf{x}^{i^*}, w^{i^*})$ und $(\mathbf{x}^{j^*}, w^{j^*})$ durch (\mathbf{x}^*, w^*) in \mathcal{M} .
6. Gehe zu 1.

Nach Abbruch des Algorithmus beinhaltet die Menge \mathcal{M} die für die Cluster repräsentativen Punkte. Zusätzlich sollte für jeden der ursprünglichen Punkte in Schritt 5 gespeichert werden, welchem Cluster sie zugeordnet wurden. Bei Anwendung dieser einfachen Abstandswichtung ist zwar nicht ausgeschlossen, dass es Punkte im Cluster gibt, die einen größeren Abstand als d_{\max} vom repräsentativen Punkt haben, jedoch kann ihr Gewicht nur sehr klein im Vergleich zu dem Rest der Menge sein, d. h. im Falle der Monolith-Simulation würden sie nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Auf die Kanalauswahl übertragen, heißt das, dass anstelle einer Vielzahl von verschiedenen Kanälen eine kleinere Menge repräsentativer Kanäle ausgewählt werden kann. Für jeden der repräsentativen Kanäle werden die Wärmequellterme durch eine detaillierte Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL} gewonnen. Dieselben Quellterme werden dann für jeden der in dem zugehörigen Cluster enthaltenen Kanäle benutzt.

Eine weitere Beschleunigung der transienten Rechnung lässt sich dadurch erzielen, dass die Berechnung der Kanäle nicht explizit zeitabhängig ist. Die resultierenden Wärmequellterme sind einzig und allein eine Funktion des Vektors \mathbf{x}^k . Ergänzt man die Menge \mathcal{M} durch Vektoren \mathbf{x}^{k^*} von bereits berechneten Kanälen, so können sich diese Vektoren in einigen Clustern wiederfinden. Anstelle des den Cluster repräsentierenden gewichteten Kanals sei dann der bereits berechnete Kanal verwendet. Um den größeren mittleren Abstand der Punkte im Cluster vom wiederverwendeten Datensatz zu kompensieren, sollte der der Abstand d_{\max} kleiner gewählt werden. Bei sich nur langsam ändernden Temperaturfeldern wiegt der Gewinn durch Wiederverwertung die Mehrkosten durch Vergrößerung der Anzahl der Cluster auf.

Kapitel 4

Oxidative Dehydrogenierung von Ethan

4.1 Monolithischer Kurzzeitreaktor

Ein vielversprechender Weg zur Ethylenproduktion ist die Partialoxidation von Ethan durch Kurzzeitkatalyse im sog. *Short-Contact-Time-Reaktor* (SCTR). Im Gegensatz zu anderen energie-intensiven Verfahren bietet sich eine Möglichkeit, die Reaktion autotherm ablaufen zu lassen, bei gleichzeitig hohem Umsatz und hoher Ethylen-Selektivität. Aufgrund der relativ einfachen geometrischen Struktur des Reaktors handelt es sich hierbei um ein einer detaillierten Untersuchung leicht zugängliches System, sowohl experimentell als auch numerisch. Aufgrund der Verfügbarkeit von Daten soll zur Validierung des Modells eine zweidimensionale Simulation des Einzelkanals mit DETCHEM^{CHANNEL} mit den experimentellen Ergebnissen von Bodke *et al.* [15, 16] und mit den numerischen Ergebnissen einer Simulation mit FLUENT durch Zerkle *et al.* [93] verglichen werden.

Der in den Experimenten verwendete Monolith [15] besteht aus Aluminiumoxid (92% α -Al₂O₃) mit einem Porendurchmesser von 0,5 mm (entspricht 45 ppi). Der Außendurchmesser ist 18 mm und die Länge 10 mm. Die katalytisch aktive Beschichtung besteht aus einem Masseprozent Platin. Um Wärmeverluste zu verringern, werden formgleiche Monolithen ohne Beschichtung als Strahlungsabschirmung zu beiden Seiten des katalytischen Monolithen verwendet. Der Reaktor ist in einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 18 mm eingebettet.

Der Gesamtdurchfluss beträgt 5 slpm (Liter pro Minute bezüglich Normalbedingungen). Der Druck wird mit 1,2 bar angegeben. Der Stickstoffanteil wird bei konstant 30 Vol.-% gehalten, während das Ethan/Luft-Verhältnis zwischen 1,5 und 2,1 variiert wird. Das Gemisch zündet bereits bei Temperaturen um 200°C. Die Reaktion läuft exotherm ab, so dass mit Hilfe zusätzlicher Isolationsschichten, jedoch ohne Wärmezufuhr von außen, eine Temperatur von 900–1000°C aufrecht

erhalten wird. Die Verweilzeit der Gase im Reaktor ist in der Größenordnung einiger Millisekunden. Als Produkte entstehen Ethylen (C_2H_4), CO, CO_2 , H_2O , H_2 sowie geringe Mengen an anderen Kohlenwasserstoffen (insbesondere CH_4 und C_2H_2).

Unter nahezu adiabatischen Bedingungen sind die radialen Temperaturgradienten im Monolithen weitestgehend vernachlässigbar. Daher genügt die Simulation eines Einzelkanals. In der Simulation von Zerkle *et al.* [93] wurde ein zylindrischer Kanal betrachtet. Zur Berechnung des Strömungsfeldes auf Grundlage der *Navier-Stokes*-Gleichungen wurde das Programm FLUENT [42] eingesetzt. Für die Kopplung mit detaillierten Gasphasen- und Oberflächen-Mechanismen wurde die von Deutschmann entwickelte erste Version von DETCHEM benutzt. Der Kanaldurchmesser beträgt 0,5 mm, umgeben von einer Wand mit einer Dicke von 0,0625 mm. Der katalytische Bereich von 10 mm Länge ist von zwei inneren Kanalabschnitten gleicher Länge umgeben. Der gesamte zweidimensionale Bereich wurde durch ein nicht-gleichförmiges Gitter mit 83 Zellen in axialer und 18 Zellen in radialer Richtung diskretisiert. Zur Beschreibung des Wärmetransports in den Kanalwänden wurden Modelle für die axiale Wärmeleitung berücksichtigt. Geringfügige äußere Wärmeverluste mussten wegen fehlender Messergebnisse derart angenommen werden, dass die gemessene Temperatur am Kanalausgang reproduziert werden konnte. Die Einlassbedingungen bei wechselndem Ethan/Sauerstoff-Verhältnis betragen 32 cm/s bei 298 K und 1,2 bar.

Die gleiche Konfiguration wurde auch mit DETCHEM^{CHANNEL} unter Verwendung derselben Gasphasen- bzw. Oberflächen-Reaktionsmechanismen simuliert (siehe Anhang A.2 bzw. B.3). Da jedoch keine Wärmeleitungsgleichung für die Wand berücksichtigt werden kann, wurden zum einen adiabatische Bedingungen, zum anderen ein den Messergebnissen entsprechendes Temperaturprofil angenommen. Bei 298 K erfolgt unter adiabatischen Bedingungen keine Zündung. Aus diesem Grunde wurden die Oberflächenreaktionen mit 473 K initialisiert, d. h. diese Temperatur wurde als Mindesttemperatur bei Berechnung der Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeiten angenommen. Der Kanal wurde bei diesen Simulationen mit 12 Zellen in radialer Richtung diskretisiert. Die Anzahl der Iterationsschritte in axialer Richtung variierte von 100 bis zu mehr als 10000, abhängig von der Steifheit des Gleichungssystem. Dies entspricht einer Rechenzeit zwischen 20 Sekunden und mehreren Stunden (ein Prozessor mit 200 MHz Taktfrequenz). Am längsten dauert die Berechnung bei Systemen, die nur knapp die Zündtemperatur erreichen, und falls Gasphasen-Reaktionen berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse beider Simulationen und die experimentellen Daten werden in Abb. 4.1 verglichen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist bei beiden Simulationen etwa gleich gut. Der Ethan-Umsatz (a) und die CO-Selektivität (c) weichen in der Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL} etwas nach oben ab, die Ethylen-Selektivität (b) andererseits zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Dass die Annahme fast adiabatischer Bedingungen gerechtfertigt ist,

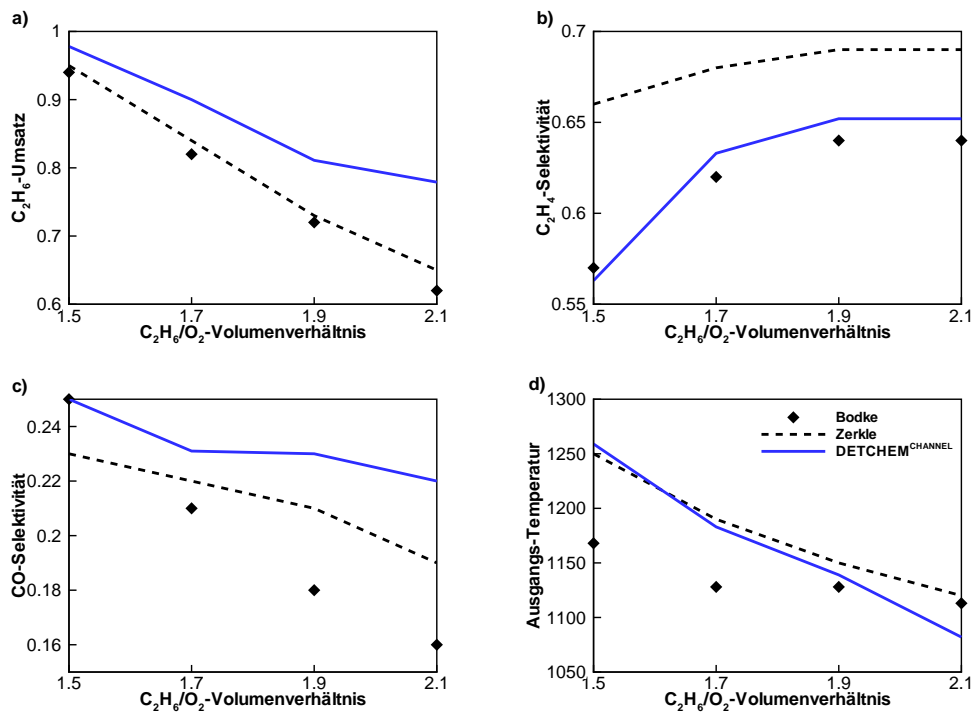


Abbildung 4.1: Vergleich der SCTR-Experimente von Bodke *et al.* [15] mit der Simulation durch Zerkle *et al.* [93] und mit der Simulation mittels DETCHEM^{CHANNEL} unter adiabatischen Bedingungen. Variation des C_2H_6/O_2 -Verhältnis mit 30 Vol.-% N_2 Verdünnung, Durchfluss: 5 slpm, Eingangstemperatur: 298 K, Druck: 1,2 bar.

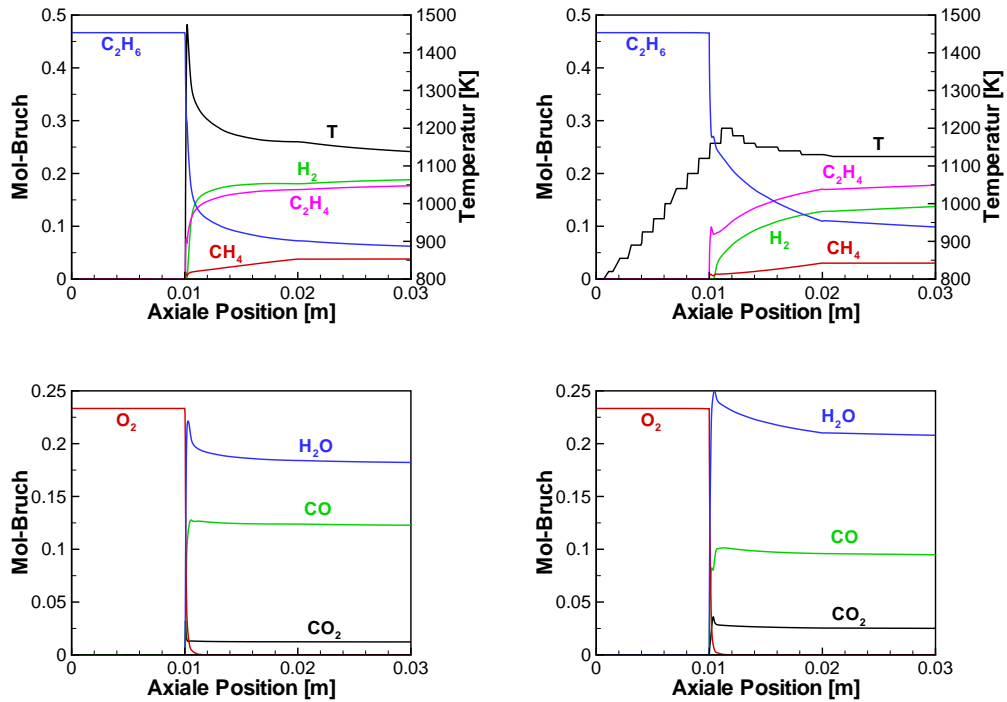


Abbildung 4.2: Vergleich der axialen Profile einiger ausgewählter Spezies zwischen Simulationen mittels DETCHEM^{CHANNEL} mit adiabatischen Bedingungen (links) und mit einem gegebenen auf Messergebnissen basierendem Temperaturprofil (rechts). Eingangsbedingungen: 40 Vol.-% C_2H_6 , 20 Vol.-% O_2 , 30 Vol.-% N_2 , Durchfluss: 5 slpm, Eingangstemperatur: 298 K, Druck: 1,2 bar.

zeigt der Vergleich der Gastemperaturen am Kanalausgang (d). Nachdem sich der stationäre Zustand eingestellt hat, ist der Unterschied zwischen der FLUENT-Simulation mit Wärmeleitung und der adiabatischen Kanalsimulation vernachlässigbar.

Lokal aufgelöst sind jedoch Unterschiede zwischen den Simulationen mit adiabatischen Randbedingungen und mit gegebenem Temperaturprofil erkennbar. Abb. 4.2 zeigt den Verlauf einiger ausgewählter Spezieskonzentrationen entlang eines Einzelkanals. Am Eintritt in den katalytisch aktiven Kanalabschnitt steigt die Temperatur im adiabatischen Fall stark an, was zu einer Überhöhung gegenüber dem gemessenen Temperaturprofil führt. Dadurch wird der Reaktionsverlauf stärker von der vollständigen Oxidation hin zur Partialoxidation verschoben. Dies resultiert in einer höheren Produktion von Wasserstoff und CO. Bei Verwendung des Temperaturprofils verschwinden auch die Differenzen in Abb. 4.1 gegenüber den experimentellen Werten [15]. Der Ethan-Umsatz bei einem Ethan/Sauerstoff-Verhältnis von 2:1 beträgt 72% (Experiment 69,6%) und die CO-Selektivität sinkt

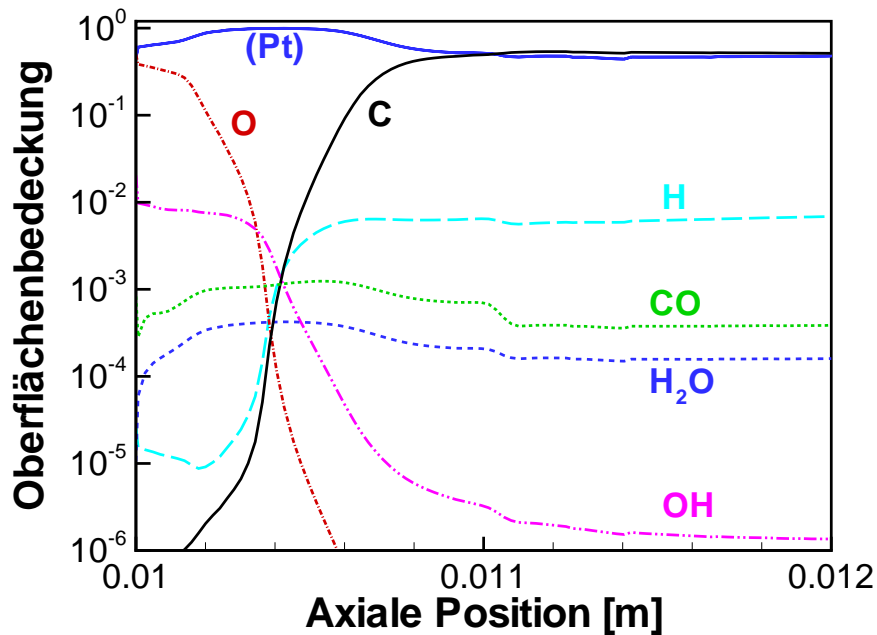


Abbildung 4.3: Profile der Oberflächenbedeckungen am Beginn des katalytischen Bereichs (adiabatische Simulation). Eingangsbedingungen: 40 Vol.-% C₂H₆, 20 Vol.-% O₂, 30 Vol.-% N₂, Durchfluss: 5 slpm, Eingangstemperatur: 298 K, Druck: 1,2 bar.

auf 18,6% (Experiment 18,5%).

Ein Vorteil der numerischen Simulation gegenüber experimentellen Untersuchungen ist der, dass auf einfache Weise Einsichten in die lokal stattfindenden Prozesse gewonnen werden können. In Abb. 4.2 ist erkennbar, dass in jedem Fall der Sauerstoff schnell verbraucht wird. Durch die bei der Oxidation des Ethans frei werdende Wärme findet weiter kanalabwärts die endotherme Dehydrogenierung des übriggebliebenen Ethans statt. Der qualitative Wechsel in den ablaufenden Prozessen wird auch beim Betrachten des Verlaufes der Oberflächenbedeckungen in den ersten Millimetern des katalytischen Abschnittes deutlich (Abb. 4.3). Neben unbelegten Adsorptionsplätzen ist am Anfang Sauerstoff die dominierende Spezies. Dieser Sauerstoff ist für die katalytische Oxidation verantwortlich. Erst wenn der Sauerstoff verbraucht ist, können andere Spezies die Oberflächenplätze belegen. Die Dehydrogenierung findet dann jedoch im Wesentlichen in der Gasphase statt.

In darauffolgenden Experimenten untersuchten Bodke *et al.* [16] den Einfluss der Wasserstoffzugabe zum Ethan/Sauerstoff-Gemisch auf das Umsatzverhalten. Als Ergebnis konnte die Ethylen-Selektivität erhöht werden, während der hohe

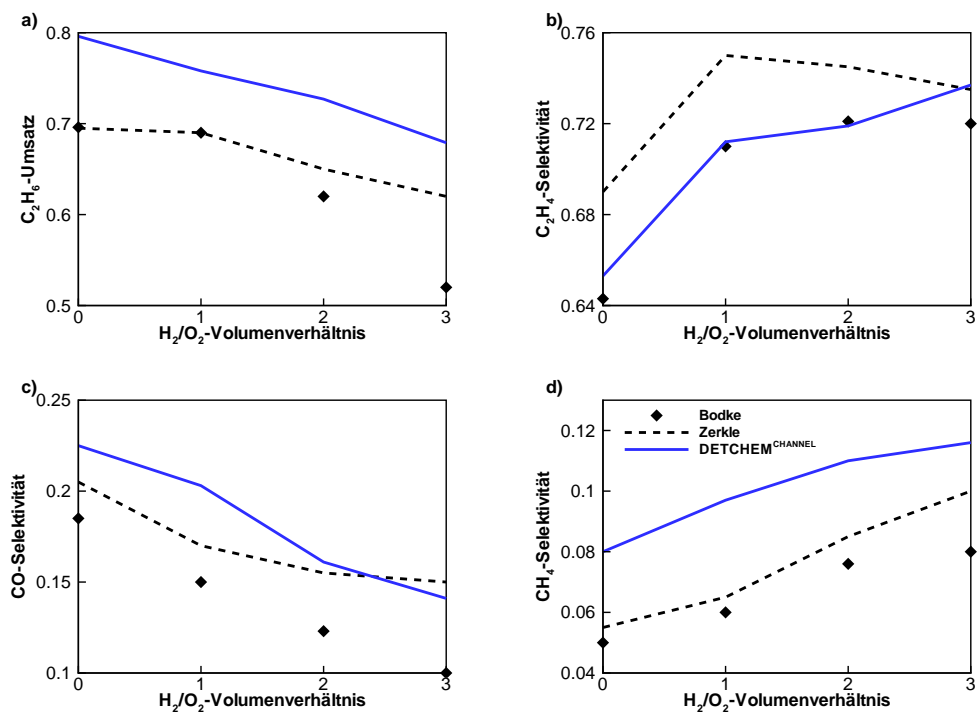


Abbildung 4.4: Vergleich der SCTR-Experimente mit Wasserstoffzugabe von Bodke *et al.* [16] mit der Simulation durch Zerkle *et al.* [93] und mit der Simulation mittels $DETCHEM^{CHANNEL}$ unter adiabatischen Bedingungen. Eingangsbedingungen: 40 Vol.-% C_2H_6 , 20 Vol.-% O_2 , H_2/N_2 variierend, Durchfluss: 5 slpm, Eingangstemperatur: 298 K, Druck: 1,2 bar.

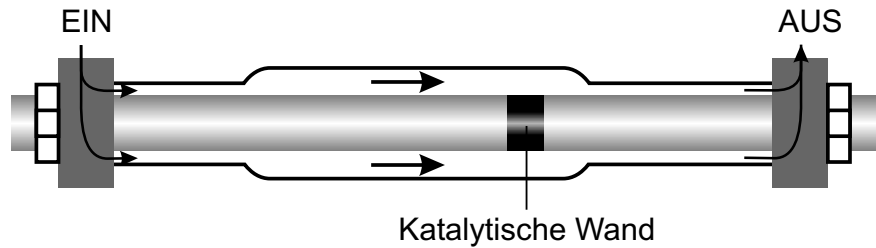


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau eines Annularreaktors. Das Gas strömt zwischen einem inneren Zylinder und einem Quarzrohr. Der Katalysator ist auf einem Teilstück der inneren Wand aufgebracht. [10]

Umsatz beibehalten wurde. Als Vergleich wurde der Fall eines Ethan/Sauerstoff-Verhältnisses von 2:1 herangezogen, bei dem schrittweise der Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt wurde. Der Vergleich zwischen der adiabatischen Rechnung mittels $\text{DETCHM}^{\text{CHANNEL}}$, der Ergebnisse von Zerkle *et al.* [93] und den experimentellen Ergebnissen ist in Abb. 4.4 gezeigt. Die Abweichungen der beiden Simulationen von den Experimenten sind etwa von gleicher Größenordnung und lassen sich auf die gleichen Ursachen wie zuvor diskutiert zurückführen.

Insgesamt wurde damit das Modell von $\text{DETCHM}^{\text{CHANNEL}}$ validiert. Es kann herangezogen werden, um qualitative und quantitative Aussagen über katalytische Einkanalssysteme zu gewinnen. Der Vorteil gegenüber bisherigen Modellen besteht in der kürzeren Rechenzeit.

4.2 Annularreaktor

Ein Reaktor in Form eines Hohlzylinders, Annularreaktor genannt, wurde von Beretta *et al.* für die experimentelle Untersuchung der oxidativen Dehydrogenierung von Ethan zu Ethylen eingesetzt [8, 9, 10, 11, 12, 13]. In Abb. 4.5 ist der Aufbau schematisch skizziert. Der Reaktor besteht aus einem Quarzrohr von 60 cm Länge, dessen innerer Durchmesser von 0,7 cm sich in der Mitte auf 0,9 cm weitet. In der Symmetrieachse befindet sich ein Röhrchen mit einem Durchmesser von 0,475 cm, das auf einer Länge von 1,3 cm mit einer katalytisch aktiven Schicht aus $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschichtet wurde. Der Zwischenraum bildet den Reaktor mit einem ringförmigen Querschnitt. Diese Geometrie ermöglicht einen laminaren Gasfluss bei vergleichsweise hohem Durchfluss von mehr als einem Standard-Liter pro Minute. Die Temperatur an der inneren Wand kann durch ein im inneren Zylinder bewegliches Thermoelement gemessen werden. Der ganze Reaktor wird in einem Ofen platziert, mit dem die Temperatur zwischen 200 und 800°C variiert wurde.

Eine der zu klärenden Fragen ist, welche Rolle homogene bzw. heterogene Reaktionen in der Kurzzeitkatalyse der oxidativen Umsetzung von Ethan bei verschiedenen Temperaturen spielen. Die experimentellen Ergebnisse lieferten In-

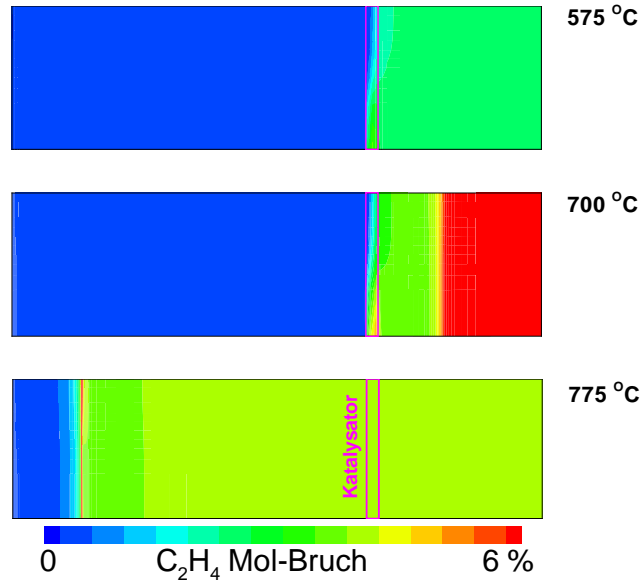


Abbildung 4.6: Profile des C₂H₄-Molenbruchs im Annularreaktor für verschiedene Wandtemperaturen. Einlassbedingungen: C₂H₆:O₂:N₂=1:1:4, Durchfluss 1 slpm. (Abmessungen nicht maßstäblich - axial 60 cm, radial 0,2375–0,45 cm)

dizien dafür, dass die Dehydrogenierung bei Temperaturen über 650°C im Wesentlichen in der Gasphase stattfindet. Um diese These zu untermauern, wurde das System mit den in den Anhängen A.2 und B.3 angegebenen detaillierten Gasphasen- und Oberflächen-Reaktionsmechanismen in DETCHEM^{CHANNEL} simuliert.

Aufgrund des hohen Durchflusses bei gleichzeitig laminaren Strömungsverhältnissen, erweist sich das Grenzschichtmodell als geeignet. Zur Vereinfachung wurde lediglich ein konstanter äußerer Durchmesser von 0,9 cm angenommen. In axialer Richtung wurde der Reaktor in drei Abschnitte unterteilt. Auf einen nicht-katalytischen Bereich von 40 cm Länge folgt der 1,3 cm lange Abschnitt, dessen innere Wand mit Platin beschichtet wurde, und der Rest ist wieder ohne katalytische Oberfläche. Für die Temperatur der inneren Wand wird angenommen, dass sie im stationären Fall der Temperatur in der Gasphase entspricht. Die Temperatur der äußeren Wand wird mit der Ofentemperatur gleichgesetzt. In den Reaktor strömt ein Ethan/Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch im Volumen-Verhältnis 1:1:4 bei einem Durchfluss von 0,1 bis 1 slpm ein.

Unterschiede im Reaktionsgeschehen bei verschiedenen Temperaturen lassen sich leicht durch einen Blick auf die Speziesprofile im Inneren des Reaktors erkennen (Abb. 4.6). Bei niedrigen Temperaturen findet keine Reaktion außerhalb des katalytischen Abschnitts statt. Das heißt, Gasphasen-Reaktionen sind in diesem Falle vernachlässigbar. Dies ändert sich nicht bis zu Temperaturen von ca. 700°C.

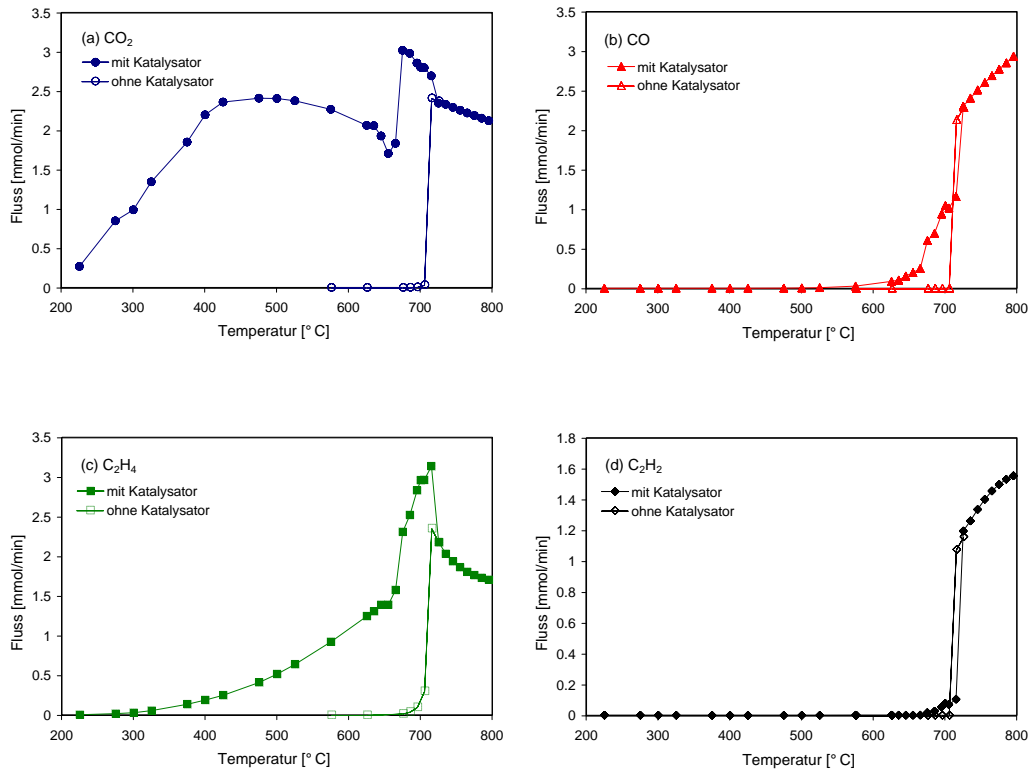


Abbildung 4.7: Vergleich der Stoffmengenflüsse am Reaktorausgang zwischen Simulationen mit und ohne Oberflächenreaktionen in Abhängigkeit von der Wandtemperatur. Einlassbedingungen: $\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:4$, Durchfluss 1 slpm.

Bei Wandtemperaturen in dieser Größenordnung genügt jedoch die Wärmefreisetzung durch die katalytische Reaktion, um weiter stromabwärts Reaktionen in der Gasphase zu initiieren. Dadurch erhöht sich die Ethylen-Produktion. Bei noch höheren Temperaturen finden die Reaktionen in der Gasphase statt, bevor der katalytische Abschnitt erreicht wird. Der Ethylenanteil sinkt sogar wieder, da es bei der Bildung von CO und Acetylen wieder verbraucht wird.

Der Einfluss der Gasphasen-Reaktionen wird deutlich, wenn man die Umsätze in Reaktoren mit katalytischem Abschnitt und ohne solchen vergleicht (Abb. 4.7). Bei Temperaturen bis 710°C findet in der Gasphase keine Zündung statt. Für eine Reaktion wird die katalytische Oberfläche benötigt. Bei niedrigen Temperaturen setzt zuerst die Oxidation des Ethans ein. Dadurch entstehen CO_2 und Wasser als Hauptprodukte. Bis 650°C erhöht sich der Gesamtumsatz allmählich, wobei ein zunehmender Anteil an Ethylen produziert wird. Bei weiter zunehmender Temperatur gibt es einen sprunghaften Anstieg des Gesamtumsatzes, der darauf zurückzuführen ist, dass durch die exotherme Oberflächenreaktion

genügend Wärme freigesetzt wird, um die Gasphasen-Reaktionen zu initiieren. Aufgrund des Wasser-Gas-Gleichgewichtes werden Wasserstoff und CO gebildet. Die Ethylen-Produktion erreicht ihr Maximum bei Temperaturen knapp über 700°C. Danach sind für die Dehydrogenierung ausschließlich die Gasphasenreaktionen verantwortlich. Durch das Abspalten weiterer Wasserstoffatome entsteht Acetylen.

Abb. 4.8 zeigt den Vergleich zwischen den Experimenten von Beretta *et al.* [13] und den Simulationsergebnissen bezüglich des Umsatzes und der Selektivitäten. Abweichungen zwischen ihnen können dadurch auftreten, dass die bei den Experimenten gemessene Temperaturerhöhung an der äußeren Wand durch Wärmefreisetzung nicht explizit in die Simulation einfließt. Diese betrug bei niedrigen Temperaturen bis zu 200 K, sank jedoch auf 30 K bei Ofentemperaturen von 650°C [12]. Statt dessen wurde eine konstante Wandtemperatur angenommen.

Die Umsätze stimmen gut überein. Insbesondere der Anstieg des Ethan-Umsatzes mit einsetzender Gasphasen-Reaktion ist gut wiedergegeben. Auffällig ist jedoch, dass in der Simulation der Sauerstoff bereits bei niedrigen Temperaturen verbraucht wird. Bei Temperaturen ab 670°C werden beide Edukte fast vollständig verbraucht.

In der CO₂-Selektivität stimmen Experiment und Simulation überein. Während bei niedrigen Temperaturen ausschließlich vollständige Oxidation vorliegt, geht ihr Anteil bei 700°C auf 10% zurück. Der Sauerstoff reicht jedoch nur, um ca. 30% des Ethans vollständig zu oxidieren. Bei zunehmendem Ethan-Verbrauch entsteht zuerst Ethylen. Bei Temperaturen bis 650°C scheinen jedoch die berechneten CO- und C₂H₄-Selektivitäten vertauscht zu sein. Es ist anzunehmen, dass bei diesen Temperaturen die Ursache im Oberflächen-Reaktionsmechanismus zu suchen ist. Beim Einsetzen der Gasphasen-Reaktionen stimmen die C₂H₄-Selektivitäten mit dem Experiment überein.

Experiment und Simulation zeigen beide die größten Ethylen-Selektivitäten für diesen Reaktor bei Temperaturen zwischen 650 und 700°C. Dies ist genau der Temperaturbereich, in dem die Interaktionen zwischen Oberflächen- und Gasphasen-Reaktionen eine große Rolle spielen. Damit zeigt auch die Simulation, dass die Wärmefreisetzung an der Oberfläche für die Ethylen-Produktion in der Gasphase entscheidend ist. Für die industrielle Nutzung ergäbe sich der Vorteil, dass auf effiziente Weise Ethylen durch einen autothermen Prozess gewonnen werden kann.

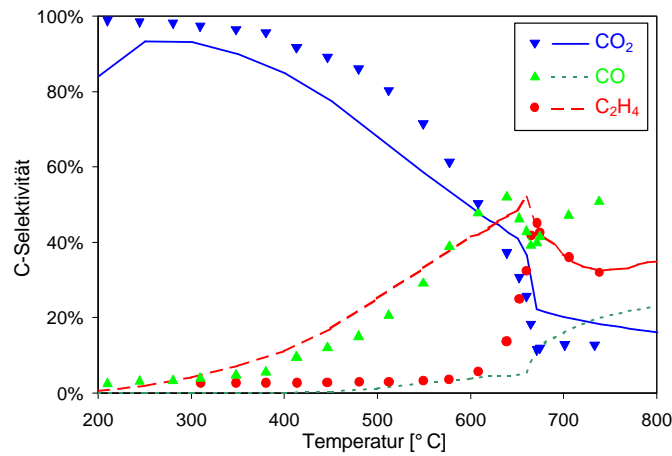
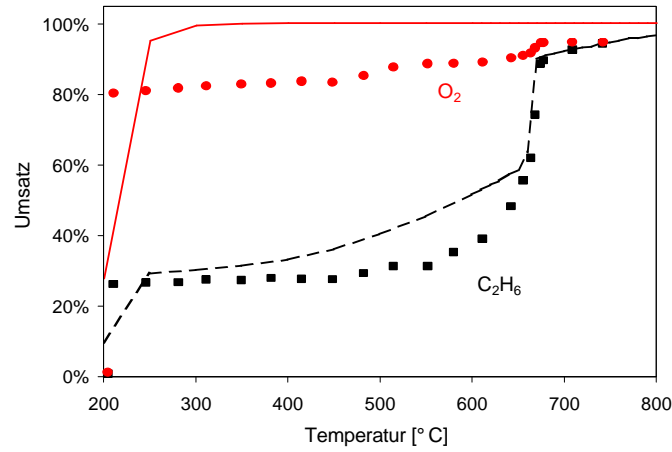


Abbildung 4.8: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten aus Experiment [13] (Symbole) und Simulation (Linien). Einlassbedingungen: $C_2H_6:O_2:N_2=1:1:4$, Durchfluss 0,12 slpm.

Kapitel 5

Methan-Verbrennung in einem Platin-beschichteten Monolithreaktor

5.1 Motivation

Unter katalytischer Verbrennung versteht man die vollständige Oxidation eines Brennstoffes an der Oberfläche eines katalytischen Feststoffes. Während für die Verbrennung in der Gasphase das Vorhandensein einer Flamme charakteristisch ist, ist die katalytische Verbrennung flammenlos und die Reaktion kann bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Der daraus resultierende Vorteil ist eine niedrigere Emission von Stickoxiden (NO_x) [49]. Da die Reaktion ohne die Anwesenheit des Katalysators nicht stattfindet, sind einfachere Sicherheitsanforderungen im Design bezüglich der Entflammbarkeit zu stellen. Diese beiden Vorteile bestimmen die Perspektive für denkbare Anwendungen [79].

Aufgrund der geringen NO_x -Emission gibt es trotz Fortschritten bei herkömmlichen Verbrennungstechnologien großes Interesse für die Anwendung der katalytischen Verbrennung zur Energiefreisetzung in Gasturbinen [28, 43]. Erdgasbetriebene Turbinen mit einer katalytischen Verbrennungsstufe sind in der Entwicklung von Labor- auf Anlagengröße. In Tests wurden bereits NO_x -Emissionen von weniger als 3 ppm erreicht. Die Entwicklung dieser Technologie erfordert sowohl neue Konzepte im Reaktordesign als auch eine Optimierung des Katalysators bezüglich Aktivität und Stabilität. Der Reaktor für die katalytische Verbrennungsstufe sollte sich durch eine hohe Oberfläche bei gleichzeitig geringem Druckabfall auszeichnen. Als geeignet erweisen sich monolithische Reaktoren aus Cordierit, deren wabenförmige Kanäle mit einem Washcoat beschichtet sind, um die Oberfläche zu vergrößern.

Für eine Verbesserung der Effizienz ist ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden chemischen und physikalischen Prozesse unabdingbar. Besonders

die Zündung und das Löschen der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen sind von hohem technischen Interesse. Während der letzten 10 Jahre wurden verschiedene Verbrennungsmodelle entwickelt, die detaillierte mehrstufige heterogene Oberflächen-Reaktionsmechanismen beinhalten [34, 38, 71, 89]. Da sich damit auch Vorhersagen auf nicht experimentell untersuchte Bereiche extrapolieren lassen, können diese Modelle zur numerischen Analyse und zur Optimierung des Reaktordesigns herangezogen werden. Eine solche Modellierung schließt eine Beschreibung der Oberflächenprozesse sowie des Strömungsfeldes ein.

Vor diesem Hintergrund ist der zeitliche Verlauf der Zündung der Methanverbrennung in einem katalytischen Wabenkatalysator Gegenstand der experimentellen und numerischen Untersuchung¹.

5.2 Modell-Validierung

Zur Modell-Validierung von DETCHEM^{MONOLITH} wird das Beispiel der Wasserstoff-unterstützten Verbrennung von Methan in einem Platin beschichteten Wabenkatalysator betrachtet².

Die technische Anwendbarkeit der katalytischen Verbrennung in Gasturbinen hängt unter anderem von der Verfügbarkeit eines geeigneten Zündverfahrens ab. Magere Methan-Sauerstoff-Gemische zünden unter Anwesenheit von Platin oder anderen in der Katalyse verwendeten Edelmetallen erst bei relativ hohen Temperaturen [31, 88]. Da die katalytische Verbrennung von Wasserstoff schon bei Zimmertemperatur einsetzt, kann durch dessen Zugabe die Zündtemperatur herabgesetzt werden.

In einer Veröffentlichung von Deutschmann *et al.* [34] wurde die Wasserstoff-unterstützte katalytische Verbrennung von Methan auf Platin experimentell und numerisch untersucht. Im Laborexperiment kam ein Wabenkatalysator (Durchmesser 5 cm, Länge 5 cm) zum Einsatz. Das Trägermaterial ist Cordierit, auf das ein Aluminium-Washcoat mit darin eingebettetem Platin aufgebracht wurde. Auf einer Querschnittsfläche von einem Quadratzoll sind 200 wabenförmige Kanäle untergebracht (ca. 31 pro Quadratzentimeter), woraus ein Durchmesser von 1,8 mm pro Kanal resultiert. Das Experiment startete damit, dass ein Wasserstoff-Luft-Gemisch katalytisch gezündet wurde. Durch die bei der Verbrennung freigesetzte Wärme heizte sich der Monolith schnell auf. Nachdem ein stationärer Zustand erreicht wurde, wurde die Methanzufuhr allmählich erhöht, bis die Zündung der Methanverbrennung zu beobachten war. Die Temperatur am Auslass wurde mit einem Thermoelement gemessen. Das numerische Modell beschränkte sich auf einen Einzelkanal, dessen Strömungsfeld mit dem Programm FLUENT [42] unter Benutzung des ursprünglichen DETCHEM-Moduls für detaillierte Reaktionsmechanismen simuliert wurde.

¹siehe auch Schwiedernoch *et al.* [84]

²siehe auch Tischer *et al.* [87]

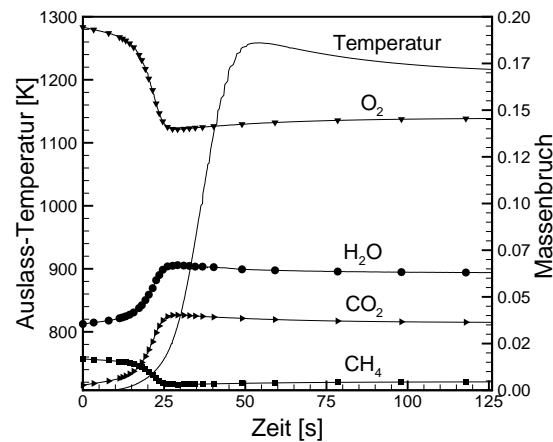


Abbildung 5.1: Verlauf der Temperatur und der Spezies-Zusammensetzung am Monolith-Auslass nach Erhöhung des Methan-Anteils von 2 auf 3 Vol.-% (Wasserstoff 5 Vol.-%)

Für die neue Simulation wurde DETCHEM^{MONOLITH} eingesetzt. Der Reaktionsmechanismus für die Oberflächen-Reaktionen auf Platin umfasst 27 irreversible Elementarreaktionen zwischen 9 Gasphasen- und 10 Oberflächen-Spezies (Anhang B.1). Die chemischen Prozesse in der homogenen Phase wurden durch 344 irreversible Elementarreaktionen mit insgesamt 37 Spezies beschrieben. Dieser Mechanismus geht auf eine Reduktion eines größeren Mechanismus für die Kohlenwasserstoff-Oxidation, bei der sich auf C₁- und C₂-Spezies beschränkt wurde, zurück [6, 60]. Durch Vergleich von Simulationen mit und ohne Berücksichtigung von Gasphasen-Reaktionen, stellte sich heraus, dass diese bei der Betrachtung des Zündprozesses vernachlässigt werden können.

In einer ersten Simulation wurde ein zwei-dimensionales Modell des Monolithen betrachtet. In den kalten Monolithen strömt ein 5%-iges Wasserstoff/Luft-Gemisch mit einer Temperatur von 300 K und einer Geschwindigkeit am Kanaleingang von 0,8 m/s. Die transiente Simulation wurde solange ausgeführt, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte. Als Vergleichsmaßstab zum Experiment diente die Temperatur des Gasgemisches am Ausgang des Monolithen. Die gemessene Temperatur von 680 K ist etwa 100 K geringer als die adiabatische Temperatur, so dass die Berücksichtigung von Wärmeverlusten an den äußeren Wänden durch Konvektion und Strahlung diese Temperaturabsenkung erklärt. Die in die Simulation einfließenden Parameter wurden für alle folgenden Berechnungen so gewählt, dass in diesem Fall Experiment und Simulation in Einklang gebracht wurden.

Ausgehend vom Temperaturfeld des vorgeheizten Monolithen, wurde jeweils schrittweise bei den Einlassbedingungen ein Prozent Luft durch Methan ersetzt.

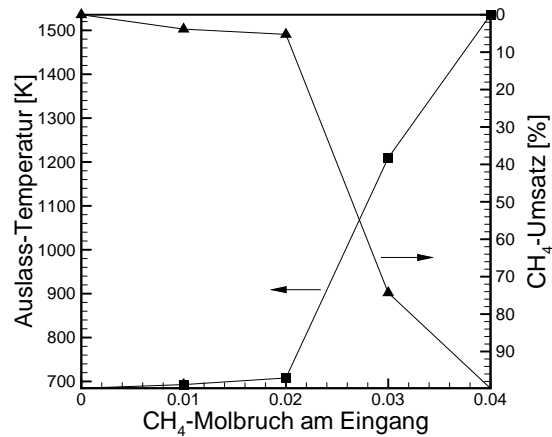


Abbildung 5.2: Austritts-Gastemperatur und Methan-Umsatz in Abhängigkeit vom Methan-Anteil bei Zugabe von 5 Vol.-% Wasserstoff (Geschwindigkeit 0,8 m/s, Temperatur 300 K bei Eintritt in den Monolithen)

Die transiente Simulation gewährt Einblicke in den Zeitverlauf der Monolith-Temperatur sowie der Temperatur und Umsätze des durchströmenden Gasgemisches. Abb. 5.1 zeigt den Verlauf der Temperatur und der Zusammensetzung, nachdem der Methan-Anteil von 2 auf 3 Vol.-% erhöht wurde. Das Einsetzen der Verbrennung von Methan zu Wasser und Kohlendioxid erhöht die Monolith-Temperatur. Aufgrund der thermische Trägheit des Festkörpers dauert es in diesem Falle 25 s, bis die Zündung erfolgt ist, was sich in einem rasanten Anstieg der Gastemperatur am Auslass bemerkbar macht.

Die sich im stationären Zustand einstellenden Auslass-Temperaturen und Methan-Umsätze sind in Abb. 5.2 in Abhängigkeit vom Methan-Anteil dargesellt. In Übereinstimmung mit dem Experiment [34] ist bei einem Anteil von bis zu 2 Vol.-% Methan kaum ein Umsatz zu beobachten. Die Simulation sagte eine Zündung des 3%-igen Gemisches voraus, während im Experiment diese erst bei 3,7 Vol.-% einsetzte. Verglichen mit den systematischen Fehlern, die aus der Unkenntnis der genauen Materialeigenschaften und aller Reaktionsparameter herrühren, ist diese Abweichung zu vertreten.

Über die im Experiment beobachteten Messdaten hinaus bietet die detaillierte Simulation Einblick in die zeitliche Entwicklung der Temperatur- und Spezies-Profile im Monolithen und den Einzelkanälen. Abb. 5.3 zeigt eine Momentaufnahme des Temperaturfeldes des monolithischen Festkörpers und der Methankonzentration in drei ausgewählten Einzelkanälen, 15 Sekunden nachdem der Methan-Anteil von 2 auf 3 Vol.-% erhöht wurde. Deutlich erkennbar sind die heiße Zone an der Einlassseite des Monolithen, in der der Wasserstoff exotherm verbrannt wird, und die nach außen hin abfallende Temperatur. Da sich die Temperatur-

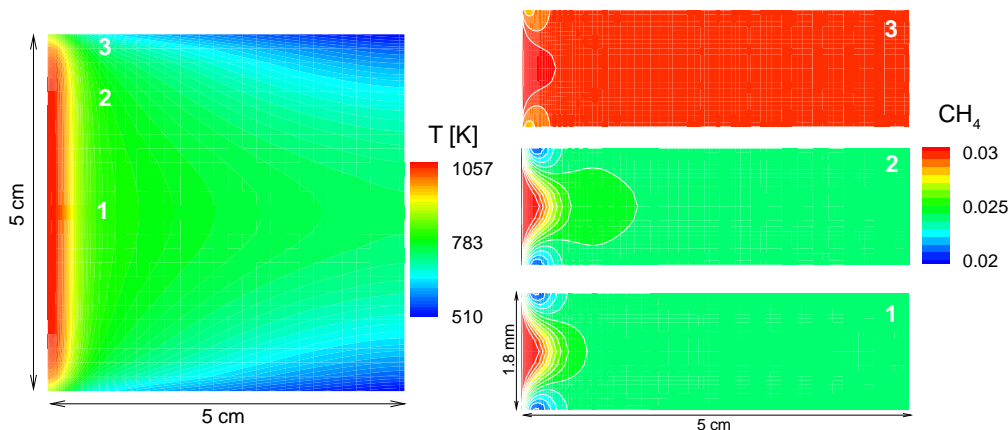


Abbildung 5.3: Temperatur-Profil des Monolithen (links) und Verteilung der Methan-Molenbrüche in 3 ausgewählten Einzelkanälen (rechts). Momentaufnahme 15 Sekunden nach dem Erhöhen der Methanzufuhr auf 3 Vol.-%. (Die Darstellung der Einzelkanäle ist nicht maßstabstreu.)

Profile der beiden inneren Kanäle nicht stark voneinander unterscheiden, ähneln sich auch die jeweiligen Methan-Profile der Einzelkanäle. Der Umsatz erfolgt in Kanal (2) nur geringfügig langsamer als in Kanal (1). Im Gegensatz dazu findet kaum ein Umsatz in dem der Oberfläche nahegelegenen Kanal (3) statt.

Bei Verwendung komplexerer geometrischer Strukturen für den Monolithen in der 3D-Version von DETCHEM^{MONOLITH} können die Einzelprofile noch stärker voneinander abweichen. Die Anzahl der zu simulierenden Kanäle wächst entsprechend. In Abb. 5.4 ist das Temperatur-Profil eines monolithischen Reaktors mit elliptischem Querschnitt dargestellt. Die Berechnung startete mit einem auf 1000 K aufgeheizten Monolithen. Ein mageres Gemisch aus Luft und 3,5 Vol.-% Methan durchströmt den Monolithen mit einer Einlasstemperatur von 300 K und einer Geschwindigkeit von 0,8 m/s. Die Abbildung zeigt die Temperaturverteilung nach 5 Sekunden. Noch keinen stationären Zustand erreicht habend, sind jene Gebiete gut erkennbar, in denen sich der Monolith durch das einströmende Gas und äußere Wärmeverluste abkühlt bzw. durch die exotherme Reaktion aufheizt.

5.3 Experimentelle Untersuchung der Zündung³

Der bei den Experimenten verwendete Reaktor ist schematisch in Abb. 5.5 dargestellt. Er besteht aus einem 25 cm langem Quarzrohr mit einem Innendurchmes-

³Die Experimente wurden von R. Schwiedernoch durchgeführt.

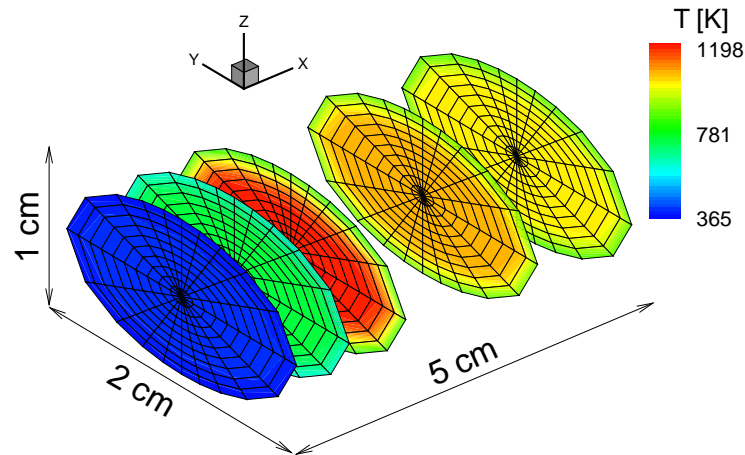


Abbildung 5.4: Dreidimensionales Temperatur-Profil eines Monolithen mit elliptischem Querschnitt. Der auf 1000 K aufgeheizte Monolith wurde 5 s von einem 3,5 %-igen Methan/Luft-Gemisch mit einer Temperatur von 300 K und einer Geschwindigkeit von 0,8 m/s durchströmt.

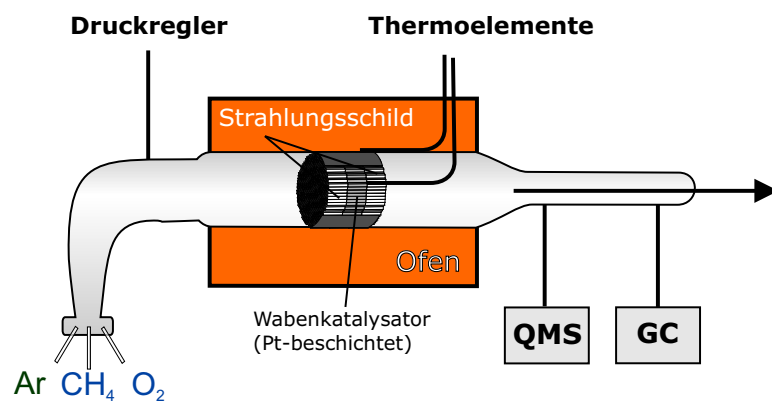


Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau des Experimentes zur katalytischen Verbrennung von Methan

ser von 2,6 cm. Die drei darin eingebetteten Cordierit-Monolithen haben einen Durchmesser von 24 mm und eine Länge von jeweils 10 mm. Jeder Monolith umfasst ca. 230 Kanäle mit je 1 mm^2 großem quadratischem Querschnitt. Die beiden äußeren Monolithen sind unbeschichtet und dienen als Strahlungsschild.

Der katalytisch aktive Monolith in der Mitte ist mit einem Washcoat, der aus γ -Aluminiumoxid und zu einem Masseanteil von 3% aus Platin besteht, beschichtet. Zur Vermeidung eines Bypasses des strömenden Gases ist um den Monolithen eine ca. 1 mm dicke Isolierschicht angebracht. Um weitere Wärmeverluste zu reduzieren, ist das gesamte Quarzrohr von einem keramischen Isoliermaterial umgeben. Zur Regulierung der Reaktortemperatur befindet sich die Apparatur in einem Ofen. Alternativ kann der Reaktor auch autotherm betrieben werden.

Die Temperatur wurde an zwei Stellen mit Nickel/Chrom/Silizium-Nickel-/Silizium (NiCroSil-NiSil) Thermoelementen gemessen. Ein Thermoelement zur Messung der Gasphasen-Temperatur befindet sich direkt am Auslass des katalytischen Monolithen. Um katalytische Reaktionen desselben mit dem Gas zu vermeiden, wurde es in einer dünnen Quarzummantelung platziert. Das zweite Thermoelement diente zur Bestimmung der Wandtemperatur an der Außenwand der Quarzrohre in Höhe des katalytischen Monolithen.

Der Reaktor wurde unter atmosphärischen Bedingungen betrieben. Argon und Sauerstoff strömten mit gleichbleibenden Volumengeschwindigkeiten von 5,43 bzw. 1,36 Standardlitern pro Minute (slpm) in den Reaktor. Daraus ergibt sich eine Geschwindigkeit von ca. 0,25 m/s im Quarzrohr bzw. 0,42 m/s am Eingang der Monolithkanäle. Bei Erwärmung im Monolithen nimmt die Geschwindigkeit weiter zu, so dass von Aufenthaltszeiten in der Größenordnung von 10–20 ms ausgegangen werden kann.

Dem Gasfluss wurden zwischen 1 und 4 Vol.-% Methan beigemischt. Die Zusammensetzung der Gasprodukte wurde mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers analysiert.

5.4 Numerisches Modell

Der experimentelle Aufbau und die Versuchsbedingungen entsprechen genau den Voraussetzungen zur Anwendung des Modells für DETCHEM^{MONOLITH}. Die Strömung in den Kanälen ist laminar und einer Aufenthaltszeit in der Größenordnung von 10 ms steht eine Zeitskala von Sekunden für den Zündprozess gegenüber.

Als vereinfachende Annahme bei der Anwendung von DETCHEM^{CHANNEL} wird für die Einzelkanäle ein runder Querschnitt vorausgesetzt. Trotz Verwendung eines quadratischen Grundprofils führt diese Annahme nicht zu großen Abweichungen, da sich der Washcoat in der Regel verstärkt in den Ecken ablagert und er somit den Querschnitt abrundet. Damit der Durchfluss korrekt im Modell abgebildet wird, wird ein Kanaldurchmesser von 1,13 mm zu Grunde gelegt, so dass die Querschnittsfläche 1 mm^2 beträgt.

Tabelle 5.1: Stoffparameter für die numerische Simulation des katalytischen Monolithen einschließlich der Isolation

Stoffparameter	Katalytischer Monolith	Isolation
axiale Wärmeleitfähigkeit λ_{ax}	2,5 W/(m K)	1,36 W/(m K)
radiale Wärmeleitfähigkeit λ_{rad}	1,5 W/(m K)	1,36 W/(m K)
Dichte ρ	2100 kg/m ³	2202 kg/m ³
Wärmekapazität c_p	850 J/(kg K)	730 J/(kg K)

Für die Simulation des transienten Verhaltens des Monolithen wurde auf Grund der vorhandenen Symmetrie das zwei-dimensionale Modell gewählt. Die dazu verwendeten Stoffparameter sind in Tabelle 5.1 gegeben. Als in das thermische Modell einfließende repräsentative Kanäle wurden drei feste Positionen ausgewählt. Detaillierte Berechnungen wurden ausgeführt für je einen Kanal, der die mittleren Zellen, die Randzellen bzw. die Zellen bei einem Radius von 60% des Monolithradiuses repräsentiert. Die Wärmequellterme wurden mit den aus diesen Simulationen ermittelten Termen durch lineare Interpolation entsprechend der radialen Position im Monolithen berechnet.

Die chemischen Prozesse auf der Platin-Oberfläche wurden durch 27 irreversible Reaktionen zwischen 9 Gasphasen- und 11 Oberflächen-Spezies modelliert (siehe Anhang B.1, [31]). Die Vergrößerung der aktiven Oberfläche durch den Washcoat wird durch die Verwendung eines Faktors, der das Verhältnis zwischen katalytisch aktiver und geometrischer Oberfläche beschreibt, berücksichtigt. Aus dem Vergleich zwischen stationärem Experiment und zugehöriger Simulation ergab sich ein Verhältnis von 20. Um den potenziellen Einfluss von Gasphasen-Reaktionen abschätzen zu können, wurden weitere Simulationen des stationären Zustands unter Berücksichtigung von 14 zusätzlichen Gasphasen-Spezies mit 168 Gasphasen-Reaktionen [6] durchgeführt. Jedoch fand sich kein signifikanter Einfluss auf das Umsatzverhalten für Temperaturen unter 1200 K. Aus Rechenzeitgründen wurde daher für alle weiteren Simulationen auf die Verwendung von Gasphasen-Reaktionen verzichtet.

5.5 Ergebnisse

Gemessene Zünd- und Gastemperaturen

Um die Zündtemperatur der katalytischen Verbrennungsreaktion zu bestimmen, wird das mit Argon verdünnte Methan/Sauerstoff-Gemisch unter atmosphärischen Bedingungen durch den Wabenkatalysator geleitet. Am Einlass hat das Gas Zimmertemperatur, der Monolith jedoch wird durch den Ofen langsam aufgeheizt (5 K/min). Bei Einsetzen der Zündung wird der Ofen abgeschaltet. Dies

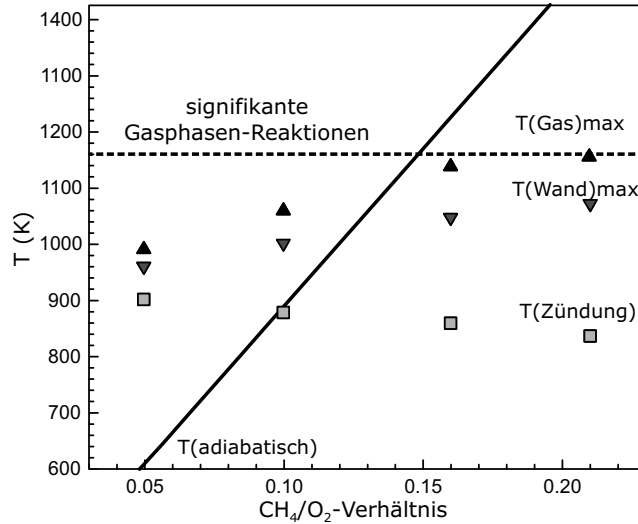


Abbildung 5.6: gemessene Temperaturen in Abhängigkeit vom Methan/Sauerstoff-Verhältnis. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Verlauf der berechneten adiabatischen Reaktionstemperatur, Quadrate die Zündtemperatur, nach oben gerichtete Dreiecke die maximale Gastemperatur sowie nach unten gerichtete Dreiecke die maximale Wandtemperatur.

ist erkennbar durch einen schnellen Anstieg der Gastemperatur am Ausgang aufgrund der einsetzenden exothermen Reaktion. Nach ungefähr zwei Minuten stellt sich ein stationärer Zustand ein, bei dem die Wärmeproduktion und die Wärmeverluste im Gleichgewicht sind.

Abb. 5.6 zeigt die gemessenen Zündtemperaturen, die maximalen Temperaturen der Gasphase und der Reaktorwand sowie die theoretische adiabatische Gasphasen-Temperatur. In quantitativer Übereinstimmung mit Experimenten und Simulationen einer Staupunktströmung [31, 34] fällt die Zündtemperatur mit zunehmendem Methan/Sauerstoff-Verhältnis. Dies ist wie folgt zu erklären: Die Oberfläche vor der Zündung ist fast vollständig durch Sauerstoff bedeckt, da Sauerstoff eine höhere Adsorptionswahrscheinlichkeit als Methan aufweist. Mit zunehmender Oberflächentemperatur wird der Sauerstoff verstärkt wieder desorbiert. Dadurch verschiebt sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht zu kleineren Sauerstoffbedeckungen. An den frei gewordenen Adsorptionsplätzen kann sich Methan anheften. Nach Abstraktion eines H-Atoms setzt eine schnelle Reaktionskette mit dem benachbart adsorbierten Sauerstoff ein, die zu den Spezies CO(Pt) und OH(Pt) führt. Daraus wiederum entstehen CO₂ und H₂O, die von der Oberfläche desorbieren und neue Adsorptionsplätze freimachen.

Für Methan/Sauerstoff-Verhältnisse kleiner als 0,1 erlischt die Reaktion, falls keine weitere Wärme zugeführt wird. In diesem Fall liegt die adiabatische Reaktionstemperatur unterhalb der Zündtemperatur.

Aus der Differenz der gemessenen Gas- und Wandtemperatur wurde ein effektiver Wärmeübergangskoeffizient von $40 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ abgeschätzt. Dieser Koeffizient floss in die nachfolgenden instationären Simulationen ein.

Simulation des stationären Zustands

Der Übergang des gezündeten Monolithen in einen stationären Zustand wurde mit `DETCHEMMONOLITH` simuliert. Als Anfangstemperatur des Monolithen wurde 1050 K gewählt, um sicher zu stellen, dass die Reaktion in jedem Fall gezündet hat. Die Einströmungsbedingungen (Spezieszusammensetzung, Gastemperatur, Geschwindigkeit) wurden analog zu den Experimenten gewählt. Um sicherzustellen, dass sich der in den Experimenten beobachtete stationäre Zustand einstellen kann, wurde eine Simulationszeit von 300 Sekunden gewählt.

Abb. 5.7a zeigt einen Vergleich des Methan- und des Sauerstoffumsatzes sowie der CO_2 -Selektivität zwischen Experiment und Simulation. Wie im Experiment beobachtet, nimmt der Umsatz bei einem Methan/Sauerstoff-Verhältnis von 0,1 kontinuierlich ab, d. h. die Reaktion verlöscht. Nach 300 Sekunden hat sich noch kein stationärer Zustand eingestellt. Für die größeren Methan/Sauerstoff-Verhältnisse stimmen Experiment und Simulation gut überein.

Die gemessene und berechnete Zusammensetzung des Abgases ist in Abb. 5.7b verglichen. Die geringen Abweichungen im Wasser- und CO_2 -Anteil können durch einen möglichen Bypass im Experiment verursacht sein, da ansonsten mit einem fast vollständigen Umsatz zu rechnen ist. Ohne Berücksichtigung von Gasphasen-Reaktionen kann kein CO in der Simulation entstehen. Für ein Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 0,21 ist das Auftreten von Gasphasen-Reaktionen jedoch wahrscheinlich, deren Zündung im Experiment durch ein Klicken beobachtet wurde. Der gemessene Anteil von CO betrug jedoch nicht mehr als 0,35%. Bei Betrachtung eines noch größeren Methananteils sind Gasphasen-Reaktionen nicht mehr vernachlässigbar, da genug Energie freigesetzt wird, um die Zündtemperatur für die Gasphase zu überschreiten.

Simulation der Zündung

Ausgangspunkt der Simulation ist der kalte Monolith (500 K). Der Einfluss des Ofens wurde durch eine kontinuierliche Erhöhung der Randtemperatur (5 K/min) modelliert. In den Monolithen strömt bei einer Temperatur von 300 K das Gasgemisch mit einem Methan/Sauerstoff-Verhältnis von 0,16. Durch den Start der Simulation bei einer niedrigen Temperatur kann sich ein Temperaturprofil innerhalb des Monolithen ausbilden, bevor die Zündung einsetzt. Das eintretende Gas kühlt den sich aufheizenden Monolithen. Dieser Vorgang entspräche

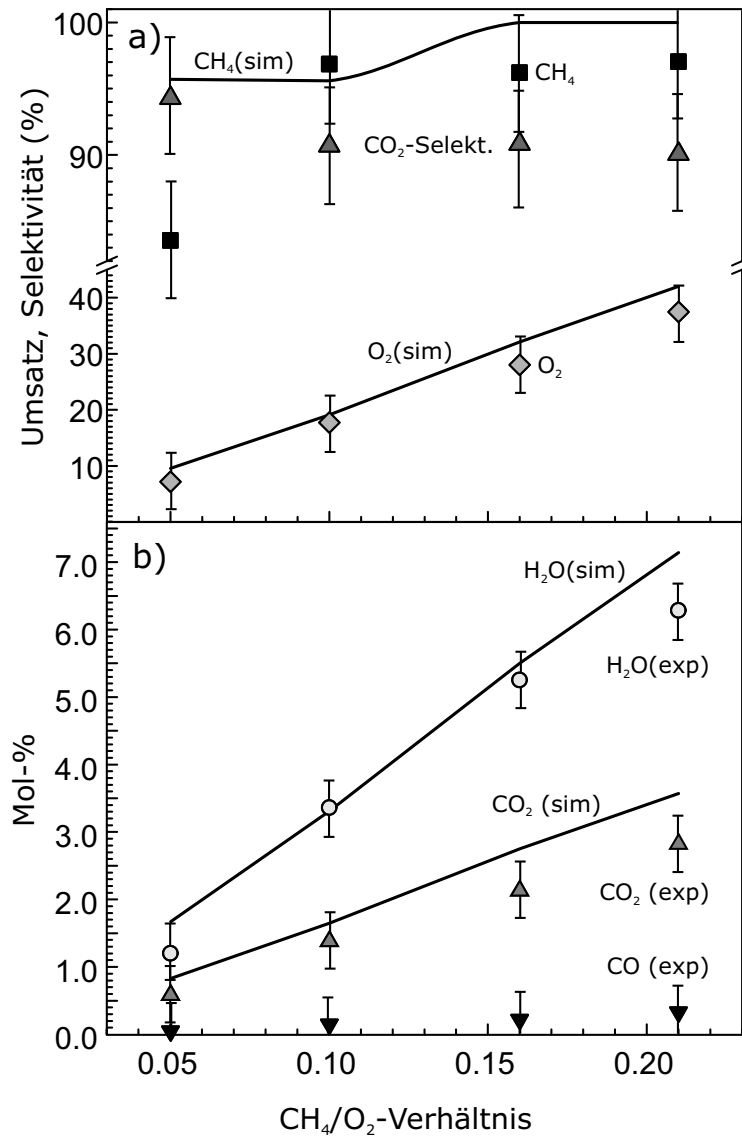


Abbildung 5.7: Stationärer Zustand nach der Zündung. Symbole: Experiment, Linien: Simulation. (a) Umsätze und CO_2 -Selektivitäten in Abhängigkeit des Methan/Sauerstoff-Verhältnisses. (b) Molare Anteile von H_2O , CO_2 und CO im Abgas.

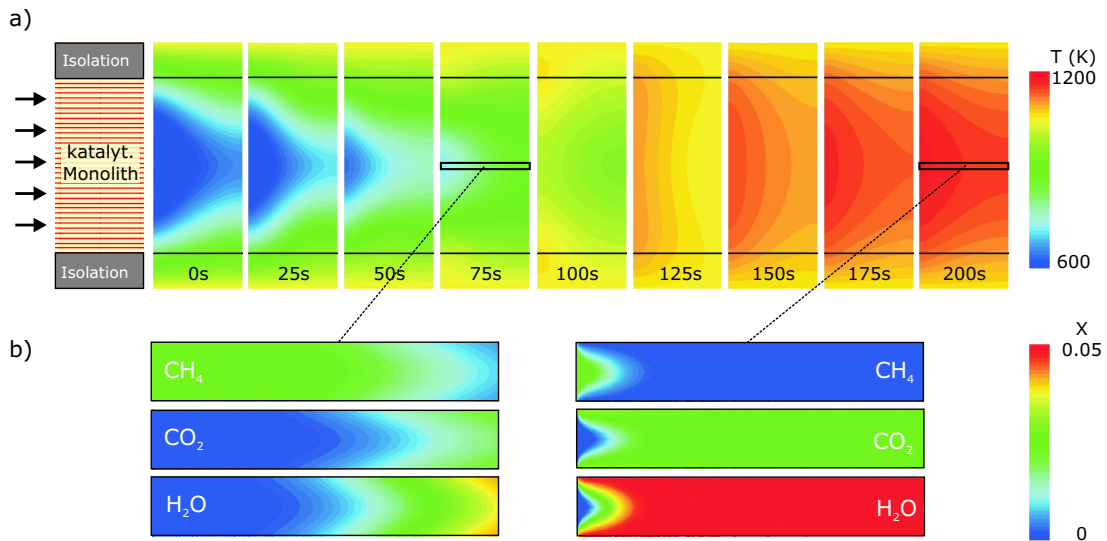


Abbildung 5.8: Instationäre Simulation der Zündung der Verbrennung im Monolithen. Eingangsbedingungen: 17,14% O₂, 2,75% CH₄, 80,11% Ar, 298 K. (a) Temperaturprofil des Monolithen vom Beginn der Zündung (0 s) bis zum Zeitpunkt 200 s. (b) CH₄, CO₂ und H₂O Molenbrüche im zentralen Kanal zu den Zeitpunkten 75 s und 200 s.

ca. einer Stunde Realzeit.

Der Ablauf der dann einsetzenden Zündung ist in Abb. 5.8 illustriert. Zuerst sind die heißesten Gebiete im hinteren Teil der äußeren Kanäle. Hier setzt als erstes die Reaktion ein. Dadurch wird Wärme freigesetzt und der Monolith heizt sich schnell (innerhalb von ca. 75 s) von außen nach innen und von hinten nach vorn auf. Entsprechend bewegt sich die Reaktionszone in Richtung des Eingangs. Nach 200 Sekunden wird ein stationärer Zustand erreicht, bei dem die Wärmefreisetzung innerhalb des ersten Millimeters der Kanäle stattfindet. Die Verbrennung ist dann vollständig.

Vergleich zwischen Experiment und instationärer Simulation

Der Vergleich der gemittelten Temperatur und der Gaszusammensetzung am Ausgang des Monolithen ist in Abb. 5.9 dargestellt. Der Verlauf der Gastemperatur ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 5.9a). Die im Experiment gemessene höhere Zündtemperatur (ca. 90 K) lässt sich durch den Einfluss des Ofens auf das Thermoelement erklären. Das austretende Gas ist vor der Zündung kälter als der Monolith und der Ofen. Durch Strahlung wird ein Teil dieser Wärme auch vom Thermoelement aufgenommen, wodurch das Messergebnis beeinflusst wird.

Nicht irritieren sollte das Divergieren der beiden Graphen nach der Zündung.

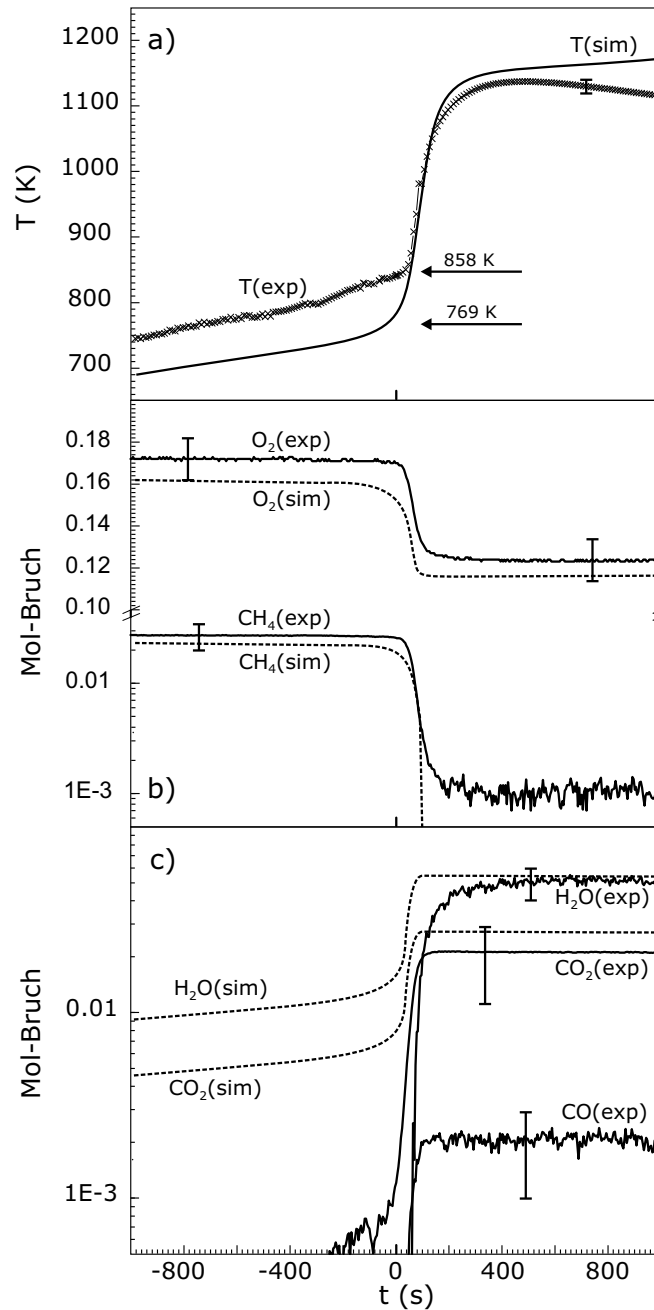


Abbildung 5.9: Vergleich der transienten Messergebnisse mit der Simulation für ein Methan/Sauerstoff-Verhältnis von 0,16. (a) Temperatur am Monolithausgang. (b) Sauerstoff- und Methan-Umsätze. (c) H_2O -, CO_2 - und CO -Massenbrüche.

Im Experiment wurde der Ofen nach der Zündung abgeschaltet, während die Simulation weiterhin von einer kontinuierlichen Aufheizung ausging.

Abb. 5.9b zeigt den zeitlichen Verlauf der Edukte im Abgas. Wesentlich dabei ist der gute synchrone Verlauf der Graphen bei der Zündung. Der geringe Anteil an Rest-Methan nach der Zündung ist wahrscheinlich durch einen kleinen Bypass bedingt. Da für die Simulation lediglich drei Kanäle verwendet wurden, ist der Einfluss des äußeren Kanals leicht überschätzt. Dadurch werden bereits vor der Zündung geringe Mengen CO_2 und Wasser vorausgesagt (Abb. 5.9c), wodurch die simulierten Eduktmengen nach unten abweichen.

Das Auftreten von Spuren von CO im Experiment kann zwei Ursachen haben. Einerseits kann CO durch Gasphasen-Reaktionen produziert worden sein, die in der Simulation unberücksichtigt blieben. Andererseits kann es auch ein Messproblem bei der Messung mit dem Quadrupol-Massenspektrometer sein. Bei einer Ionisierungsenergie von etwa 40 eV ist es wahrscheinlich, dass Bindungen vom CO_2 aufgespalten werden und somit als Fragment CO detektiert wird.

Zusammenfassung

Diese Studie der katalytischen Verbrennung von Methan in einem mit Platin beschichteten Wabenkatalysator demonstriert die Anwendbarkeit des numerischen Modells von DETCHEM^{MONOLITH} für die Simulation des Zündprozesses. Die Simulation stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. In dem untersuchten Fall ist es hinreichend nur die Oberflächenreaktionen zu betrachten. Für Methan/Sauerstoff-Verhältnisse größer als 0,21 werden jedoch Gasphasen-Reaktionen signifikant. In diesem Fall ist das Verhalten ohne Hinzunahme von Gasphasen-Reaktion nicht vollständig erklärbar.

Die zweidimensionale Simulation des Gesamtmonolithen gewährt detaillierte Einblicke in die physikalischen und chemischen Prozesse während der Zündung. Im gegebenen Fall zündet die Verbrennung zuerst im hinteren Teil der äußeren Kanäle, während der Rest des Monolithen noch durch das einströmende Gas gekühlt wird. Die exotherme Reaktion erwärmt den gesamten Monolithen innerhalb der nächsten 2 Minuten, bis die Reaktionsfront den vorderen Teil des Monolithen erreicht hat.

Kapitel 6

Partialoxidation von Methan in einem Rhodium-beschichteten Monolithreaktor

Betrachtet wird die Zündung der partiellen Oxidation von Methan zu Synthesegas (H_2 und CO) in einem Monolithreaktor mit einer Rhodium/Aluminiumoxid-Beschichtung im Experiment und in der Simulation¹.

6.1 Motivation

In den letzten Jahren stieg das Interesse an Methoden zur Partialoxidation von Methan, welches den Hauptbestandteil von Erdgas darstellt [53, 21, 51, 70, 32, 15, 89]. Das Interesse wird motiviert durch eine große Nachfrage nach kompakten und effizienten Reaktoren zur Umwandlung von Erdgas in flüssige Rohstoffe und Wasserstoff. Obschon eine große Vielfalt von Verfahren zur direkten Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe aus Methan untersucht wurden [7, 23, 4, 92, 68], wurde noch kein wirtschaftlich effizienter Prozess gefunden, der ohne den Zwischenschritt über das Synthesegas (H_2 und CO) auskommt. Das übliche Verfahren zur Produktion von Synthesegas ist die Dampfreformierung (*steam reforming*) von Methan und Wasserdampf. Die dazu benötigten großtechnischen Anlagen sind extrem energieaufwändig, so dass ca. 60% der Gesamtkosten zur Herstellung höherwertiger Kohlenwasserstoffe bei diesem Schritt anfallen.

Die katalytische Partialoxidation (CPO) von Methan auf Edelmetall-Oberflächen, insbesondere Rhodium, eröffnet einen viel versprechenden neuen Weg zur Syntesegasproduktion [54]. Die dabei ablaufende Brutto-Reaktion lautet:



¹siehe auch Schwiedernoch *et. al.* [85]

Das heißt, sie ist leicht exotherm – in Konkurrenz dazu steht die stark exotherme vollständige Oxidation von Methan:



Die nachfolgende Untersuchung soll klären, ob die Syntesegasproduktion in einem katalytischen Reaktor direkt der ersten Reaktionsgleichung folgend abläuft, oder ob vorrangig über die vollständige Oxidation Wärme für die anschließende Dampfreformierung bereitgestellt wird. Vorangegangene Studien zeigten Indizien einer Kombination aus beiden Reaktionswegen [35].

Ein Vorteil der Syntesegasherstellung durch Partialoxidation besteht in dem resultierenden Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Verhältnis von 2:1. Dies ist das gewünschte Verhältnis, das für die Methanol-Produktion für die Herstellung von Flüssigbrennstoffen mittels des Fischer-Tropsch-Verfahrens benötigt wird. Die Bereitstellung von Wasserstoff für Brennstoffzellen, insbesondere für in Zukunft mögliche Anwendung in Fahrzeugantrieben, stellt eine weitere Motivation zur Entwicklung effizienterer Technologien zur Syntesegasproduktion dar. Auch in konventionellen Fahrzeugmotoren könnte Syntesegas eingesetzt werden, um durch dessen Zugabe die Emissionen während der Kaltstartphase durch schnelleres Aufheizen des Abgaskatalysators zu senken.

Bei den genannten Anwendungen ist ein Verständnis des Reaktorverhaltens unter instationären Bedingungen erforderlich. Erst dadurch können Aspekte im Zusammenhang mit dem *Scale-up* vom Labor- zum Anlagenmaßstab, der Reaktorsicherheit oder der Prozessoptimierung ganzheitlich betrachtet werden. Daher gibt es ein großes Interesse für die Anwendung zuverlässiger Modelle und Algorithmen zur numerischen Simulation des instationären Verhaltens katalytischer Monolithe.

Gegenstand der Untersuchung sind Laborexperimente und zugehörige numerische Simulationen der Zündung der katalytischen Partialoxidation von Methan auf einem Rhodium-Katalysator.

6.2 Experimenteller Aufbau²

Der zur experimentellen Untersuchung der Zündung der Partialoxidation von Methan eingesetzte Monolithreaktor ist schematisch in Abb. 6.1 dargestellt. Der Reaktor besteht aus einem 25 cm langen Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm. In der Mitte befindet sich ein 5 mm langer Aluminiumoxid-Monolith mit 24 dreieckigen Kanälen von je 0,43 mm² Querschnitt. Der Monolith wurde mit Rhodium (Beladung ungefähr drei Masseprozent) beschichtet.

Je ein formgleicher unbeladener Monolith wurden vor und hinter dem katalytischen Monolithen als Strahlungsschild platziert. Eine ca. 1 mm dicke Ummantelung aus keramischer Wolle dient zur Vermeidung eines Bypasses für den

²Die Experimente wurden von R. Schwiedernoch durchgeführt.

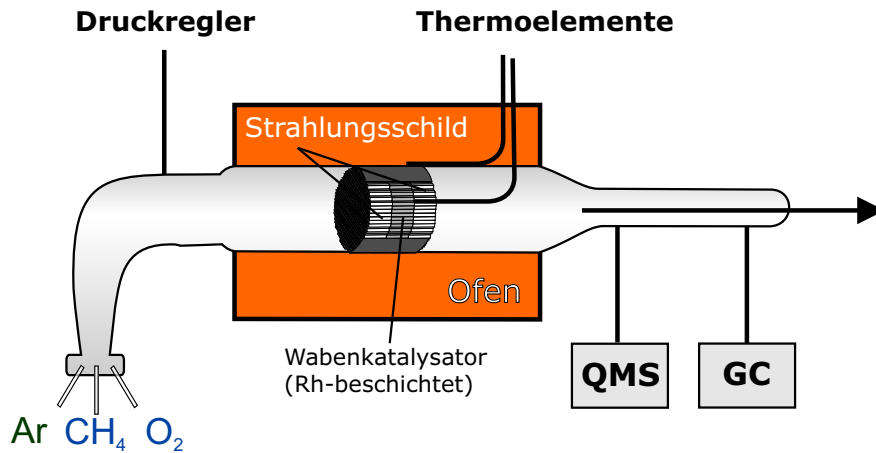


Abbildung 6.1: Skizze des experimentellen Aufbaus

Gasstrom. Der Reaktortemperatur kann durch einen Ofen gesteuert werden. Die Gastemperatur am Auslass des katalytischen Monolithen wurde mittels eines Nickel/Chrom/Silizium-Nickel/Silizium-Thermoelementes (Typ N) gemessen. Zum Schutz vor katalytischen Reaktionen befand sich das Thermoelement in einer dünnen Quarz-Ummantelung. Ein zweites Thermoelement wurde zur Messung der Temperatur an der äußeren Glaswand eingesetzt. Eine keramische Isolation des gesamten Quarzrohrs reduzierte Wärmeverluste des gesamten Reaktors.

Der Reaktor wurde unter atmosphärischen Bedingungen betrieben. Das Gasgemisch bestand zu 80% aus Argon als Verdünnungsmedium. Methan und Sauerstoff wurden im Stoffmengenverhältnis von 1,7 beigemischt. Das Gas strömte mit 300 K und einer Volumengeschwindigkeit von 1,7 Standardlitern pro Minute (slpm) in den auf 700 K vorgeheizten Monolithen ein. Dies entspricht einer Eintrittsgeschwindigkeit von ca. 1 m/s und einer Kontaktzeit von weniger als 20 ms.

Die Zusammensetzung des Produktgases wurde mittels Gaschromatographie (GC) und Quadrupol-Massenspektroskopie (QMS) analysiert. Letzteres wird insbesondere für instationäre Messungen wie bei dem Zündexperiment benötigt.

Die Zündtemperatur wurde durch langsames Aufheizen mit Hilfe des Ofens erreicht. Dazu wurde die Temperatur kontinuierlich um 5 K pro Minute erhöht. Nach Einsetzen der Zündung wurde der Ofen abgeschaltet.

6.3 Numerisches Modell

Die numerische Simulation erfolgte in Analogie zum vorangegangenen Kapitel mit Hilfe des Programms DETCHEM^{MONOLITH}.

Ein detaillierter Oberflächen-Reaktionsmechanismus für die Oxidation von

Tabelle 6.1: Bei der numerischen Simulation verwendete Materialkoeffizienten des katalytischen Monolithen und der Isolation

Materialparameter	katalytischer Monolith	Isolation
Wärmeleitfähigkeit, axial λ_{ax} [W/(m K)]	20	1,36
Wärmeleitfähigkeit, radial λ_{rad} [W/(m K)]	12,6	1,36
Dichte ρ [kg/m ³]	2214	2205
Wärmekapazität c_p [J/(kg K)]	850	730

Methan auf Rhodium wurde herangezogen (siehe Anhang B.2). Dieser Mechanismus basiert auf vorangegangenen kinetischen Untersuchungen mittels Experimenten unter stationären Bedingungen [35]. Er umfasst 38 Reaktionen, an denen 6 Gasphasen- und 11 Oberflächenspezies beteiligt sind. Im stationären Zustand nach der Zündung ist die Gesamtbedeckung der Oberfläche sehr gering. Deshalb wurden für die in diesem Fall relevanten Abhängigkeiten der Reaktionskoeffizienten von der Oberflächenbedeckung vernachlässigt. Im Gegensatz dazu ist vor der Zündung die Oberfläche fast vollständig bedeckt, so dass dem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht eine große Rolle zukommt. Spektroskopische Messungen mit Hilfe der Summenfrequenz-Methode (SFG) zeigten, dass die Aktivierungsenergien der Desorptionsreaktionen von CO und Sauerstoff bedeckungsabhängig sind [77]. Diese Abhängigkeiten flossen in die Simulation ein. Da der Mechanismus auch intermediäre Spezies und deren Reaktionen berücksichtigt, sind Reaktionen wie die Reformierung von Wasser und CO₂ automatisch enthalten.

In ausgewählten Vergleichssimulationen wurde auch ein detaillierter Gasphasen-Reaktionsmechanismus hinzugezogen [6]. Jedoch zeigte sich, dass diese Reaktionen im untersuchten Temperaturbereich nicht signifikant sind.

Für die zwidimensionale Simulation des Monolithen wurden 5 repräsentative Einzelkanäle ausgewählt. Diese befanden sich äquidistant über den Radius des Monolithen verteilt. Um das zylindrische Kanalmodell verwenden zu können, wurde statt des dreieckigen Querschnitts der Kanäle ein flächengleicher Kreis angenommen. Die Materialparameter für den Monolithen und die Isolationsschicht sind in Tab. 6.1 angegeben [69].

Der Einfluss des Ofens wurde simuliert, indem die Randtemperatur kontinuierlich mit einer Rate von 5 K/min erhöht wurde.

6.4 Ergebnisse

Temperatur- und Speziesprofile

Der anfangs kalte Monolith wurde langsam (5 K/min) durch den Ofen aufgeheizt, wobei das kältere Methan/Sauerstoff/Argon-Gemisch den Monolithen durchströmt. Bei niedrigen Temperaturen findet kein Umsatz statt. Erst bei Tempe-

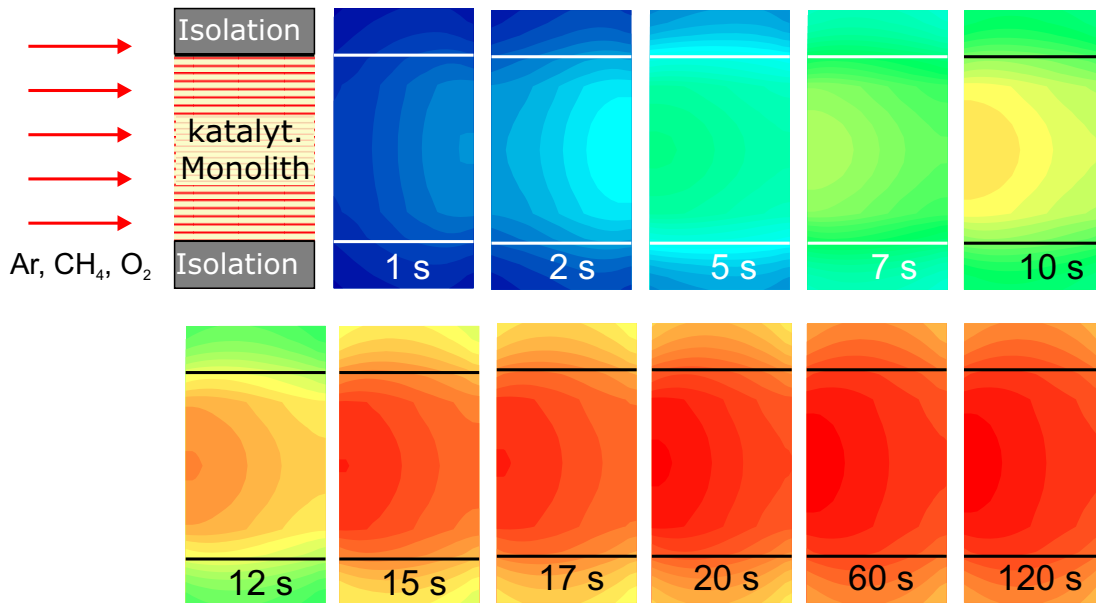


Abbildung 6.2: Numerisch berechnete Temperaturverteilung im Festkörper während der Zündung. Der Zündzeitpunkt sei $t=0$ s. Die Temperaturskala erstreckt sich von 675 (blau) bis 925 K (rot).

raturen über 600 K lassen sich kleine Mengen Wasser und CO₂ detektieren. Deren Anteil steigt mit zunehmender Temperatur kontinuierlich an. Das Auftreten von Synthesegas wird in diesem Stadium nicht beobachtet. Experimentell ist der Zündzeitpunkt durch einen plötzlichen starken Anstieg sowohl des Methan- bzw. Sauerstoffumsatzes als auch der Temperatur bestimmt. Zeitgleich setzt die Produktion von Synthesegas ein. Im Experiment wurde danach der Ofen abgeschaltet.

Abb. 6.2 illustriert die numerischen Ergebnisse der Simulation des Monolithen während der Zündung. Dargestellt ist die Temperaturverteilung im Festkörper zu verschiedenen Zeitpunkten. Der relevante Temperaturbereich liegt zwischen 675 und 925 K. Die Zündung tritt ein, wenn die Ofentemperatur etwa 700 K erreicht hat. Der Eingangsbereich des Monolithen wird zu diesem Zeitpunkt durch das mit 368 K einströmende Gasgemisch gekühlt. Dadurch wird zuerst im hinteren Bereich des Monolithen die Zündtemperatur erreicht. Eine Betrachtung der Speziesprofile entlang eines Kanals in der Mitte des Monolithen (Abb. 6.3) zeigt, dass im hinteren Bereich Methan und Sauerstoff durch vollständige Oxidation auf der Oberfläche zu Wasser und CO₂ umgesetzt werden. Die ablaufende stark exotherme Reaktion setzt Wärme frei, die auch stromaufwärts zu einer Temperaturerhöhung führt.

Die Reaktionszone bewegt sich innerhalb der ersten zehn Sekunden in Richtung des Monolitheingangs (siehe Abb. 6.2). Die CO₂-Produktion setzt unmittelbar am Eingang an (Abb. 6.3). Da die Temperatur ansteigt und der Sauer-

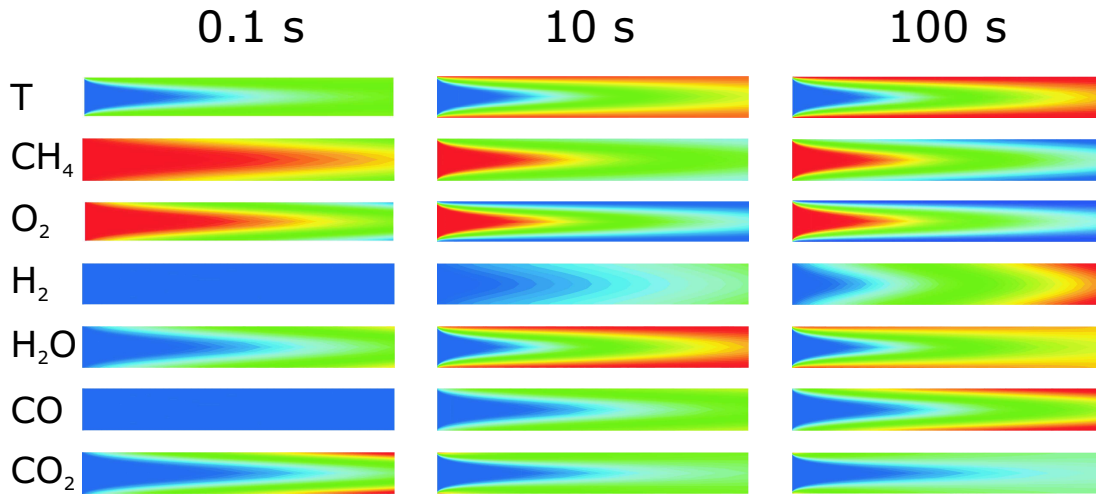


Abbildung 6.3: Berechnete Temperatur- und Speziesverteilung in der Gasphase eines Kanals in der Mitte des Monolithen. Die dargestellten Skalenbereiche (von blau nach rot) betragen: Temperatur 385–900 K; Molenbrüche CH_4 : 0,043–0,094, O_2 : 0–0,055, H_2 : 0–0,0412, H_2O : 0–0,058, CO : 0–0,042, CO_2 : 0–0,056.

stoff vollständig aufgebraucht wird, wird kanalabwärts teilweise CO gebildet. Der heißeste Bereich des Monolithen befindet sich an der Vorderseite, wo die stark exotherme Oxidation stattfindet. Durch Wärmeleitung und -konvektion werden wiederum die hinteren Bereiche des Monolithen aufgeheizt, wo zu diesem Zeitpunkt dann die Wasserstoffproduktion einsetzt.

Mit fortschreitender Zeit und höheren Temperaturen wird vermehrt CO und Wasserstoff gebildet, während der Gesamtumsatz von CO_2 und Wasser wieder abnimmt. Nach ungefähr 60 Sekunden stellt sich ein stationärer Zustand bezüglich der Umsätze und Selektivitäten ein. Im Gegensatz zum monolithischen Festkörper erreicht die Gastemperatur ihr Maximum am Ausgang des Monolithen. Der meiste Sauerstoff wird am Eingang bei der vollständigen Oxidationsreaktion verbraucht, während das Synthesegas erst weiter stromabwärts aus dem verbleibenden Methan und Wasser produziert wird. Die CO -Produktion setzt vor der Wasserstoff-Produktion ein. Der Wasserstoff kann damit nur zu einem geringen Anteil aus der direkten Partialoxidation stammen. Den größeren Anteil hat die Dampfreformierung. CO wird durch direkte Oxidation sowie Reformierung gebildet. Die Reformierung des CO_2 durch die Wasser-Gas-Reaktion lässt sich ausschließen. Damit ist im hinteren Teil der katalytischen Kanäle die endotherme Dampfreformierung dominierend.

Die Modellierung schließt die Berechnung der Oberflächenbedeckungen als Funktion der Position im Kanal und der Zeit ein. Abb. 6.4 zeigt die jeweiligen berechneten Oberflächenbedeckungen bei 0,1 und 10 Sekunden nach der Zündung. Vor der Zündung ist die Oberfläche hauptsächlich durch Sauerstoff bedeckt, des-

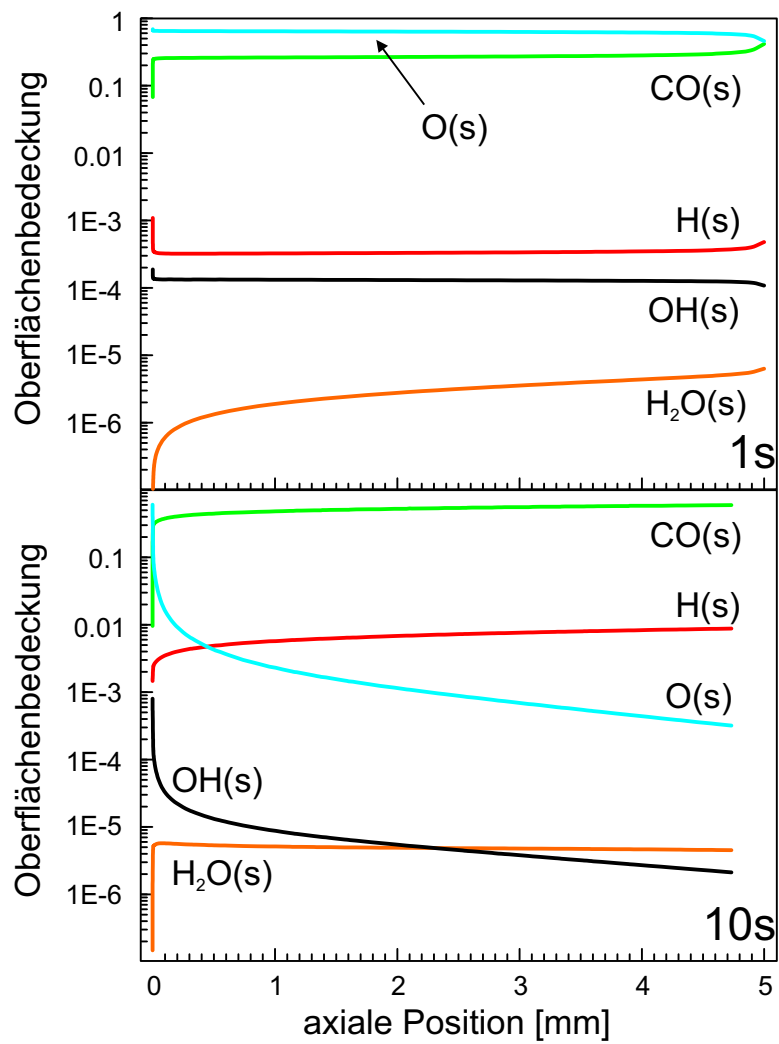


Abbildung 6.4: Oberflächenbedeckungen von CO, O, H, OH und H₂O auf Rhodium zu den Zeitpunkten 0,1 s bzw. 10 s nach Zündung

sen Adsorptionswahrscheinlichkeit größer ist als die des Methans. Durch dieses Blockieren der Oberfläche gibt es nur vereinzelt Spezies für eine katalytische Reaktion. Der Rhodiumkatalysator verhält sich außerdem durch Bildung von Rhodiumoxiden wie ein Sauerstoffspeichermedium.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht hin zur Desorption. Dadurch nimmt die Zahl sauerstofffreier Oberflächenplätze zu, die nun auch zur Adsorption von Methan zur Verfügung stehen. Von diesem wiederum werden leicht Wasserstoffatome abgespalten. Der in großen Mengen verfügbare Sauerstoff (chemisorbiert und in Form von Rhodiumoxid) reagiert damit schnell zu CO und anschließend weiter zu CO₂. Die bei der Oxidation freigesetzte Wärme erhöht weiter die Temperatur der Oberfläche, wodurch sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht ebenfalls weiter verschiebt und damit gleich einer Kettenreaktion die Zündung ausgelöst wird. Das Rhodiumoxid wird bei diesem Prozess reduziert.

Nach der Zündung ist die Reaktion im Wesentlichen transportlimitiert, woraus steile radiale Gradienten in den Speziesprofilen der Einzelkanäle resultieren (Abb. 6.3). Die Gesamtbedeckung der Oberfläche ist geringer und Sauerstoff tritt in signifikanten Mengen nur am Kanaleingang auf (Abb. 6.4). Kanalabwärts nimmt die Sauerstoffbedeckung stark ab. Die verbleibende Restmenge erklärt sich durch die Readsorption von Wasser. Der Sauerstoff auf der Oberfläche ist nur noch ausreichend für die partielle Oxidation. CO und Wasserstoff werden desorbiert, bevor sie vollständig oxidiert werden können.

Experiment und Simulation im Vergleich

In Abb. 6.5 werden die numerischen Ergebnisse für die Berechnung der Gasphasen-Temperatur, der Methan- und Sauerstoff-Umsätze sowie der Sytesegas-Selektivitäten am Katalysatorausgang mit den experimentell gewonnenen Daten verglichen. Die berechneten Gasphasen-Temperaturen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Abb. 6.5a). Die vorhergesagte Gasphasen-Temperatur am Ausgang zum Zeitpunkt der Zündung ist zwar etwas kleiner als die gemessene Temperatur, jedoch bewegt sich die Abweichung in der Größenordnung des Messfehlers. Der langsamere Anstieg der gemessenen Temperatur unmittelbar nach der Zündung liegt an der thermischen Trägheit der Quarzumantelung und des Thermoelements aufgrund der ihrer eigenen Wärmekapazitäten. Das schnelle Einsetzen der Reaktion berechtigt zu der Annahme, dass sich der Reaktor zunächst wie ein adiabatisches System verhält. Dies zeigt auch der Vergleich mit der aus der gemessenen Gasphasen-Zusammensetzung am Ausgang berechneten adiabatischen Temperatur. Ein Problem bei der Berechnung der Temperaturen ist jedoch die Unsicherheit in den in die Simulation einfließenden Materialparameter und Wärmeübergangskoeffizienten. Diese fließen in erster Linie als Fit-Parameter in die Simulation ein. Eine genauere experimentelle Bestimmung ist wünschenswert, um die Ergebnisse auch zur Simulation nicht-

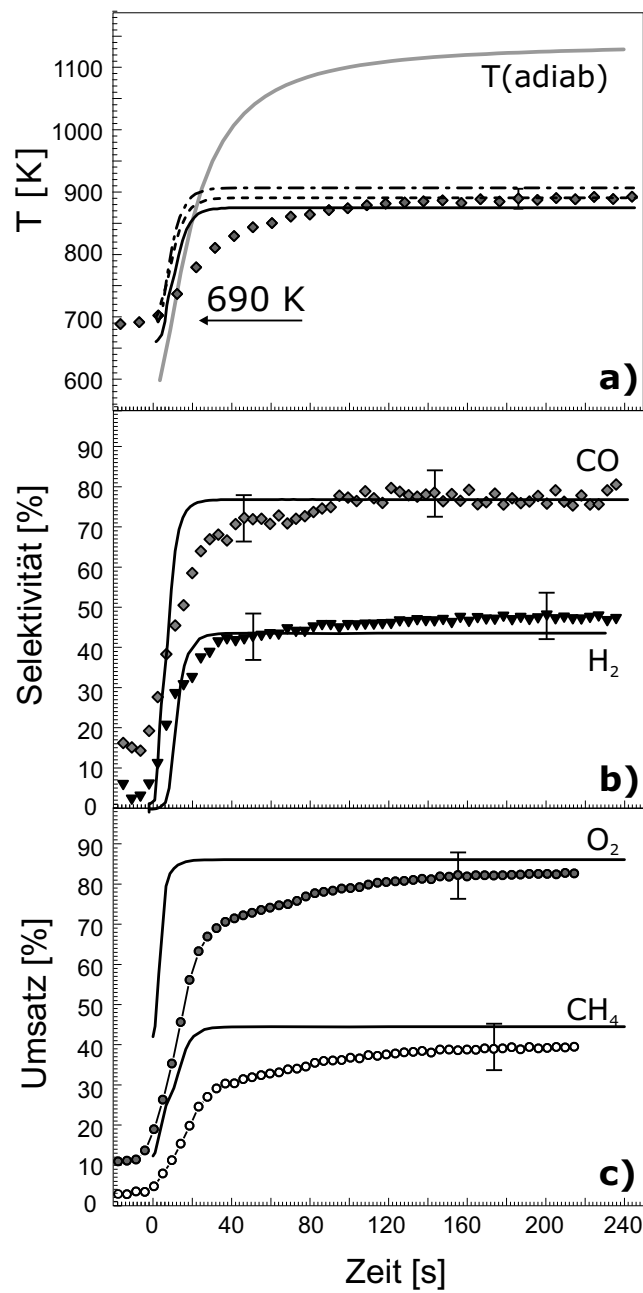


Abbildung 6.5: Vergleich der Zeitabhängigkeiten in Experiment (Symbole) und Simulation (Linien). (a) Temperatur am Katalysatorausgang (Symbole/ Linie) sowie Wandtemperatur am Eingang (Strich-Punkt-Linie) und Wandtemperatur am Ausgang (gestrichelte Linie). (b) H₂- und CO-Selektivitäten. (c) O₂- und CH₄-Umsatz.

experimentell untersuchter Systeme heranziehen zu können.

Die numerisch ermittelten Wasserstoff- und CO-Selektivitäten (Abb. 6.5b) sowie die Sauerstoff- und Methan-Umsätze (Abb. 6.5c) stimmen ebenfalls gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Zum Zeitpunkt der Zündung liegen nur geringe Mengen CO, jedoch kein Wasserstoff vor. Danach steigen die Selektivitäten rasant an. Dass die numerische ermittelten Werte schneller als die experimentellen ansteigen, lässt sich durch die Trägheit des Quadrupol-Massenspektrometers begründen, dessen Zeitauflösung einige Sekunden beträgt.

Etwas größer sind die Abweichungen bei den Umsätzen. Dies kann durch unterschiedliche Transportlimitierungen aufgrund der Kanalgeometrie verursacht sein. Während das Modell von runden Kanälen ausgeht, handelte es sich im Experiment um einen dreieckigen Querschnitt. Simulationen eines Einzelkanals, die tatsächliche Form berücksichtigen [35], führten zu vergleichbaren Ergebnissen.

Aufgrund des relativ kleinen Verhältnisses von Kanallänge zu Kanaldurchmesser (5 mm zu 0,74 mm), diffundieren nicht alle Edukte zur katalytischen Oberfläche. Somit passiert ein Teil des Gasgemisches den Reaktor unverbraucht. In diesem Punkt stimmen Experiment und Simulation gut überein, so dass *a posteriori* der Modellansatz mit Berücksichtigung der radialen Diffusion in der Kanalströmung gerechtfertigt wird. Damit eignet sich das System in der vorliegenden Konfiguration gut zur Modellvalidierung. Anstelle der in der Praxis gewünschten Maximierung der Umsätze und Selektivitäten, ist für die Modellierung die nicht-vollständige Umsetzung der Edukte von Interesse.

Zusammenfassung

Gegenstand dieses Kapitels ist die Zündung der katalytischen Partialoxidation von Methan in einem Rhodium-beschichteten Monolithen. Zur numerischen Simulation wurde das Programm DETCHEM^{MONOLITH} eingesetzt und die Ergebnisse wurden mit experimentellen Daten verglichen. Die Simulation basiert auf der Lösung einer 2D-Wärmeleitungsgleichung für den Monolithen, die an die Berechnung der Strömung in 5 repräsentativen Einzelkanälen gekoppelt wurde. Das Modell schließt einen detaillierten Reaktionsmechanismus für elementare Oberflächenreaktionen ein. Der Einfluss potentieller Gasphasenreaktionen wurde diskutiert.

Die Simulation gibt Einblick in die Bewegung der Reaktionszone von Ausgang zum Eingang des Monolithen. Die ablaufenden Prozesse zeigen die Konkurrenz zwischen der Partialoxidation, der vollständigen Oxidation sowie der Dampfreformierung. Vor der Zündung ist die Oberfläche hauptsächlich durch Sauerstoff bedeckt. Später ist Sauerstoff nur am Eingang des Monolithen zu finden, wo vollständige Oxidation des Methans stattfindet. Weiter entlang des Kanals nimmt die Sauerstoffbedeckung schnell ab, und Synthesegas wird durch Dampfreformierung produziert.

Die numerisch berechneten Temperaturen, Umsätze und Selektivitäten stimmen gut mit den experimentell bestimmten Daten überein. Das untersuchte System kann gut zur Modellvalidierung herangezogen werden.

Kapitel 7

Einfluss der Anströmungsverteilung auf den Monolithen bei der katalytischen Verbrennung

7.1 Motivation

Für die in den vorangegangenen Kapiteln betrachteten Systeme ist aus Symmetriegründen ein zweidimensionales Modell für den Monolithen hinreichend. Unter der Annahme räumlich nicht variierender Eingangsbedingungen ist im Wesentlichen der Abstand eines Kanals vom Rand des Monolithen der temperatur- und damit umsatzbestimmende Parameter. In technischen Anwendungen kann jedoch nicht immer davon ausgegangen werden, dass die Zuleitung zum Monolithen so erfolgt, dass eine homogene Anströmung gewährleistet ist. So ist in der Autoabgaskatalyse bekannt, dass eine ungleichmäßige Anströmung das Kaltstartverhalten des 3-Wege-Katalysators negativ beeinflussen kann [73, 91]. Zur Simulation eines solchen Verhaltens ist ein Modell des Monolithen mit größerer Ortsauflösung in allen 3 Dimensionen erforderlich.

Im Vergleich zur Simulation der Durchströmung von Einzelkanälen, gibt es bisher nur wenige detaillierte Untersuchungen des Gesamtmonolithen. Erste Modelle, die sowohl den Transport in Einzelkanälen als auch das Temperaturverhalten des Festkörpers berücksichtigen wurden von Hayes und Kolaczkowski vorgestellt [48, 49, 64]. Marek *et al.* [58] schlugen ein instationäres 3D-Modell eines Monolithen mit 24 Kanälen vor, wobei die Strömung durch eine *Plug-Flow*-Strömung mit einer Einschnitt-Oberflächenreaktion beschrieben wurde. Hingegen beruht die Arbeit von Koltsakis [65] auf einem detaillierten Oberflächen-Reaktionsmechanismus, während für den Monolithen eine zwei-dimensionale Beschreibung gewählt wurde.

Im Programm DETCHEM^{MONOLITH} wurden die detaillierten Reaktions- und Transportmodelle vereint. Durch die zusätzliche Berücksichtigung von räumlich

(und zeitlich) variierenden Eingangsbedingungen eröffnet sich eine weite Palette numerisch zu untersuchender Fragestellungen. Exemplarisch soll der Einfluss der Anströmungsgeschwindigkeit auf das Umsatzverhalten bei der katalytischen Verbrennung während der Zündung untersucht werden.

7.2 Numerisches Modell

Die Konfiguration des Systems sei analog zu Kapitel 5 gewählt. Um die Angleichung von Temperaturunterschieden im Monolithen zu verlangsamen, wurden die Abmaße des Monolithen um den Faktor 10 vergrößert, so dass der zylinderförmige Wabenkatalysator einen Durchmesser von 24 cm und eine Länge von 10 cm habe, während die Kanaldichte konstant gehalten wurde.

Damit der Einfluss der Geschwindigkeitsverteilung in der Anströmung qualitativ und quantitativ bestimmen ermittelt werden kann, wird eine Simulation mit homogenen Eingangsbedingungen mit einer Simulation mit inhomogenen Eingangsbedingungen verglichen. In beiden Fällen sei die mittlere Strömungsgeschwindigkeit $v_0 = 0,416 \text{ m s}^{-1}$ bei einer Eingangstemperatur von $T_0 = 300 \text{ K}$. Die inhomogene Geschwindigkeitsverteilung sei derart konstruiert, dass in einer Hälfte des Monolithen die Geschwindigkeit erhöht, während sie symmetrisch dazu in der anderen Hälfte um den gleichen Betrag verringert wird. Dazu wurde die folgende Funktion gewählt:

$$v(y, z) = v_0 \left[1 + 0,9 \cdot \sin\left(\frac{y}{r} \pi\right) \cdot \left(1 - \frac{y^2 + z^2}{r^2}\right) \right], \quad (7.1)$$

die zusätzlich die Eigenschaft hat, dass die Extremwerte etwa in der Mitte des jeweiligen Halbkreises liegen (siehe Abb. 7.1).

Die weiteren Bedingungen entsprechen denen aus Kapitel 5 für die Simulation der Zündung der Verbrennung bei einem Methan/Sauerstoff-Verhältnis von 0,16. Das heißt, das zu 80 % mit Argon verdünnte, kalte Methan/Sauerstoff-Gemisch tritt in den Monolithen ein, dessen Wand um 5 K pro Minute durch einen Ofen aufgeheizt wird. Die Starttemperatur des Monolithen wurde mit 500 K derart gewählt, dass vor dem Einsetzen der Zündung genügend Zeit vergeht, um ein von der Anfangstemperatur unabhängiges Temperaturprofil zu etablieren. In die Simulation mit einbezogen wurde eine 2 cm dicke Isolationsschicht. (Materialparameter siehe Tab. 5.1)

Der Monolith wurde durch ein zylindrisches Gitter mit 30 Zellen in axialer, 9 Zellen in radialer und 12 Zellen in azimuthaler Richtung diskretisiert. Die zu simulierenden repräsentativen Kanäle wurden durch Clusterung ausgewählt, wobei die Differenz in der Temperatur 10 K und die Varianz in der Eintrittsgeschwindigkeit 10 % nicht übersteigen durften. Im Fall der homogenen Anströmung wurden nach Ausbildung des Temperaturprofils maximal 23 Kanäle herangezogen.

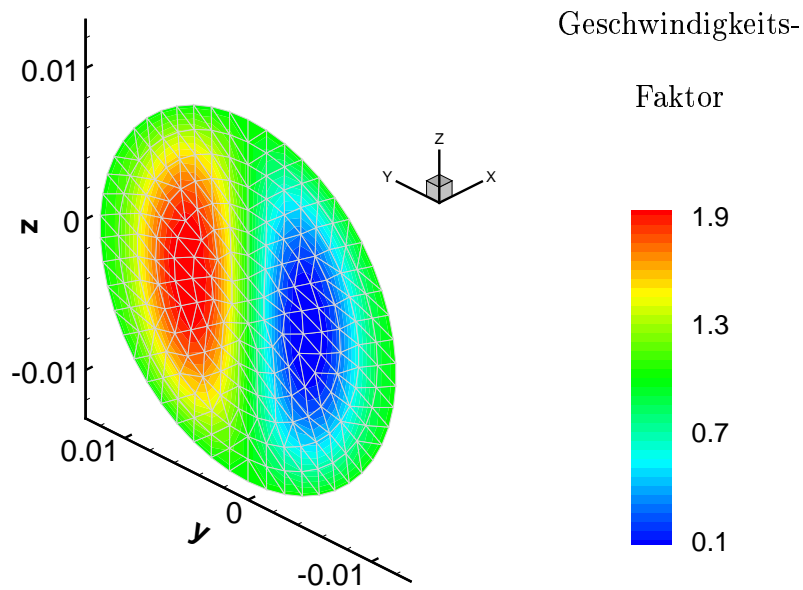


Abbildung 7.1: Normierte Geschwindigkeitsverteilung am Eingang des Monolithen. (Perspektivische Darstellung)

Die inhomogene Anströmung erforderte aufgrund der Geschwindigkeitsverteilung mindestens 15 Kanäle. Maximal flossen die Ergebnisse von bis zu 69 Einzelkanälen in die Simulation ein. Die Rechenzeit konnte durch Zwischenspeicherung von Ergebnissen vorangegangener Zeitschritte gering gehalten werden, so dass pro Zeitschritt selten mehr als 10 Kanäle neu simuliert werden mussten.

7.3 Ergebnisse

Globales Umsatzverhalten

Das Hauptziel bei der technischen Anwendung der katalytischen Verbrennung, z. B. in Gasturbinen, ist die Umsetzung des zu verbrennenden Gases. Es kommt darauf an, möglichst schnell und effizient thermische Energie freizusetzen. Experimentell leicht zugänglich ist die Temperatur des austretenden Gasstromes. Abb. 7.2 zeigt die vorhergesagten Auswirkungen der Anströmungsverteilung auf die gemittelte Gastemperatur am Ausgang des Monolithen.

Vor dem Einsetzen der Zündung weichen die Temperaturen nur sehr wenig aufgrund der unterschiedlichen Verweilzeiten des Gases im Monolithen voneinander ab. Die Zündung setzt im inhomogen durchströmten Monolithen zwar zeitiger ein, jedoch werden nur die mit geringem Massenfluss durchströmten Kanäle erfasst, so dass der Temperaturanstieg anfangs nicht sehr groß ist. Der Hauptteil des Gasstromes wird erst 20 min später gezündet. Dagegen dauert die Zündung

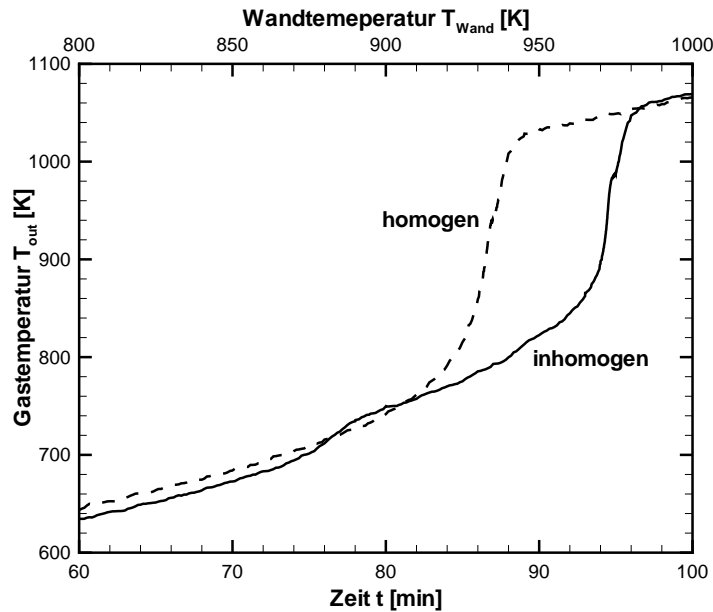


Abbildung 7.2: Gemittelte Gastemperatur am Ausgang des Monolithen als Funktion der Zeit bzw. der dazu korrespondierenden Wandtemperatur

des homogen durchströmten Monolithen kaum mehr als 5 min. Dieser erreicht dadurch etwa 10 min früher betriebsbereitschaft als bei inhomogener Anströmung.

Die gleiche Interpretation lässt sich auch bei Betrachtung des globalen Methan-Umsatzes (Abb. 7.3) ableiten. Deutlich hervor treten die zwei gestaffelten Zündungen für den langsam und für den schnell durchströmten Teil des inhomogen angeströmten Monolithen. Insgesamt ist der Brennstoffeinsatz bei einem homogen durchströmten Monolithen effizienter.

Temperaturverteilung im Monolithen

Im Falle der homogenen Anströmung etabliert sich ein zylindersymmetrisches Temperaturfeld im Monolithen, so dass die zweidimensionale Beschreibung aus Kapitel 5 auch hierfür zutrifft. Die Entwicklung des inhomogenen Temperaturprofils durch ungleichförmige Anströmung ist in Abb. 7.4 dargestellt.

Bevor die Zündung einsetzt, hat sich bis zum Zeitpunkt $t=60$ min ein qualitativ gleichbleibendes Temperaturprofil eingestellt. Das einströmende Gasgemisch kühlt den Monolithen. Bereiche mit hohem Durchfluss werden stärker gekühlt als jene mit geringem. Die stetige Aufheizung erfolgt von außen durch Erhöhung der Wandtemperatur. Nach 80 min hat die Verbrennung im wärmeren, da wenig durchströmten, Bereich des Monolithen bereits gezündet. Die freigesetzte Wärme reicht jedoch nicht, um den Monolithen über die Randtemperatur hinaus

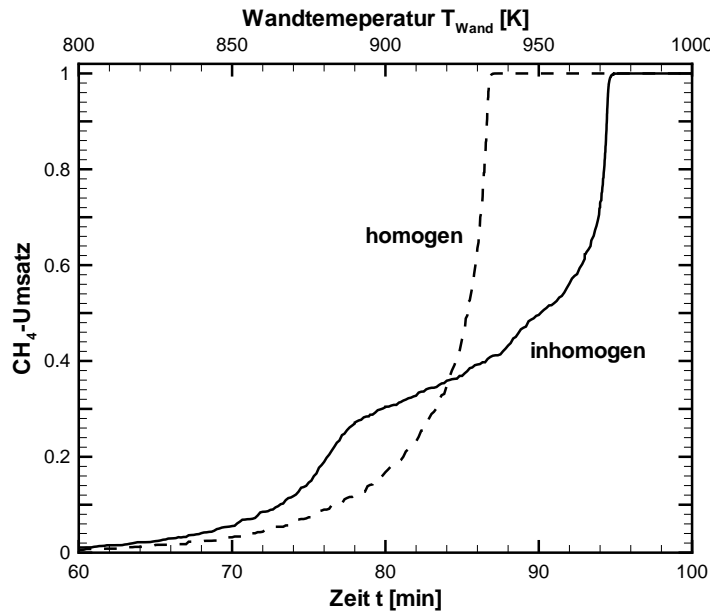


Abbildung 7.3: Globaler Methan-Umsatzes als Funktion der Zeit (bzw. zugehörige Wandtemperatur)

aufzuheizen. In der Momentaufnahme bei 90 min erkennt man, dass sich jetzt die heißesten Bereiche des Monolithen in den Randlagen des schwach durchströmten Bereiches befinden. Noch überwiegt die Kühlung durch das nicht-gezündete Gas, die sich auch in die angrenzenden schwach durchströmten Bereiche auswirkt. Erst die danach einsetzende rapide Zündung der schnell strömenden Gase bewirkt eine Umkehrung der Temperaturgradienten. Dabei durchläuft die Reaktionsfront innerhalb von Sekunden jeden Kanal von hinten nach vorne. Nach 100 min befinden sich die heißesten Bereiche am Eingang zu den schnell durchströmten Kanälen.

Umsatzverhalten der Einzelkanäle

Qualitativ wurde bereits aus der Temperaturverteilung im Monolithen abgeleitet, welche Rolle die stark und die schwach durchströmten Kanäle spielen. In Abb. 7.5 sind die Verteilungen des Umsatzes und der Gastemperatur an den Ausgängen der Kanäle quantitativ dargestellt.

Nach 70 min findet in den meisten Bereichen des Monolithen keine Reaktion statt. Die Temperatur bleibt unter 650 K. Lediglich in den Randbereichen des schwach durchströmten Gebietes ist ein geringer Umsatz zu beobachten. Nach 80 min ist die Verbrennung in den schwach durchströmten Kanälen vollständig gezündet. Das Abgas tritt mit etwa 850 K aus dem Monolithen aus, während die stark durchströmten Kanäle noch zu kalt sind. In den nächsten 10 min erwärmen

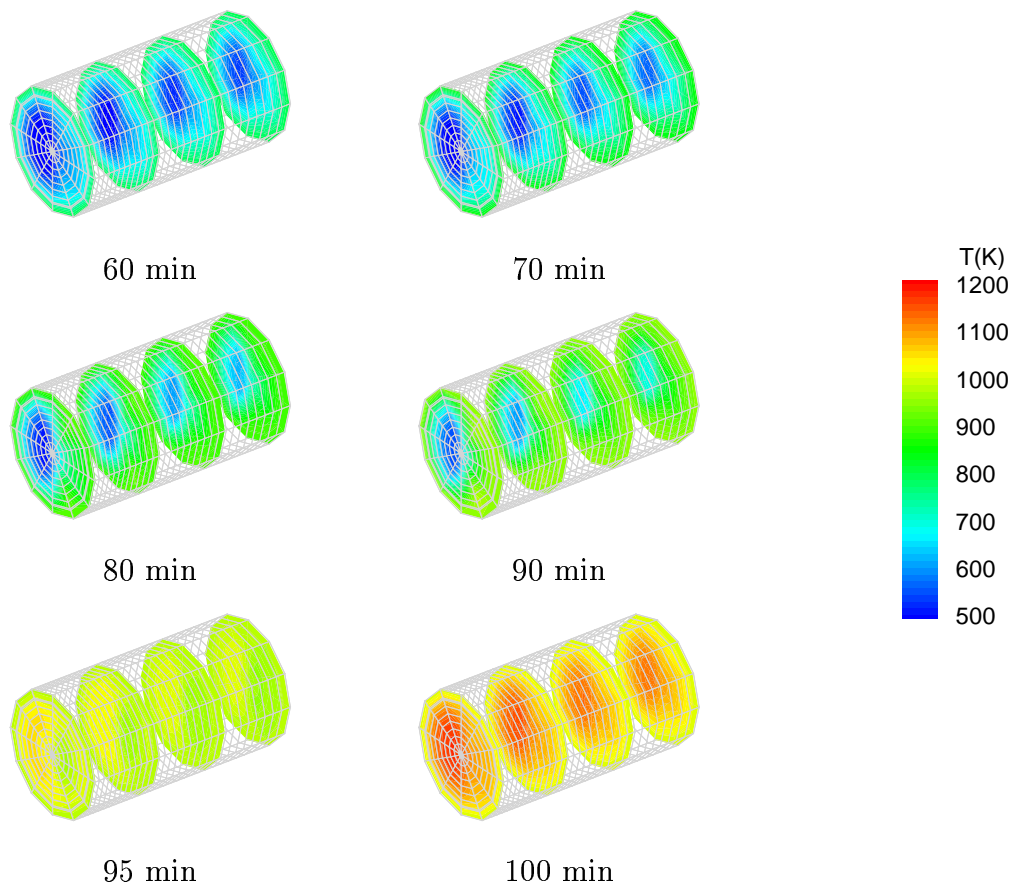


Abbildung 7.4: Temperaturprofil im inhomogen angeströmten Monolithen zu ausgewählten Zeitpunkten. Aus Gründen der Anschaulichkeit wurde die x-Achse um den Faktor 5 gestreckt.

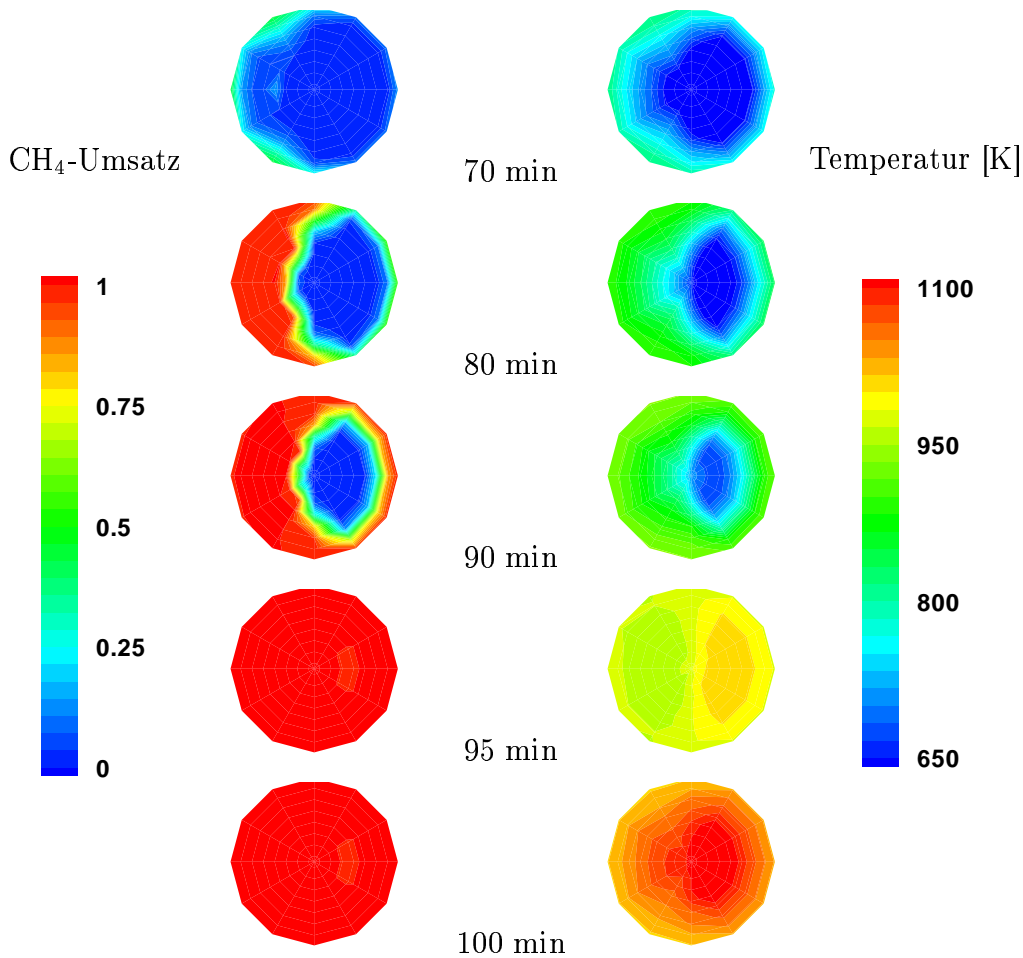


Abbildung 7.5: Räumliche Verteilung des Methanumsatzes und der Gastemperatur am Ausgang des Monolithen bei inhomogener Anströmung (Blick auf die Rückseite in negativer x-Richtung)

sich die schneller durchströmten Kanäle allmählich, bis zwischen der 90. und der 95. Minute alle Kanäle von der Zündung erfasst werden. Der Umsatz ist danach vollständig. Die stärker durchströmten Kanäle liefern die größere Wärmefreisetzung zur Erhitzung des Monolithen. Aufgrund der geringeren Verweilzeit verlässt das Abgas in diesen Bereichen den Monolithen mit einer höheren Temperatur als die des Festkörpers. Bei andauerndem Betrieb verschwindet der Unterschied zwischen den Kanälen, da die Reaktion in jedem Fall so schnell ist, dass 100 %iger Umsatz erzielt wird, wodurch auch die Unterschiede zwischen homogener und inhomogener Anströmung in den Hintergrund treten.

Interpretation der Simulationsergebnisse

Wie auch im Fall der Abgaskatalyse [19, 91] konnte für die katalytische Verbrennung von Methan gezeigt werden, dass die Geschwindigkeitsverteilung der Einströmung in erheblichem Maße das Zündverhalten des monolithischen Reaktors beeinflusst. Beim Auftreten starker räumlicher Variationen der Eingangsbedingungen erscheint daher der Einsatz eines drei-dimensionalen Modells für den Monolithen ratsam. Falls die Variationen vernachlässigbar sind, kann auch auf ein- oder zwei-dimensionale Modelle zurückgegriffen werden. Beim Hinzuziehen der Kanalauswahl durch Clusterung schwindet jedoch der rechenzeitliche Vorteil der Modellvereinfachung, da vorhandene Symmetrien die Zahl der zu berechnenden repräsentativen Kanäle automatisch verringert. Wie in einer Veröffentlichung zur Abgaskatalyse [91] weiter gezeigt werden konnte, ist das Simulationsergebnis nicht sehr sensitiv gegenüber den Cluster-Parametern, so dass schon eine sehr grobe Auswahl repräsentativer Kanäle zu qualitativ gleichwertigen Ergebnissen führt wie eine Simulation mit einer dichten Verteilung der zu berechnenden Kanäle. Aus diesem Grund ist die drei-dimensionale Simulation des instationären Verhaltens eines Monolithen nicht wesentlich zeitaufwändiger als eine zwei-dimensionale. Lediglich die Anforderungen an die Speicherkapazität der Hardware sind verschieden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die mathematisch-numerische Modellierung katalytischer Monolithreaktoren unter Berücksichtigung detaillierter Transportmodelle in Gasphase und Festkörper sowie auf Elementarreaktionen aufbauenden Mechanismen für homogene und heterogene Reaktionen.

Zunächst wurde ein hierarchisches Modell der Prozesse, die in detaillierter Form für die Beschreibung des Monolithen herangezogen werden, entwickelt. Ausgehend von dem Begriff der Spezies, wurden zunächst die Transport- und die thermodynamischen Eigenschaften von Gasphasen- und Oberflächenensembles betrachtet. Im nächsten Schritt wurden die Stoffumwandlungen innerhalb der Ensembles durch Reaktionsmechanismen beschrieben. Um eine möglichst große Allgemeingültigkeit der Reaktionsparameter zu gewährleisten, werden Mechanismen verwendet, die aus Elementarreaktionen, d. h. Reaktionen, wie sie unmittelbar auf molekularer Ebene ablaufen, aufgebaut sind. Die Beschreibung der Ensembles selbst hat dabei phänomenologischen Charakter. In das Modell fließen nur die makroskopisch beobachtbaren Parameter (Temperatur, Konzentration bzw. Oberflächen-Bedeckungsgrad u. s. w.) ein. Darauf wiederum bauen verschiedene Modelle der reaktiven Strömung auf. Deren Dynamik wird jeweils durch Erhaltungsgleichungen für die Gesamtmasse, die einzelnen Speziesmassen, den Impuls und die Enthalpie beschrieben, wobei ausgehend von den Navier-Stokes-Gleichungen verschiedene vereinfachende Annahmen getroffen werden. Besondere Berücksichtigung findet dabei das Modell der Grenzschichtnäherung, auf dem die oberste Hierarchiestufe, das Modell des Monolithen, basiert.

Eine zentrale Stellung in dieser Arbeit nimmt die numerische Implementation der Modelle ein. Dazu wurde das Programmpaket DETCHEM [37] komplett neu strukturiert und durch die Modelle der Kanalströmung in Grenzschichtnäherung sowie des Monolithen erweitert. Basis der detaillierten Simulation ist eine Programmbibliothek. Sie enthält sowohl die Funktionen zur Berechnung der thermodynamischen Größen und Transportkoeffizienten einzelner Spezies sowie der daraus gebildeten Ensembles, als auch der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Gasphase und auf Oberflächen. In diesem Zusammenhang wird die Frage disku-

tiert, welche Rolle die thermodynamische Konsistenz eines Oberflächenreaktionsmechanismus für das Auffinden eines stationären Bedeckungszustandes spielt.

Zur Simulation einer stationären laminaren Kanalströmung wurde das Modell der Grenzschichtnäherung herangezogen. Dieses Modell bietet gegenüber dem Navier-Stokes-Modell den Vorteil, dass sich die Struktur der zu lösenden partiellen Differentialgleichungen von einem elliptischen zu einem parabolischen System vereinfacht. Durch Anwendung der Linienmethode zur Diskretisierung können sie in ein gewöhnliches differential-algebraisches Gleichungssystem überführt werden, für dessen numerische Lösung das Programm LIMEX [29] eingesetzt wurde. In der Druckgleichung, für die die Lösung der algebraischen Gleichungen Schwierigkeiten bereitet, wird ein Relaxationsansatz verwendet. Die Berechnung der Quellterme aus den Oberflächenreaktionen erfolgt entkoppelt unter Annahme der Quasistationarität.

Unter der Annahme separierter Zeitskalen für die Durchströmung eines Einzelkanals und für die darauf erfolgende thermische Reaktion des Monolithen baut auf den Simulationsergebnissen mehrerer unabhängiger Kanäle die Simulation des Gesamtmonolithen auf. Die Rechenzeit bei der Simulation transienter Prozesse stößt dabei an die Grenzen der heutigen Computertechnik. Daher ist es sinnvoll, die Anzahl der in die Berechnung einfließenden Kanäle zu begrenzen. Aus diesem Grunde werden repräsentative Kanäle nach einem Cluster-Agglomerations-Algorithmus ausgewählt.

Die Validierung des Programms zur Berechnung der Strömung in einem Einzelkanal erfolgte anhand von Vergleichen mit Experimenten von Bodke [15, 16] und Beretta [12, 13] zur oxidativen Dehydrogenierung von Ethan über Platinbeschichteten Katalysatoren. Im ersten Fall handelt es sich um einen Einzelkanal eines monolithischen Kurzzeitreaktors. Zusätzlich wurden hierfür Simulationsergebnisse von Zerkle [93] auf Basis der Navier-Stokes-Gleichungen herangezogen. Zwar zeigten sowohl die Simulationen mit DETCHEM^{CHANNEL} als auch mit den Navier-Stokes-Gleichungen bei Verwendung desselben Reaktionsmechanismus geringe Abweichungen von den experimentellen Messwerten, jedoch ist ihre Übereinstimmung von gleicher Qualität. Der Vorteil der Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL} ist der wesentlich geringere Zeitbedarf der Simulation durch Lösung eines parabolischen Gleichungssystems. Falls das Temperaturprofil der Wand gleichzeitig berechnet werden soll, so ist das elliptische Differentialgleichungssystem zu lösen. Das Temperaturprofil der Wand ist ein für die Erklärung der ablaufenden Prozesse wesentlicher Faktor und muss bei der Verwendung von DETCHEM^{CHANNEL} bekannt sein. Vergleichbare Ergebnisse wurden bei der Simulation des Anularreaktors von Beretta erzielt. Die Simulation basiert auf der Berechnung einer Strömung in einem Hohlzylinder, dessen innere Wand katalytisch aktiv ist. Der Vorteil der Konfiguration ist, dass die Temperatur durch einen Ofen vorgegeben wurde, lokale Abweichungen davon wurden vernachlässigt.

Die experimentellen Ergebnisse beider Reaktortypen konnten mit guter Übereinstimmung reproduziert werden. Vorallem erlaubt die Simulation eine Erklä-

rung der auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse. So dient der Katalysator in erster Linie dazu, Ethan vollständig zu oxidieren und durch die Reaktion Wärme freizusetzen. Die Dehydrierung des überschüssigen Ethans findet in der Gasphase bei Temperaturen über 700°C statt. Der Ethylenanteil an den Produkten hängt von der Temperatur der Gasphase und der Verweilzeit im Reaktor ab. Auf effiziente Weise kann so in einem autotherm betriebenen Reaktor Ethylen produziert werden.

Die Validierung von DETCHEM^{MONOLITH} erfolgt anhand der Simulation eines Reaktors zur wasserstoffunterstützten Verbrennung von Methan [34]. Mit dieser Simulation gelang es erstmalig, einen transienten Prozess des gesamten Monolithen auf Grundlage detaillierter Modelle sowohl für die Kanalströmung als auch für die Oberflächenreaktionen darzustellen. Es konnte gezeigt werden, dass es bei instationären Prozessen wie der Zündung sinnvoll ist, ein über das Einkanalmodell hinausgehendes Modell des Monolithen heranzuziehen. In der Temperatur und damit im Zündzeitpunkt unterscheiden sich die inneren von den äußeren Kanälen des Monolithen.

Einen genaueren Vergleich zwischen Experiment und Simulation ermöglichte die Untersuchung der Zündung der Methan-Verbrennung in einem Platinbeschichteten Monolithen. Bei diesem Laborexperiment wurde die Zündung nicht über die Zugabe von Wasserstoff, sondern durch Wärmezufuhr von außen, eingeleitet. Dies verstärkt die Abhängigkeit des Temperaturprofils von der Lage im Monolithen und hat dadurch Auswirkungen auf die Strömung in den Einzelkanälen. Die Simulationen der stationären Gastemperaturen und Umsätze in Abhängigkeit vom Methan/Sauerstoff-Verhältnis stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Im Falle der untersuchten mageren Brennstoff/Sauerstoff-Gemische fällt die Zündtemperatur mit zunehmendem Methananteil. In der instationären Simulation konnte gezeigt werden, dass die Reaktion zuerst in den hinteren Bereichen der äußersten Kanäle einsetzt, sich zur Mitte hin fortpflanzt, und dann nach vorn durchzündet.

In gleicher Weise wurde die Partialoxidation von Methan in einem Rhodiumbeschichteten Monolithreaktor untersucht. Aufgrund der im Vergleich zur Verbrennung geringeren Wärmefreisetzung reagiert das System langsamer, so dass die vorhergesagten und experimentell ermittelten Zeitskalen gut miteinander verglichen werden können. Abweichungen zwischen ihnen treten jedoch aufgrund der Trägheit der Messungen auf. Für die Erklärung der bei der Zündung ablaufenden Prozesse genügt es, die Oberflächenreaktionen heranzuziehen, da sie bei etwa 700 – 900 K dominant sind. Die Zündung erfolgt wiederum von außen nach innen und durchläuft die Kanäle von hinten nach vorn. Zuerst findet eine vollständige Oxidation des Methans statt, die Wärme freisetzt. Erklärt werden kann dies durch eine hohe Bedeckung des Katalysator mit adsorbiertem Sauerstoff. Mit zunehmender Temperatur und sinkendem Sauerstoffanteil entlang eines Einzelkanals steigt die Bedeckung mit CO. Neben der direkten Oxidation beruht dieser Anteil auf der Dampfreformierung des Methans zu Sythesegas.

Der Vorteil eines aus einer Vielzahl von Einzelkanälen aufgebauten Modells für den Monolithen kommt deutlich zum Tragen, wenn man räumlich veränderliche Eingangsbedingungen hinzuzieht. Der Einfluss der Anströmung wurde anhand der katalytischen Verbrennung von Methan untersucht. Im Falle einer Zufuhr von kaltem Brennstoff in einen sich aufheizenden Monolithen werden die Kanäle mit dem größten Massefluss am stärksten gekühlt, so dass hier die Zündung insgesamt verzögert wird. Dadurch verschlechtert sich während der Zündung die Gesamtbilanz bezüglich des Umsatzes im Vergleich mit einem homogen durchströmten Monolithen. Praktische Relevanz erlangt dieses Verhalten in der Schadstoffreduktion bei der Abgaskatalyse [91], da ein wesentlicher Teil der Emissionen in der Startphase freigesetzt wird. Hier soll die Simulation helfen, konstruktive Veränderungen auf ihre Wirksamkeit zu untersuchen.

Mit DETCHEM^{MONOLITH} steht erstmalig ein Computerprogramm zur Verfügung, um einen transienten Prozess des gesamten Monolithen auf Grundlage detaillierter Modelle sowohl der Kanalströmung als auch für die Oberflächenreaktionen zu simulieren. Die angeführten Beispiele stellen lediglich einen Anfang in dem breiten Spektrum möglicher Anwendungen dar. Daher stieß die entwickelte Software bereits auf vielfaches Interesse in Industrie und Wissenschaft. Ergebnisse aus der Kooperation mit Eberspächer GmbH & Co auf dem Gebiet der Abgaskatalyse wurden auf der jährlichen Konferenz der *Society of Automotive Engineers* vorgestellt [19, 91]. Daneben kommt DETCHEM^{MONOLITH} mittlerweile bei der DaimlerChrysler AG (Stuttgart), Alstom Power (Baden, Schweiz), Conoco Inc. (Ponca City, USA) sowie am Forschungszentrum Karlsruhe zum Einsatz.

Im Wesentlichen hängen zukünftige Simulationen mit DETCHEM^{MONOLITH} von der Verfügbarkeit allgemeingültiger Reaktionsmechanismen und Materialparameter ab. Die Einsatzmöglichkeit beschränkt sich auch nicht auf einfache Monolithreaktoren, sondern es können auch Konfigurationen mit unterschiedlich beschichteten oder gegenläufigen Kanälen berücksichtigt werden.

Neue Konzepte zur Abgasreinigung basieren auf der lokalen Einspeicherung von Schadstoffen oder Sauerstoff. Diese können durch Integration eines Speichermodells in das Modell des Monolithen erschlossen werden. Das heißt, neben der Temperatur als instationärer Variable sind die Konzentrationen der Speicherspezies zu berücksichtigen. Daraus erwachsen neue Anforderungen an die Algorithmen, um mit beschränkt zur Verfügung stehenden Ressourcen in akzeptabler Rechenzeit Ergebnisse zu erzielen. Dies erfordert auch in Zukunft eine enge Kooperation zwischen experimentell, theoretisch und numerisch arbeitender Forschung.

Anhang A

Gasphasen-Reaktionsmechanismen

Im Folgenden sind die in der Arbeit verwendeten Gasphasen-Reaktionsmechanismen aufgeführt. Die Größen A , β und E_A sind die Arrhenius-Parameter gemäß Gl. 2.51. Im Falle von druckabhängigen Reaktionen sind die zusätzlichen Troe-Parameter aus Gl. 2.65 angegeben. Das Symbol \rightleftharpoons bedeutet, dass die Geschwindigkeit der Rückreaktion gemäß Gl. 2.44 berechnet wird. Die Gewichtung der Stoßpartner-Spezies ist jeweils am Fuß der Tabellen angegeben.

A.1 C₁-Mechanismus

Dieser Mechanismus von Baulch *et al.* [6] wurde herangezogen, um den Einfluss von Gasphasenreaktionen auf die katalytische Oxidation bzw. Partialoxidation von Methan abzuschätzen.

		A [mol,m,s]	β [-]	E_A [J/mol]
$O_2 + H$	$\rightleftharpoons O + OH$	$2.000 \cdot 10^8$		70300
$H_2 + O$	$\rightleftharpoons H + OH$	$5.060 \cdot 10^{-2}$	2.67	26300
$H_2 + OH$	$\rightleftharpoons H_2O + H$	$1.000 \cdot 10^2$	1.6	13800
$OH + OH$	$\rightleftharpoons H_2O + O$	$1.500 \cdot 10^3$	1.14	420
$H + H + M$	$\rightleftharpoons H_2 + M$	$1.800 \cdot 10^6$	-1	0
$O + O + M$	$\rightleftharpoons O_2 + M$	$2.900 \cdot 10^5$	-1	0
$H + OH + M$	$\rightleftharpoons H_2O + M$	$2.200 \cdot 10^{10}$	-2	0
$O_2 + H + M$	$\rightleftharpoons HO_2 + M$	$2.300 \cdot 10^6$	-0.8	0
$H + HO_2$	$\rightleftharpoons OH + OH$	$1.500 \cdot 10^8$		4200
$H + HO_2$	$\rightleftharpoons O_2 + H_2$	$2.500 \cdot 10^7$		2900
$H + HO_2$	$\rightleftharpoons H_2O + O$	$3.000 \cdot 10^7$		7200
$O + HO_2$	$\rightleftharpoons O_2 + OH$	$1.800 \cdot 10^7$		-1700
$OH + HO_2$	$\rightleftharpoons O_2 + H_2O$	$6.000 \cdot 10^7$		0

		A [mol,m,s]	β [-]	E_A [J/mol]
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$2.500 \cdot 10^5$	-5200
$\text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$3.250 \cdot 10^{10}$	-2
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1.700 \cdot 10^6$	15700
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.000 \cdot 10^7$	15000
$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{OH} + \text{HO}_2$	$2.803 \cdot 10^7$	26800
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$5.400 \cdot 10^6$	4200
$\text{CO} + \text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2 + \text{H}$	$6.000 \cdot 10^0$	1.5
$\text{CO} + \text{HO}_2$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2 + \text{OH}$	$1.500 \cdot 10^8$	98700
$\text{CO} + \text{O} + \text{M}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2 + \text{M}$	$7.100 \cdot 10^1$	-19000
$\text{O}_2 + \text{CO}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2 + \text{O}$	$2.500 \cdot 10^6$	200000
$\text{O} + \text{CH}$	\rightleftharpoons	$\text{CO} + \text{H}$	$4.000 \cdot 10^7$	0
$\text{O}_2 + \text{CH}$	\rightleftharpoons	$\text{O} + \text{CHO}$	$6.000 \cdot 10^7$	0
$\text{CO}_2 + \text{CH}$	\rightleftharpoons	$\text{CO} + \text{CHO}$	$3.400 \cdot 10^6$	2900
$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}$	\rightleftharpoons	$\text{OH} + \text{CH}_2^*$	$5.700 \cdot 10^6$	-3200
$\text{CHO} + \text{M}$	\rightleftharpoons	$\text{CO} + \text{H} + \text{M}$	$7.100 \cdot 10^8$	70300
$\text{H} + \text{CHO}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 + \text{CO}$	$9.000 \cdot 10^7$	0
$\text{O} + \text{CHO}$	\rightleftharpoons	$\text{CO} + \text{OH}$	$3.000 \cdot 10^7$	0
$\text{O} + \text{CHO}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2 + \text{H}$	$3.000 \cdot 10^7$	0
$\text{OH} + \text{CHO}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	$1.000 \cdot 10^8$	0
$\text{O}_2 + \text{CHO}$	\rightleftharpoons	$\text{CO} + \text{HO}_2$	$3.000 \cdot 10^6$	0
$\text{CHO} + \text{CHO}$	\rightleftharpoons	$\text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	$3.000 \cdot 10^7$	0
$\text{H} + \text{CH}_2^*$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 + \text{CH}$	$6.000 \cdot 10^6$	-7500
$\text{O} + \text{CH}_2^*$	\rightarrow	$\text{CO} + \text{H} + \text{H}$	$8.400 \cdot 10^6$	0
$\text{O}_2 + \text{CH}_2^*$	\rightleftharpoons	$\text{CO} + \text{H} + \text{OH}$	$1.300 \cdot 10^7$	6200
$\text{O}_2 + \text{CH}_2^*$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 + \text{CO}_2$	$1.200 \cdot 10^7$	6200
$\text{CH}_2 + \text{M}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_2^* + \text{M}$	$1.200 \cdot 10^7$	0
$\text{O}_2 + \text{CH}_2$	\rightleftharpoons	$\text{CO} + \text{H} + \text{OH}$	$3.100 \cdot 10^7$	0
$\text{H}_2 + \text{CH}_2$	\rightleftharpoons	$\text{H} + \text{CH}_3$	$7.200 \cdot 10^7$	0
$\text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	\rightleftharpoons	$\text{H} + \text{CHO} + \text{M}$	$5.000 \cdot 10^{10}$	320000
$\text{H} + \text{CH}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 + \text{CHO}$	$2.300 \cdot 10^4$	1.05
$\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{OH} + \text{CHO}$	$4.150 \cdot 10^5$	0.57
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} + \text{CHO}$	$3.400 \cdot 10^3$	1.2
$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CHO}$	$3.000 \cdot 10^6$	54700
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_4 + \text{CHO}$	$1.000 \cdot 10^5$	25500
$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{HO}_2 + \text{CHO}$	$6.000 \cdot 10^7$	170700
$\text{CH}_3 + \text{M}$	\rightleftharpoons	$\text{H} + \text{CH}_2^* + \text{M}$	$1.000 \cdot 10^{10}$	379000

		A [mol,m,s]	β [-]	E_A [J/mol]
O + CH ₃	\rightleftharpoons H + CH ₂ O	$8.430 \cdot 10^7$		0
H + CH ₃	\rightleftharpoons CH ₄	$1.930 \cdot 10^{30}$	-7	38000
OH + CH ₃	\rightarrow H + CH ₃ O	$2.260 \cdot 10^8$		64800
H + CH ₃ O	\rightarrow OH + CH ₃	$4.750 \cdot 10^{10}$	-0.13	88000
O ₂ + CH ₃	\rightarrow OH + CH ₂ O	$3.300 \cdot 10^5$		37400
HO ₂ + CH ₃	\rightleftharpoons OH + CH ₃ O	$1.800 \cdot 10^7$		0
HO ₂ + CH ₃	\rightleftharpoons CH ₄ + O ₂	$3.600 \cdot 10^6$		0
CH ₃ O + M	\rightleftharpoons H + CH ₂ O + M	$5.000 \cdot 10^7$		105000
H + CH ₃ O	\rightleftharpoons H ₂ + CH ₂ O	$1.800 \cdot 10^7$		0
O ₂ + CH ₃ O	\rightleftharpoons HO ₂ + CH ₂ O	$4.000 \cdot 10^4$		8900
CH ₂ O + CH ₃ O	\rightarrow CHO + CH ₃ OH	$6.000 \cdot 10^5$		13800
CHO + CH ₃ OH	\rightarrow CH ₂ O + CH ₃ O	$6.500 \cdot 10^3$		57200
O + CH ₃ O	\rightleftharpoons O ₂ + CH ₃	$1.100 \cdot 10^7$		0
O + CH ₃ O	\rightleftharpoons OH + CH ₂ O	$1.400 \cdot 10^6$		0
CH ₂ OH + M	\rightleftharpoons H + CH ₂ O + M	$5.000 \cdot 10^7$		105000
H + CH ₂ OH	\rightleftharpoons H ₂ + CH ₂ O	$3.000 \cdot 10^7$		0
O ₂ + CH ₂ OH	\rightleftharpoons HO ₂ + CH ₂ O	$1.000 \cdot 10^7$		30000
CH ₃ O ₂ + M	\rightarrow O ₂ + CH ₃ + M	$7.240 \cdot 10^{10}$		111100
O ₂ + CH ₃ + M	\rightarrow CH ₃ O ₂ + M	$1.410 \cdot 10^4$		-4600
CH ₂ O + CH ₃ O ₂	\rightarrow CHO + CH ₃ O ₂ H	$1.300 \cdot 10^5$		37700
CHO + CH ₃ O ₂ H	\rightarrow CH ₂ O + CH ₃ O ₂	$2.500 \cdot 10^4$		42300
CH ₃ + CH ₃ O ₂	\rightarrow CH ₃ O + CH ₃ O	$3.800 \cdot 10^6$		-5000
CH ₃ O + CH ₃ O	\rightarrow CH ₃ + CH ₃ O ₂	$2.000 \cdot 10^4$		0
HO ₂ + CH ₃ O ₂	\rightarrow O ₂ + CH ₃ O ₂ H	$4.600 \cdot 10^4$		-10900
O ₂ + CH ₃ O ₂ H	\rightarrow HO ₂ + CH ₃ O ₂	$3.000 \cdot 10^6$		163300
CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	\rightarrow O ₂ + CH ₂ O + CH ₃ OH	$1.800 \cdot 10^6$		0
O ₂ + CH ₂ O + CH ₃ OH	\rightarrow CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	$0.000 \cdot 10^0$		0
CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	\rightarrow O ₂ + CH ₃ O + CH ₃ O	$3.700 \cdot 10^6$		9200
O ₂ + CH ₃ O + CH ₃ O	\rightarrow CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	$0.000 \cdot 10^0$		0
CH ₄ + H	\rightleftharpoons H ₂ + CH ₃	$1.300 \cdot 10^{-2}$	3	33600
CH ₄ + O	\rightleftharpoons OH + CH ₃	$6.923 \cdot 10^2$	1.56	35500
CH ₄ + OH	\rightleftharpoons H ₂ O + CH ₃	$1.600 \cdot 10^1$	1.83	11600
CH ₄ + HO ₂	\rightleftharpoons H ₂ O ₂ + CH ₃	$1.100 \cdot 10^7$		103100
CH ₄ + CH ₂ *	\rightleftharpoons CH ₃ + CH ₃	$1.300 \cdot 10^7$		39900
CH ₃ OH	\rightleftharpoons OH + CH ₃	$9.510 \cdot 10^{29}$	-4.3	404100
H + CH ₃ OH	\rightleftharpoons H ₂ + CH ₂ OH	$4.000 \cdot 10^7$		25500
O + CH ₃ OH	\rightleftharpoons OH + CH ₂ OH	$1.000 \cdot 10^7$		19600

		A [mol,m,s]	β [-]	E_A [J/mol]
OH + CH ₃ OH	\rightleftharpoons	H ₂ O + CH ₂ OH	$1.000 \cdot 10^7$	7100
HO ₂ + CH ₃ OH	\rightarrow	H ₂ O ₂ + CH ₂ OH	$6.200 \cdot 10^6$	81100
H ₂ O ₂ + CH ₂ OH	\rightarrow	HO ₂ + CH ₃ OH	$1.000 \cdot 10^1$	47900
CH ₃ + CH ₃ OH	\rightleftharpoons	CH ₄ + CH ₂ OH	$9.000 \cdot 10^6$	41100
CH ₃ O + CH ₃ OH	\rightarrow	CH ₂ OH + CH ₃ OH	$2.000 \cdot 10^5$	29300
CH ₂ OH + CH ₃ OH	\rightarrow	CH ₃ O + CH ₃ OH	$2.200 \cdot 10^{-2}$	45400
CH ₂ O + CH ₃ OH	\rightarrow	CH ₃ O + CH ₃ O	$1.530 \cdot 10^6$	333200
CH ₃ O + CH ₃ O	\rightarrow	CH ₂ O + CH ₃ OH	$3.000 \cdot 10^7$	0
CH ₃ O ₂ H	\rightleftharpoons	OH + CH ₃ O	$4.000 \cdot 10^{15}$	180500
OH + CH ₃ O ₂ H	\rightleftharpoons	H ₂ O + CH ₃ O ₂	$2.600 \cdot 10^6$	0

$[M] = [H_2] + 6.5 \cdot [H_2O] + 0.4 \cdot [O_2]$

A.2 Vereinfachter C₂-Mechanismus

Dieser Mechanismus [60] entstand durch Reduktion aus einem größeren Mechanismus für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen [70]. Er beschränkt sich auf die zur Partialoxidation von Ethan relevanten Reaktionen.

		A [mol,m,s]	β [-]	E_A [J/mol]
O ₂ + H	\rightleftharpoons OH + O	$2.000 \cdot 10^8$		70300
H ₂ + O	\rightleftharpoons OH + H	$5.060 \cdot 10^{-2}$	2.67	26300
H ₂ + OH	\rightleftharpoons H ₂ O + H	$1.000 \cdot 10^2$	1.6	13800
OH + OH	\rightleftharpoons H ₂ O + O	$1.500 \cdot 10^3$	1.14	420
O ₂ + H + M ₁	\rightleftharpoons HO ₂ + M ₁	$2.300 \cdot 10^6$	-0.8	0
H + HO ₂	\rightleftharpoons OH + OH	$1.500 \cdot 10^8$		4200
H + HO ₂	\rightleftharpoons H ₂ + O ₂	$2.500 \cdot 10^7$		2900
H + HO ₂	\rightleftharpoons H ₂ O + O	$3.000 \cdot 10^7$		7200
O + HO ₂	\rightleftharpoons O ₂ + OH	$1.800 \cdot 10^7$		-1700
OH + HO ₂	\rightleftharpoons O ₂ + H ₂ O	$6.000 \cdot 10^7$		0
HO ₂ + HO ₂	\rightleftharpoons O ₂ + H ₂ O ₂	$2.500 \cdot 10^5$		-5200
OH + OH + M ₁	\rightleftharpoons H ₂ O ₂ + M ₁	$3.250 \cdot 10^{10}$	-2	0
H + H ₂ O ₂	\rightleftharpoons H ₂ + HO ₂	$1.700 \cdot 10^6$		15700
OH + H ₂ O ₂	\rightleftharpoons H ₂ O + HO ₂	$5.400 \cdot 10^6$		4200
CO + OH	\rightleftharpoons CO ₂ + H	$6.000 \cdot 10^0$	1.5	-3100
CO + HO ₂	\rightleftharpoons CO ₂ + OH	$1.500 \cdot 10^8$		98700
CO + O + M ₁	\rightleftharpoons CO ₂ + M ₁	$7.100 \cdot 10^1$		-19000
O ₂ + CO	\rightleftharpoons CO ₂ + O	$2.500 \cdot 10^6$		200000
CHO + M ₁	\rightleftharpoons CO + H + M ₁	$7.100 \cdot 10^8$		70300
O ₂ + CHO	\rightleftharpoons CO + HO ₂	$3.000 \cdot 10^6$		0
CH ₂ O + M ₁	\rightleftharpoons H + CHO + M ₁	$5.000 \cdot 10^{10}$		320000
H + CH ₂ O	\rightleftharpoons H ₂ + CHO	$2.300 \cdot 10^4$	1.05	13700
O + CH ₂ O	\rightleftharpoons OH + CHO	$4.150 \cdot 10^5$	0.57	11600
OH + CH ₂ O	\rightleftharpoons H ₂ O + CHO	$3.400 \cdot 10^3$	1.2	-1900
HO ₂ + CH ₂ O	\rightleftharpoons H ₂ O ₂ + CHO	$3.000 \cdot 10^6$		54700
CH ₂ O + CH ₃	\rightleftharpoons CH ₄ + CHO	$1.000 \cdot 10^5$		25500
O ₂ + CH ₂ O	\rightleftharpoons HO ₂ + CHO	$6.000 \cdot 10^7$		170700
O + CH ₃	\rightleftharpoons H + CH ₂ O	$8.430 \cdot 10^7$		0
Troe-Reaktion:		$\alpha=0$; $T^{***}=1350$ K ; $T^{**}=7830$ K		
CH ₄ + M ₂	\rightleftharpoons CH ₃ + H + M ₂	$2.400 \cdot 10^{16}$		439000
	k_0	$1.290 \cdot 10^{12}$		379970

		A [mol,m,s]	β [-]	E_A [J/mol]	
OH + CH ₃	→	H + CH ₃ O	$2.260 \cdot 10^8$	64800	
H + CH ₃ O	→	OH + CH ₃	$4.750 \cdot 10^{10}$	-0.13	88000
O ₂ + CH ₃	→	OH + CH ₂ O	$3.300 \cdot 10^5$		37400
HO ₂ + CH ₃	⇌	OH + CH ₃ O	$1.800 \cdot 10^7$		0
HO ₂ + CH ₃	⇌	O ₂ + CH ₄	$3.600 \cdot 10^6$		0
CH ₃ + CH ₃	→	H ₂ + C ₂ H ₄	$1.000 \cdot 10^{10}$		134000
Troee-Reaktion:		$\alpha=0.62$; $T^{***}=73$ K ; $T^*=1180$ K ; $T^{**}=0$			
CH ₃ + CH ₃ + M ₁	⇌	C ₂ H ₆ + M ₁	$3.610 \cdot 10^7$		0
		k_0	$3.630 \cdot 10^{29}$	-7	11600
CH ₃ O + M ₁	⇌	H + CH ₂ O + M ₁	$5.000 \cdot 10^7$		105000
H + CH ₃ O	⇌	H ₂ + CH ₂ O	$1.800 \cdot 10^7$		0
O ₂ + CH ₃ O	⇌	HO ₂ + CH ₂ O	$4.000 \cdot 10^4$		8900
O + CH ₃ O	⇌	O ₂ + CH ₃	$1.100 \cdot 10^7$		0
CH ₄ + H	⇌	H ₂ + CH ₃	$1.300 \cdot 10^{-2}$	3	33600
CH ₄ + O	⇌	OH + CH ₃	$6.923 \cdot 10^2$	1.56	35500
CH ₄ + OH	⇌	H ₂ O + CH ₃	$1.600 \cdot 10^1$	1.83	11600
CH ₄ + HO ₂	⇌	H ₂ O ₂ + CH ₃	$1.100 \cdot 10^7$		103100
Troee-Reaktion:					$F=1$
C ₂ H ₃ + M ₁	⇌	C ₂ H ₂ + H + M ₁	$1.900 \cdot 10^{14}$		166300
		k_0	$1.000 \cdot 10^{36}$	-7.5	190400
OH + C ₂ H ₃	⇌	H ₂ O + C ₂ H ₂	$5.000 \cdot 10^7$		0
H + C ₂ H ₃	⇌	H ₂ + C ₂ H ₂	$1.200 \cdot 10^7$		0
O ₂ + C ₂ H ₃	⇌	CHO + CH ₂ O	$2.300 \cdot 10^6$		-2340
C ₂ H ₄ + M ₁	⇌	H ₂ + C ₂ H ₂ + M ₁	$7.500 \cdot 10^{11}$		332000
C ₂ H ₄ + M ₁	⇌	H + C ₂ H ₃ + M ₁	$8.500 \cdot 10^{11}$		404000
C ₂ H ₄ + H	⇌	H ₂ + C ₂ H ₃	$5.400 \cdot 10^8$		62900
C ₂ H ₄ + O	⇌	CHO + CH ₃	$2.420 \cdot 10^0$	2.08	0
C ₂ H ₄ + OH	⇌	H ₂ O + C ₂ H ₃	$2.200 \cdot 10^7$		24900
Troee-Reaktion:		$\alpha=0.76$; $T^{***}=40$ K ; $T^*=1025$ K ; $T^{**}=0$			
C ₂ H ₄ + H + M ₁	→	C ₂ H ₅ + M ₁	$3.970 \cdot 10^3$	1.28	5400
		k_0	$6.980 \cdot 10^6$		3200
Troee-Reaktion:		$\alpha=0.75$; $T^{***}=97$ K ; $T^*=1379$ K ; $T^{**}=0$			
C ₂ H ₅ + M ₁	→	C ₂ H ₄ + H + M ₁	$8.200 \cdot 10^{13}$		166800
		k_0	$3.400 \cdot 10^{11}$		139600
H + C ₂ H ₅	⇌	CH ₃ + CH ₃	$3.000 \cdot 10^7$		0
O ₂ + C ₂ H ₅	⇌	C ₂ H ₄ + HO ₂	$1.100 \cdot 10^4$		-6300
CH ₃ + C ₂ H ₅	⇌	CH ₄ + C ₂ H ₄	$1.140 \cdot 10^6$		0

			A [mol,m,s]	β [-]	E_A [J/mol]
$C_2H_5 + C_2H_5$	\rightleftharpoons	$C_2H_6 + C_2H_4$	$1.400 \cdot 10^6$		0
$C_2H_6 + H$	\rightleftharpoons	$H_2 + C_2H_5$	$1.400 \cdot 10^3$	1.5	31100
$C_2H_6 + O$	\rightleftharpoons	$OH + C_2H_5$	$1.000 \cdot 10^3$	1.5	24400
$C_2H_6 + OH$	\rightleftharpoons	$H_2O + C_2H_5$	$7.200 \cdot 10^0$	2	3600
$C_2H_6 + HO_2$	\rightleftharpoons	$H_2O_2 + C_2H_5$	$1.700 \cdot 10^7$		85900
$O_2 + C_2H_6$	\rightleftharpoons	$HO_2 + C_2H_5$	$6.000 \cdot 10^7$		217000
$C_2H_6 + CH_3$	\rightleftharpoons	$CH_4 + C_2H_5$	$1.500 \cdot 10^{-13}$	6	25400

$[M_1] = [H_2] + 6.5 \cdot [H_2O] + 0.4 \cdot [O_2] + 0.4 \cdot [N_2] + 0.75 \cdot [CO] + 1.5 \cdot [CO_2] + 3 \cdot [CH_4]$
$[M_2] = [H_2] + 6.5 \cdot [H_2O] + 0.4 \cdot [O_2] + 0.4 \cdot [N_2] + 0.75 \cdot [CO] + 1.5 \cdot [CO_2] + 0.66 \cdot [CH_4]$

Anhang B

Oberflächen-Reaktionsmechanismen

Es folgen die Reaktionsmechanismen zur Simulation heterogener Systeme. Die Parameter A , β und E_A sind die Koeffizienten des erweiterten Arrhenius-Ansatzes (Gl. 2.67). Adsorptionsreaktionen sind meist in Form des Haftkoeffizienten S_0 angegeben (Gl. 2.69). Abhängigkeiten der Aktivierungsenergie E_A von dem Bedeckungsgrad Θ sind explizit angegeben. Modifikationen der Reaktionsordnung werden durch die Größe μ angegeben. Aufgrund fehlender thermodynamischer Daten für Oberflächen-Spezies sind Hin- und Rückreaktion jeweils explizit aufgeführt.

B.1 Methanoxidation auf Platin

Dies ist der zur Simulation der Verbrennung von Methan in Platin-beschichteten Reaktoren genutzte Mechanismus von Deutschmann *et al.* [31]

		A [mol,m,s]	E_A [J/mol]	
$H_2 + (Pt) + (Pt)$	$\rightarrow H(Pt) + H(Pt)$	$S_0 = 0.046$		$\mu(\Theta_{(Pt)}) = -1$
$O_2 + (Pt) + (Pt)$	$\rightarrow O(Pt) + O(Pt)$	$1.8 \cdot 10^{11}$	0	$\beta = -0.5$
$O_2 + (Pt) + (Pt)$	$\rightarrow O(Pt) + O(Pt)$	$S_0 = 0.023$		
$CH_4 + (Pt) + (Pt)$	$\rightarrow H(Pt) + CH_3(Pt)$	$S_0 = 0.01$		$\mu(\Theta_{(Pt)}) = 0.3$
$H_2O + (Pt)$	$\rightarrow H_2O(Pt)$	$S_0 = 0.75$		
$CO + (Pt)$	$\rightarrow CO(Pt)$	$S_0 = 0.84$		$\mu(\Theta_{(Pt)}) = 1$
$H(Pt) + H(Pt)$	$\rightarrow H_2 + (Pt) + (Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	67400	$-6000 \cdot \Theta_{H(Pt)}$
$O(Pt) + O(Pt)$	$\rightarrow O_2 + (Pt) + (Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	213000	$-60000 \cdot \Theta_{O(Pt)}$
$H_2O(Pt)$	$\rightarrow H_2O + (Pt)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	40300	
$CO(Pt)$	$\rightarrow CO + (Pt)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	125500	
$CO_2(Pt)$	$\rightarrow CO_2 + (Pt)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	20500	
$H(Pt) + O(Pt)$	$\rightarrow (Pt) + OH(Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	11500	
$H(Pt) + OH(Pt)$	$\rightarrow (Pt) + H_2O(Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	17400	
$OH(Pt) + OH(Pt)$	$\rightarrow H_2O(Pt) + O(Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	48200	
$O(Pt) + CO(Pt)$	$\rightarrow (Pt) + CO_2(Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	105000	
$O(Pt) + C(Pt)$	$\rightarrow (Pt) + CO(Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	62800	
$(Pt) + CO(Pt)$	$\rightarrow O(Pt) + C(Pt)$	$1.0 \cdot 10^{14}$	184000	
$(Pt) + CH_3(Pt)$	$\rightarrow H(Pt) + CH_2(Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	20000	
$(Pt) + CH_2(Pt)$	$\rightarrow H(Pt) + CH(Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	20000	
$(Pt) + CH(Pt)$	$\rightarrow H(Pt) + C(Pt)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	20000	

B.2 Partialoxidation von Methan auf Rhodium

Dieser Oberflächen-Reaktionsmechanismus zur Oxidation von Methan auf Rhodium basiert auf kinetischen Untersuchungen von Deutschmann *et al.* [35]

		A [mol,m,s]	E_A [J/mol]	
$H_2 + (Rh) + (Rh)$	\rightarrow	$H(Rh) + H(Rh)$		$S_0 = 0.01$
$O_2 + (Rh) + (Rh)$	\rightarrow	$O(Rh) + O(Rh)$		$S_0 = 0.01$
$CH_4 + (Rh)$	\rightarrow	$CH_4(Rh)$		$S_0 = 0.008$
$H_2O + (Rh)$	\rightarrow	$H_2O(Rh)$		$S_0 = 0.1$
$CO_2 + (Rh)$	\rightarrow	$CO_2(Rh)$		$S_0 = 1 \cdot 10^{-5}$
$CO + (Rh)$	\rightarrow	$CO(Rh)$		$S_0 = 0.5$
$H(Rh) + H(Rh)$	\rightarrow	$H_2 + (Rh) + (Rh)$	$3.0 \cdot 10^{17}$	77800
$O(Rh) + O(Rh)$	\rightarrow	$O_2 + (Rh) + (Rh)$	$1.3 \cdot 10^{18}$	355200 $-280000 \cdot \Theta_{O(Rh)}$
$H_2O(Rh)$	\rightarrow	$H_2O + (Rh)$	$3.0 \cdot 10^{13}$	45000
$CO(Rh)$	\rightarrow	$CO + (Rh)$	$3.5 \cdot 10^{13}$	133400 $-15000 \cdot \Theta_{CO(Rh)}$
$CO_2(Rh)$	\rightarrow	$CO_2 + (Rh)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	21700
$CH_4(Rh)$	\rightarrow	$CH_4 + (Rh)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	25100
$H(Rh) + O(Rh)$	\rightarrow	$(Rh) + OH(Rh)$	$5.0 \cdot 10^{18}$	83700
$(Rh) + OH(Rh)$	\rightarrow	$H(Rh) + O(Rh)$	$3.0 \cdot 10^{16}$	37700
$H(Rh) + OH(Rh)$	\rightarrow	$(Rh) + H_2O(Rh)$	$3.0 \cdot 10^{16}$	33500
$(Rh) + H_2O(Rh)$	\rightarrow	$H(Rh) + OH(Rh)$	$5.0 \cdot 10^{18}$	106400
$OH(Rh) + OH(Rh)$	\rightarrow	$H_2O(Rh) + O(Rh)$	$3.0 \cdot 10^{17}$	100800
$H_2O(Rh) + O(Rh)$	\rightarrow	$OH(Rh) + OH(Rh)$	$3.0 \cdot 10^{17}$	224200
$C(Rh) + O(Rh)$	\rightarrow	$(Rh) + CO(Rh)$	$3.0 \cdot 10^{18}$	97900
$(Rh) + CO(Rh)$	\rightarrow	$C(Rh) + O(Rh)$	$2.5 \cdot 10^{17}$	169000
$CO(Rh) + O(Rh)$	\rightarrow	$(Rh) + CO_2(Rh)$	$1.4 \cdot 10^{16}$	121600
$(Rh) + CO_2(Rh)$	\rightarrow	$CO(Rh) + O(Rh)$	$3.0 \cdot 10^{17}$	115300
$(Rh) + CH_4(Rh)$	\rightarrow	$H(Rh) + CH_3(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	61000
$H(Rh) + CH_3(Rh)$	\rightarrow	$(Rh) + CH_4(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	51000
$(Rh) + CH_3(Rh)$	\rightarrow	$H(Rh) + CH_2(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{20}$	103000
$H(Rh) + CH_2(Rh)$	\rightarrow	$(Rh) + CH_3(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	44000
$(Rh) + CH_2(Rh)$	\rightarrow	$H(Rh) + CH(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{20}$	100000
$H(Rh) + CH(Rh)$	\rightarrow	$(Rh) + CH_2(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	68000
$(Rh) + CH(Rh)$	\rightarrow	$H(Rh) + C(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	21000
$H(Rh) + C(Rh)$	\rightarrow	$(Rh) + CH(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	172800
$CH_4(Rh) + O(Rh)$	\rightarrow	$OH(Rh) + CH_3(Rh)$	$1.7 \cdot 10^{20}$	80340
$OH(Rh) + CH_3(Rh)$	\rightarrow	$CH_4(Rh) + O(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{17}$	24270
$CH_3(Rh) + O(Rh)$	\rightarrow	$OH(Rh) + CH_2(Rh)$	$3.7 \cdot 10^{20}$	120310

		A [mol,m,s]	E_A [J/mol]	
OH(Rh) + CH ₂ (Rh)	→	CH ₃ (Rh) + O(Rh)	$3.7 \cdot 10^{17}$	15060
CH ₂ (Rh) + O(Rh)	→	OH(Rh) + CH(Rh)	$3.7 \cdot 10^{20}$	158390
OH(Rh) + CH(Rh)	→	CH ₂ (Rh) + O(Rh)	$3.7 \cdot 10^{17}$	36820
CH(Rh) + O(Rh)	→	OH(Rh) + C(Rh)	$3.7 \cdot 10^{17}$	30130
OH(Rh) + C(Rh)	→	CH(Rh) + O(Rh)	$3.7 \cdot 10^{17}$	145470

B.3 Ethanoxidation auf Platin

Der Mechanismus zur Ethanoxidation auf Platin wurde von Zerkle *et al.* entwickelt [93].

		A [mol,m,s]	E_A [J/mol]	
H + (Pt)	→ H(Pt)	$S_0 = 1$		
H ₂ + 2 (Pt)	→ H(Pt) + H(Pt)	$S_0 = 0.046$		$\mu(\Theta_{(Pt)}) = -1$
H ₂ + C(Pt)	→ CH ₂ (Pt)	$S_0 = 0.04$		$\epsilon(\Theta_{C(Pt)}) = -4600$ J/mol
O + (Pt)	→ O(Pt)	$S_0 = 1$		
O ₂ + 2 (Pt)	→ O(Pt) + O(Pt)	$1.891 \cdot 10^{11}$	0	$\beta = -0.5$
OH + (Pt)	→ OH(Pt)	$S_0 = 1$		
H ₂ O + (Pt)	→ H ₂ O(Pt)	$S_0 = 0.75$		
CO + (Pt)	→ CO(Pt)	$S_0 = 0.84$		
CO ₂ + (Pt)	→ CO ₂ (Pt)	$S_0 = 0.005$		
CH ₃ + (Pt)	→ CH ₃ (Pt)	$S_0 = 1$		
CH ₄ + C(Pt)	→ C ₂ H ₄ (Pt)*	$S_0 = 7 \cdot 10^{-9}$		$\epsilon(\Theta_{C(Pt)}) = -47500$ J/mol
CH ₄ + 2 (Pt)	→ H(Pt) + CH ₃ (Pt)	$S_0 = 0.0009$		
CH ₄ + (Pt)	→ CH ₃ (Pt) + OH(Pt)	$5.000 \cdot 10^8$	42000	$+8000 \cdot \Theta_{O(Pt)}$ $\beta = 0.7$
	+ O(Pt)			
CH ₄ + (Pt)	→ CH ₃ (Pt) + H ₂ O(Pt)	$S_0 = 1$		
	+ OH(Pt)			
C ₂ H ₂ + (Pt)	→ C ₂ H ₂ (Pt)	$S_0 = 0.05$		
C ₂ H ₄ + (Pt)	→ C ₂ H ₄ (Pt)	$S_0 = 0.015$		
C ₂ H ₅ + (Pt)	→ C ₂ H ₅ (Pt)	$S_0 = 1$		
C ₂ H ₆ + 2 (Pt)	→ C ₂ H ₆ (Pt) ²	$S_0 = 0.015$		
H(Pt)	→ H + (Pt)	$6.000 \cdot 10^{13}$	254400	$-5000 \cdot \Theta_{H(Pt)}$
H(Pt) + H(Pt)	→ H ₂ + 2 (Pt)	$3.700 \cdot 10^{17}$	67400	$-10000 \cdot \Theta_{H(Pt)}$
CH ₂ (Pt)	→ H ₂ + C(Pt)	$7.690 \cdot 10^{13}$	25100	$-50000 \cdot \Theta_{C(Pt)}$
O(Pt)	→ O + (Pt)	$1.000 \cdot 10^{13}$	358800	$-94140 \cdot \Theta_{O(Pt)}$
O(Pt) + O(Pt)	→ O ₂ + 2 (Pt)	$3.700 \cdot 10^{17}$	227400	$-188280 \cdot \Theta_{O(Pt)}$
OH(Pt)	→ OH + (Pt)	$5.000 \cdot 10^{13}$	251100	$-167360 \cdot \Theta_{O(Pt)}$
H ₂ O(Pt)	→ H ₂ O + (Pt)	$4.500 \cdot 10^{12}$	41800	
CO(Pt)	→ CO + (Pt)	$2.500 \cdot 10^{16}$	146000	$-33000 \cdot \Theta_{CO(Pt)}$
CO ₂ (Pt)	→ CO ₂ + (Pt)	$1.000 \cdot 10^{12}$	27070	
CH ₃ (Pt)	→ CH ₃ + (Pt)	$1.000 \cdot 10^{13}$	163000	
H(Pt) + CH ₃ (Pt)	→ CH ₄ + 2 (Pt)	$1.500 \cdot 10^{16}$	50000	$-2800 \cdot \Theta_{H(Pt)}$
CH ₃ (Pt) + H ₂ O(Pt)	→ CH ₄ + (Pt)	$2.500 \cdot 10^{16}$	23000	
	+ OH(Pt)			

		A [mol,m,s]	E_A [J/mol]		
$\text{CH}_3(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{CH}_4 + (\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{17}$	85900	
		$+ \text{O}(\text{Pt})$			
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2 + (\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{12}$	58600	
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_4 + (\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{11}$	50200	
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$\text{CH}_4 + \text{C}(\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{10}$	25500	$-47500 \cdot \Theta_{\text{C}(\text{Pt})}$
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{13}$	172970	
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{Pt})^2$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_6 + 2 (\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{13}$	20900	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{O}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$	$1.280 \cdot 10^{17}$	11200	
$(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{O}(\text{Pt})$	$7.390 \cdot 10^{15}$	77300	$-73220 \cdot \Theta_{\text{O}(\text{Pt})}$
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$	$2.040 \cdot 10^{17}$	66220	
$(\text{Pt}) + \text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$	$1.150 \cdot 10^{15}$	101400	$-167360 \cdot \Theta_{\text{O}(\text{Pt})}$
$\text{OH}(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{O}(\text{Pt}) + \text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$	$7.400 \cdot 10^{16}$	74000	
$\text{O}(\text{Pt}) + \text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{OH}(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{16}$	43100	$-240580 \cdot \Theta_{\text{O}(\text{Pt})}$
$\text{C}(\text{Pt}) + \text{O}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{CO}(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{15}$	0	
$(\text{Pt}) + \text{CO}(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}(\text{Pt}) + \text{O}(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{15}$	236500	$-33000 \cdot \Theta_{\text{CO}(\text{Pt})}$
$\text{O}(\text{Pt}) + \text{CO}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{CO}_2(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{15}$	117600	$-33000 \cdot \Theta_{\text{CO}(\text{Pt})}$
$(\text{Pt}) + \text{CO}_2(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{O}(\text{Pt}) + \text{CO}(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{15}$	173300	$-94140 \cdot \Theta_{\text{O}(\text{Pt})}$
$\text{OH}(\text{Pt}) + \text{CO}(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{CO}_2(\text{Pt})$	$2.000 \cdot 10^{15}$	38700	$-30000 \cdot \Theta_{\text{CO}(\text{Pt})}$
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{CO}_2(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{OH}(\text{Pt}) + \text{CO}(\text{Pt})$	$2.000 \cdot 10^{15}$	28300	
$(\text{Pt}) + \text{CH}_3(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{CH}_2(\text{Pt})$	$1.262 \cdot 10^{18}$	70300	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{CH}_2(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{CH}_3(\text{Pt})$	$3.090 \cdot 10^{18}$	0	$-2800 \cdot \Theta_{\text{H}(\text{Pt})}$
$(\text{Pt}) + \text{CH}_2(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{CH}(\text{Pt})$	$7.314 \cdot 10^{18}$	58900	$+50000 \cdot \Theta_{\text{C}(\text{Pt})}$
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{CH}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{CH}_2(\text{Pt})$	$3.090 \cdot 10^{18}$	0	$-2800 \cdot \Theta_{\text{H}(\text{Pt})}$
$(\text{Pt}) + \text{CH}(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}(\text{Pt})$	$3.090 \cdot 10^{18}$	0	$-2800 \cdot \Theta_{\text{H}(\text{Pt})}$
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{CH}(\text{Pt})$	$1.248 \cdot 10^{18}$	138000	
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{Pt})^2 + \text{O}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{17}$	25100	
		$+ \text{OH}(\text{Pt})$			
$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{Pt})^2 + \text{O}(\text{Pt})$	$1.350 \cdot 10^{22}$	77400	
		$+ \text{OH}(\text{Pt})$			
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})^*$	$1.000 \cdot 10^{13}$	83300	
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{13}$	75300	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{Pt})^2$	$3.700 \cdot 10^{17}$	41800	
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{Pt})^2$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{Pt})$	$7.000 \cdot 10^{12}$	57700	
$\text{CH}_3(\text{Pt}) + \text{CH}_3(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{Pt})^2$	$1.000 \cdot 10^{17}$	14500	
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{Pt})^2$	\rightarrow	$\text{CH}_3(\text{Pt}) + \text{CH}_3(\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{13}$	89000	
$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})^*$	$1.000 \cdot 10^{18}$	54400	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{17}$	29300	
$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})$	$2.000 \cdot 10^{18}$	99100	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})^*$	$3.700 \cdot 10^{17}$	75300	

		A [mol,m,s]	E_A [J/mol]		
$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})^*$	$3.700 \cdot 10^{17}$	128500	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})^*$	$3.700 \cdot 10^{17}$	57300	
$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})^*$	$3.700 \cdot 10^{17}$	112700	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{17}$	33500	
$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{Pt})^*$	$3.700 \cdot 10^{17}$	121300	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})^*$	$3.700 \cdot 10^{17}$	51700	
$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{CH}_3(\text{Pt}) + \text{C}(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{17}$	46900	+50000 $\cdot \Theta_{\text{C}(\text{Pt})}$
$\text{CH}_3(\text{Pt}) + \text{C}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{17}$	46000	
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{Pt})^*$	$1.000 \cdot 10^{13}$	61500	
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{13}$	4200	
$\text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})^*$	$1.000 \cdot 10^{13}$	176000	
$\text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})^*$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{Pt})$	$1.000 \cdot 10^{13}$	128600	
$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{17}$	133500	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{17}$	66900	
$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}(\text{Pt})$	\rightarrow	$\text{CH}(\text{Pt}) + \text{C}(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{17}$	125100	
$\text{CH}(\text{Pt}) + \text{C}(\text{Pt})$	\rightarrow	$(\text{Pt}) + \text{C}_2\text{H}(\text{Pt})$	$3.700 \cdot 10^{17}$	121300	

B.4 Platin/Rhodium-Mechanismus für einen 3-Wege-Katalysator

Bei Verwendung dieses von Chatterjee [22] entwickelten Oberflächen-Reaktionsmechanismus können Oszillationen auftreten.

	A [mol,m,s]	E_A [kJ/mol]
Platin-Adsorptionsreaktionen		
$O_2 + (Pt) + (Pt) \rightarrow O(Pt) + O(Pt)$		$S_0 = 0.07$
$C_3H_6 + (Pt) + (Pt) \rightarrow C_3H_6(Pt)$		$S_0 = 0.98$
$C_3H_8 + (Pt) \rightarrow C_3H_8(Pt)$		$S_0 = 6.8 \cdot 10^{-4}$
$H_2O + (Pt) \rightarrow H_2O(Pt)$		$S_0 = 0.75$
$CO_2 + (Pt) \rightarrow CO_2(Pt)$		$S_0 = 0.005$
$CO + (Pt) \rightarrow CO(Pt)$		$S_0 = 0.84$
Platin-Desorptionsreaktionen		
$O(Pt) + O(Pt) \rightarrow O_2 + (Pt) + (Pt)$	$3.70 \cdot 10^{19}$	213.0 $-93.3 \cdot \Theta_{O(Pt)}$
$C_3H_6(Pt) \rightarrow C_3H_6 + (Pt) + (Pt)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	72.7
$C_3H_8(Pt) \rightarrow C_3H_8 + (Pt)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	44.0
$H_2O(Pt) \rightarrow H_2O + (Pt)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	40.3
$CO(Pt) \rightarrow CO + (Pt)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	136.4 $-44.0 \cdot \Theta_{CO(Pt)}$
$CO_2(Pt) \rightarrow CO_2 + (Pt)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	27.1
Reaktionen auf der Platin-Oberfläche		
$C_3H_8(Pt) + (Pt) \rightarrow C_3H_7(Pt) + H(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	75.4
$C_3H_7(Pt) + H(Pt) \rightarrow C_3H_8(Pt) + (Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	48.8
$C_3H_7(Pt) + 2(Pt) \rightarrow CH_3(Pt) + 2 CH_2(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	$\cdot \Theta_{(Pt)}^{-1}$ 20.5
$C_3H_6(Pt) \rightarrow C_3H_5(Pt) + H(Pt)$	$1.00 \cdot 10^{13}$	75.4
$C_3H_5(Pt) + H(Pt) \rightarrow C_3H_6(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	48.8
$C_3H_5(Pt) + (Pt) \rightarrow C_2H_3(Pt) + CH_2(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	108.2
$C_2H_3(Pt) + CH_2(Pt) \rightarrow C_3H_5(Pt) + (Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	6.5
$C_2H_3(Pt) + (Pt) \rightarrow CH_3(Pt) + C(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	46.0
$CH_3(Pt) + C(Pt) \rightarrow C_2H_3(Pt) + (Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	46.9
$CH_3(Pt) + O(Pt) \rightarrow CH_2(Pt) + OH(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	27.2
$CH_2(Pt) + OH(Pt) \rightarrow CH_3(Pt) + O(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	25.1
$CH_2(Pt) + O(Pt) \rightarrow CH(Pt) + OH(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	25.1
$CH(Pt) + OH(Pt) \rightarrow CH_2(Pt) + O(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	34.3
$CH(Pt) + O(Pt) \rightarrow C(Pt) + OH(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	25.1
$C(Pt) + OH(Pt) \rightarrow CH(Pt) + O(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	231.4
$CH_3(Pt) + OH(Pt) \rightarrow CH_2(Pt) + H_2O(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	60.7
$CH_2(Pt) + H_2O(Pt) \rightarrow CH_3(Pt) + OH(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	25.1
$CH_2(Pt) + OH(Pt) \rightarrow CH(Pt) + H_2O(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	49.4
$CH(Pt) + H_2O(Pt) \rightarrow CH_2(Pt) + OH(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	25.1
$CH(Pt) + OH(Pt) \rightarrow C(Pt) + H_2O(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	25.1
$C(Pt) + H_2O(Pt) \rightarrow CH(Pt) + OH(Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	197.9
$O(Pt) + H(Pt) \rightarrow OH(Pt) + (Pt)$	$3.70 \cdot 10^{17}$	11.5
$OH(Pt) + (Pt) \rightarrow O(Pt) + H(Pt)$	$5.77 \cdot 10^{18}$	74.9

		A [mol,m,s]	E_A [kJ/mol]	
H(Pt) + OH(Pt)	→	H ₂ O(Pt) + (Pt)	$3.70 \cdot 10^{17}$	17.4
H ₂ O(Pt) + (Pt)	→	H(Pt) + OH(Pt)	$3.66 \cdot 10^{17}$	73.6
OH(Pt) + OH(Pt)	→	H ₂ O(Pt) + O(Pt)	$3.70 \cdot 10^{17}$	48.2
H ₂ O(Pt) + O(Pt)	→	OH(Pt) + OH(Pt)	$2.35 \cdot 10^{16}$	41.0
O(Pt) + CO(Pt)	→	CO ₂ (Pt) + (Pt)	$3.70 \cdot 10^{16}$	108.0 $-44.0 \cdot \Theta_{CO(Pt)}$
CO ₂ (Pt) + (Pt)	→	O(Pt) + CO(Pt)	$3.70 \cdot 10^{17}$	173.3 $+125.1 \cdot \Theta_{O(Pt)}$
O(Pt) + C(Pt)	→	CO(Pt) + (Pt)	$3.70 \cdot 10^{17}$	0.0
CO(Pt) + (Pt)	→	O(Pt) + C(Pt)	$3.70 \cdot 10^{17}$	236.9 $+125.1 \cdot \Theta_{O(Pt)}$
NO-Reduktion auf Platin				
NO + (Pt)	→	NO(Pt)	$S_0 = 0.85$	
NO(Pt)	→	NO + (Pt)	$1.00 \cdot 10^{16}$	90.0
N(Pt) + N(Pt)	→	N ₂ + (Pt) + (Pt)	$3.70 \cdot 10^{17}$	113.9
NO(Pt) + (Pt)	→	O(Pt) + N(Pt)	$1.00 \cdot 10^{17}$	62.8
O(Pt) + N(Pt)	→	NO(Pt) + (Pt)	$3.70 \cdot 10^{17}$	123.0 $-60.0 \cdot \Theta_{O(Pt)}$
Rhodium-Adsorptionsreaktionen				
O ₂ + (Rh) + (Rh)	→	O(Rh) + O(Rh)	$S_0 = 0.01$	
CO + (Rh)	→	CO(Rh)	$S_0 = 0.5$	
NO + (Rh)	→	NO(Rh)	$S_0 = 0.5$	
Rhodium-Desorptionsreaktionen				
O(Rh) + O(Rh)	→	O ₂ + (Rh) + (Rh)	$3.00 \cdot 10^{17}$	293.3
CO(Rh)	→	CO + (Rh)	$1.00 \cdot 10^{14}$	132.3 $-167.6 \cdot \Theta_{N(Rh)}$
NO(Rh)	→	NO + (Rh)	$5.00 \cdot 10^{13}$	108.9
N(Rh) + N(Rh)	→	N ₂ + (Rh) + (Rh)	$1.11 \cdot 10^{15}$	136.9 $-66.8 \cdot \Theta_{N(Rh)}$
O(Rh) + CO(Rh)	→	CO ₂ + (Rh) + (Rh)	$3.70 \cdot 10^{16}$	59.9
NO-Reduktion auf Rhodium				
NO(Rh) + (Rh)	→	O(Rh) + N(Rh)	$2.22 \cdot 10^{18}$	79.5

Anhang C

Symbolverzeichnis

Für spezifische und molare Größen werden teilweise kontextabhängig identische Formelzeichen verwendet. Die Maßeinheit bezieht sich dann jeweils auf kg oder mol, was in folgender Tabelle durch die Einheit M ausgedrückt wird.

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	präexponentieller Faktor	(mol,m,s)
A	Flächeninhalt	m^2
C	Wärmekapazität	$J K^{-1}$
c	Troe-Konstante	1
c_i	Konzentration	$mol m^{-3}$
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck	$J M^{-1} K^{-1}$
c_V	spezifische Wärmekapazität bei konst. Volumen	$J M^{-1} K^{-1}$
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
D_s	effektiver Diffusionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
d	Troe-Konstante	1
E_a	Aktivierungsenergie	$J mol^{-1}$
F	Freie Energie	J
F	Modulationsfunktion für druckabhängige Reaktionen	1
$F_{cat/geo}$	Verhältnis katalytischer zu geometrischer Oberfläche	1
F_{cent}	Troe-Modulationsterm	1
f	Anzahl der Freiheitsgrade	1
G	Freie Enthalpie	J
g_i	spezifische Freie Enthalpie	$J M^{-1}$
g_i	Vektor der Fallbeschleunigung	$m s^{-2}$
H	Enthalpie	J
\dot{H}_i	Enthalpiefluss	$J s^{-1}$
h_i	spezifische Enthalpie	$J M^{-1}$
j_{si}	Diffusionsstrom	$kg m^{-2} s^{-1}$

Symbol	Beschreibung	Einheit
K_c	Gleichgewichtskonstante (Konzentrationen)	$\text{mol}^x \text{m}^{-3x}$
K_p	Gleichgewichtskonstante (Druck)	1
k_B	Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
k_0	Niederdruck-Grenzgeschwindigkeitskonstante	(mol,m,s)
k_∞	Hochdruck-Grenzgeschwindigkeitskonstante	(mol,m,s)
k_f	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion	(mol,m,s)
k_r	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion	(mol,m,s)
k_W	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
\bar{M}	mittlere molare Masse	kg mol^{-1}
M_i	molare Masse	kg mol^{-1}
M_{ij}	reduzierte molare Masse	1
\dot{m}_i	Massenfluss	kg s^{-1}
$\dot{m}_{s,i}$	Spezies-Massenfluss	kg s^{-1}
N_A	Avogadro-Konstante	$N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n	Troe-Konstante	1
n_i	Normalen-Vektor	1
P_{ij}	Schub-Spannungs-Tensor	Pa
p	Druck	Pa
\dot{p}_i	Impulsfluss	kg m s^{-2}
p_r	reduzierter Druck	1
p_z	axialer Druckgradient	Pa m^{-1}
Q	Wärme	J
q_H	Wärmequellterm	W m^{-3}
q_i	Wärmestromdichte	W m^{-2}
R	allgemeine Gaskonstante	$R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	radiale Koordinate	m
S	Entropie	J K^{-1}
S_i	Haftkoeffizient	1
s_i	spezifische Entropie	$\text{J M}^{-1} \text{K}^{-1}$
\dot{s}_i	Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
T	Temperatur	K
T^*	reduzierte Temperatur	1
T^*	Troe-Parameter	K
T^{**}	Troe-Parameter	K
T^{***}	Troe-Parameter	K
T_W	Wandtemperatur	K
t	Zeit	s
u	axiale Geschwindigkeitskomponente	m s^{-1}
\hat{u}	Dichte der inneren Energie	J M^{-1}
V	Volumen	m^3
v	radiale Geschwindigkeitskomponente	m s^{-1}

Symbol	Beschreibung	Einheit
v_i	Geschwindigkeitsvektor	m s^{-1}
v_{St}	Stefan-Geschwindigkeit	m s^{-1}
X_i	Molenbruch	1
x_i	Ortsvektor	m
Y_i	Massenbruch	1
Z_{rot}	Relaxationsstoßzahl für die Rotation	1
z	axiale Koordinate	m
\mathfrak{R}	Menge der Reaktionen	-
\mathfrak{R}_{g}	Menge der Gasphasen-Reaktionen	-
\mathfrak{R}_{s}	Menge der Oberflächen-Reaktionen	-
\mathfrak{S}	Menge der Spezies	-
\mathfrak{S}_{g}	Menge der Gasphasen-Spezies	-
\mathfrak{S}_{M}	Menge der Stoßpartner-Spezies	-
\mathfrak{S}_{s}	Menge der Oberflächen-Spezies	-
α	Polarisierbarkeit	m^3
α	Troe-Parameter	1
α_{M}	Stoßeffizienz	1
α_p	Relaxationslänge für Druckgleichung	m
α_{θ}	Relaxationsparameter für Oberflächenbedeckungen	1
β	Temperaturexponent	1
Γ_s	Oberflächenplatzdichte	mol m^{-2}
γ_s	Washcoat-Effektivitätsfaktor	1
ε	Potenzialtiefe (Lennard-Jones-Potential)	J
ε_0	Permeabilitätskonstante $\varepsilon_0 = 8,854187816 \cdot 10^{-12}$	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$
ε_{ij}	reduzierte Potenzialtiefe	1
ϵ	Emissivität	1
ϵ_{ik}	bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
η	laminarer Viskositätskoeffizient	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
θ_i	Bedeckungsgrad	1
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
μ	Dipolmoment	C m
μ_{ik}	Änderung der Reaktionsordnung	1
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient	1
ν_i'	stöchiometrischer Koeffizient (Edukte)	1
ν_i''	stöchiometrischer Koeffizient (Produkte)	1
ξ	Korrekturfaktor	1
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Moleküldurchmesser (Lennard-Jones-Potenzial)	m
σ	Kanaldichte	m^{-2}

Symbol	Beschreibung	Einheit
σ_i	Anzahl okkupierter Oberflächenplätze	1
σ_{ij}	reduzierter Moleküldurchmesser	1
σ_S	Stefan-Boltzmann-Konstante	$\sigma_S = 5,67 \cdot 10^{-8}$ W m ⁻² K ⁻⁴
τ	Dimensionszahl	1
τ_{ij}	Reibungstensor	Pa
Φ_H	Wärmefluss	W m ⁻²
ϕ	azimutale Koordinate	1
Ω	Volumenelement	-
$\Omega^{(l,s)*}$	reduziertes Stoßintegral	1
$\dot{\omega}_i$	Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit	mol m ⁻³ s ⁻¹

Literaturverzeichnis

- [1] J. Argyris, G. Faust, M. Haase: *Die Erforschung des Chaos : eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure*. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1994.
- [2] U. M. Ascher, L. R. Petzold: *Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1998.
- [3] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*. VCH Weinheim, 2. Aufl., 1996.
- [4] M. Baerns: *Oxidative coupling of methane for utilization of natural gas*. In H. I. de Lesa et al. (Hrsg.): *Chemical reactor technology for environmental safe reactors and products*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993, 283–316.
- [5] I. Bauer, H. G. Bock, J. P. Schlöder: *DAESOL – a BDF-code for the numerical solution of differential algebraic equations*. IWR, Universität Heidelberg, 1998.
- [6] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz: *Evaluated kinetic data for combustion modeling*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 21, 1992, 411–429.
- [7] M. Belgued, H. Amariglio, P. Pareja, A. Ameriglio, J. Saint-Just: *Low temperature catalytic homologation of methane on platinum, ruthenium and cobalt*. *Catalysis Today* 13, 1992, 337–445.
- [8] A. Beretta, L. Piovesan, P. Forzatti: *An Investigation on the Role of a Pt/Al₂O₃ Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of Propane in Annular Reactor*. *J. of Catalysis* 184, 1999, 455–468.
- [9] A. Beretta, P. Forzatti, E. Ranzi: *Production of Olefins via Oxidative Dehydrogenation of Propane in Autothermal Conditions*. *J. of Catalysis* 184, 1999, 469–478.
- [10] A. Beretta, P. Baiardi, D. Prina, P. Forzatti: *Analysis of a catalytic annular reactor for very short contact times*. *Chem. Eng. Sci.* 54(6), 1999, 765–773.

- [11] A. Beretta, G. Grouppi, L. Majocchi, P. Forzatti: *Potentialities and drawbacks of the experimental approach to the study of high T and high GHSV kinetics*. Applied Catalysis A 187, 1999, 49–60.
- [12] A. Beretta, E. Ranzi, P. Forzatti: *Oxidative dehydrogenation of light paraffins in novel short contact time reactors. Experimental and theoretical investigation*. Chem. Eng. Sci. 56(3), 2001, 779–787.
- [13] A. Beretta, E. Ranzi, P. Forzatti: *Production of olefins via oxidative dehydrogenation of light paraffins at short contact times*. Catalysis Today 64(1–2), 2001, 103–111.
- [14] H. G. Bock, J. P. Schlöder, V. H. Schulz: *Numerik großer Differential-Algebraischer Gleichungen – Simulation und Optimierung*, IWR, Universität Heidelberg.
- [15] A. S. Bodke, S. S. Bharadwaj, L. D. Schmidt: *The Effect of Ceramic Supports on Partial Oxidation of Hydrocarbons over Noble Metal Coated Monoliths*. J. of Catalysis 179, 1998, 139–149.
- [16] A. S. Bodke, D. Henning, L. D. Schmidt, S. S. Bharadwaj, J. J. Maj, J. Siddall: *Oxidative Dehydrogenation of Ethane at Millisecond Contact Times: Effect of H₂ Addition*. J. of Catalysis 191, 2000, 62–74.
- [17] W. S. Brainerd, Ch. H. Goldberg, J. C. Adams: *Fortran 90 – Lehr- und Arbeitsbuch für das erfolgreiche Programmieren*. Oldenbourg, München, Wien, 1994.
- [18] J. Braun, Th. Hauber, H. Többen, P. Zacke, D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz: *Influence of Physical and Chemical Parameters on the Conversion Rate of a Catalytic Converter: A Numerical Simulation Study*. SAE 2000-01-0211.
- [19] J. Braun, Th. Hauber, H. Többen, J. Windmann, P. Zacke, D. Chatterjee, C. Correa, O. Deutschmann, L. Maier, S. Tischer, J. Warnatz: *Three-Dimensional Simulation of the Transient Behavior of a Three-Way Catalytic Converter*. SAE 2002-01-0065.
- [20] R. Burger: *Katalyse: Prinzipien*. Universität Bayreuth, 2001. <http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/katalyse2/katalyse2.htm> (Stand 03.02.2004)
- [21] O. V. Buyevskaya, D. Wolf, M. Baerns: *Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H₂. Transient studies on its mechanism*. Catalysis Letters 29, 1994, 249–260.

- [22] D. Chatterjee: *Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren*. Inaugural-Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [23] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, V. H. Rane: *Low-temperature catalytic selective partial oxidation of methane to CO and H₂ over Ni/Yb₂O₃*. Journal of Physical Chemistry 96, 1992, 8686–8688.
- [24] Christmann, K.: *Introduction to surface physical chemistry. Topics in physical chemistry*, Vol. 1, Springer, New York, 1991.
- [25] M. E. Coltrin, R. J. Kee, J. A. Miller: *A Mathematical Model of the Coupled Fluid Mechanics and Chemical Kinetics in a Chemical Vapor Deposition Reactor*. J. Electrochem. Soc. 131(2), 1984, 425–434.
- [26] M. E. Coltrin, R. J. Kee, J. A. Miller: *A Mathematical Model of Silicon Chemical Vapor Deposition*. J. Electrochem. Soc. 133(6), 1986, 1206–1213.
- [27] CREASLAF, Reaction Design, San Diego, CA.
<http://www.reactiondesign.com>
- [28] R. Dalla Betta: *Catalytic combustion gas turbine systems: the preferred technology for low emissions electric power production and co-generation*. Catalysis Today 35, 1997, 129–135.
- [29] P. Deuffhardt, E. Hairer, J. Zugk: *One-step and extrapolation methods for differential-algebraic systems*. Numerische Mathematik 51, 1987, 501–516.
- [30] O. Deutschmann: *Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen*. Inaugural-Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [31] O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt, J. Warnatz: *Numerical Modeling of Catalytic Ignition*. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1996, 1747–1754.
- [32] O. Deutschmann, L. D. Schmidt: *Modelling the Partial Oxidation of Methane in a Short-Contact-Time Reactor*. AIChE Journal 44(11), 1998, 2465–2477.
- [33] O. Deutschmann, L. D. Schmidt: *Two-Dimensional Modelling of Partial Oxidation of Methane on Rhodium in a Short Contact Time Reactor*. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1998, 2283–2291.

- [34] O. Deutschmann, L. I. Maier, U. Riedel, A. H. Stroemman, R. W. Dibble: *Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum*. *Catalysis Today* 59, 2000, 141–150.
- [35] O. Deutschmann, R. Schwiedernoch, L. Maier, D. Chatterjee: *Natural gas conversion in monolithic catalysts: Interaction of chemical reactions and transport phenomena. Studies in surface science and catalysis*. In E. Iglesia, J. J. Spivey, T. H. Fleisch (Hrsg.): *Natural gas conversion VI*, vol. 136, Elsevier, Amsterdam, 2001, 215–258.
- [36] O. Deutschmann: *Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors*. Habilitationsschrift, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [37] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, Ch. Correa, D. Chatterjee, J. Warnatz: *DETCHEM-PACKAGE – User Manual*. Version 1.5.4, Steinbeis-Transferzentrum - Simulation reaktiver Strömungen, Heidelberg, 2003. <http://www.detchem.com>
- [38] U. Dogwiler, P. Benz, I. Mantzaras: *Two-dimensional modelling for catalytically stabilized combustion of a lean methane-air mixture with elementary homogeneous and heterogeneous chemical reactions*. *Combustion and Flame* 116, 1999, 243–258.
- [39] R. Ehrig, U. Nowak, L. Oeverdieck, P. Deuffhard: *Advanced extrapolation methods for large scale differential algebraic problems*. In: *High Performance Scientific and Engineering Computing*, H.-J. Bungartz, F. Durst, Ch. Zenger (eds.), *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*, Springer Vol. 8, 1999, 233–244.
- [40] G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp (Hrsg.): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley/VCH, New York, Weinheim, 1997.
- [41] G. Ertl: *Dynamics of Reactions at Surfaces*. In: B. C. Gates, H. Knözinger: *Impact of Surface Science on Catalysis*. Academic Press, San Diego, 2000.
- [42] FLUENT 6.0, Fluent Inc., Lebanon, New Hampshire, 2001.
- [43] P. Forzatti, G. Groppi: *Catalytic combustion for the production of energy*. *Catalysis Today* 54, 1999, 165–180.
- [44] O. Großhans, O. Deutschmann, V. Schulz: *Optimal Control of a Reactive Stagnation Flow*. IWR, Universität Heidelberg, 1999.
- [45] Ch. Großmann, H.-G. Roos: *Numerik partieller Differentialgleichungen*. Teubner, Stuttgart, 2. Aufl., 1994.

- [46] R. H. Güting: *Datenstrukturen und Algorithmen*. B.G.Teubner, Stuttgart, 1992.
- [47] J. Hagen: *Industrial Catalysis. A Practical Approach*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [48] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski, W. J. Thomas: *Finite Element Model for a Catalytic Monolith Reactor*. Computers Chemical Engineering 16, 1992, 654–657.
- [49] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski: *Introduction to Catalytic Combustion*. Gordon and Breach, New York, 1997.
- [50] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski: *A study of Nusselt and Sherwood numbers in a monolithic reactor*. Catalysis Today 47, 1999, 295–303.
- [51] K. Heitnes, S. Lindeberg, O. A. Rokstad, A. Holmen: *Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas*. Catalysis Today 24, 1995, 211–216.
- [52] G. Henrion, A. Henrion, R. Henrion: *Beispiele zur Datenanalyse mit BASIC-Programmen*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988.
- [53] D. A. Hickman, L. D. Schmidt: *Steps in CH₄ oxidation on Pt and Rh surfaces: High temperature reactor simulation*. AIChE Journal 39(7), 1993, 1164–1177.
- [54] D. A. Hickman, L. D. Schmidt: *Syngas Formation by Direct Catalytic Oxidation of Methane*. Science 259, 1993, 343–346.
- [55] A. C. Hindmarsh: *ODEPACK, a Systematized Collection of ODEsolvers*. in R. S. Stepleman et al. (eds.): Scientific Computing, Amsterdam, 1983, 55–64.
- [56] J. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1964.
- [57] M. Huff, L. D. Schmidt: *Ethylene Formation by Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Monoliths at Very Short Contact Times*. Journal of Physical Chemistry 97(45), 1993, 11815.
- [58] R. Jahn, D. Snita, M. Kubicek, M. Marek: *3D-modelling of monolith reactors*. Catalysis Today 38, 1997, 39–46.
- [59] G. B. Kauffman: *Johann Wolfgang Dobereiner's Feuerzeug on the sesquicentennial anniversary of his death*. Platinum Met. Rev. 43 (3), 1999, 122–128.

- [60] V. Karbach: *Validierung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen*. Diplom-Arbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1997.
- [61] R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin, J. A. Miller: *A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties*. Sandia Report SAND86-8246, Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1986.
- [62] R. J. Kee, M. E. Coltrin, P. Glarborg: *Chemically Reacting Flow. Theory & Practice*. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2003.
- [63] R. Kissel-Osterrieder, F. Behrendt, J. Warnatz, U. Metka, H.-R. Volpp, J. Wolfrum: *Experimental and Theoretical Investigation of the CO-Oxidation on Platinum: Bridging the Pressure and Materials Gap*. Twenty-Eighth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 2000, 1341–1348.
- [64] S. T. Kolaczkowski: *Modelling catalytic combustion in monolith reactors – challenges faced*. Catalysis Today 47, 1999, 209–218.
- [65] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, A. M. Stamatelos: *Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converters*. Applied Catalysis B: Environmental 12, 1997, 161–191.
- [66] V. Kumar: *Introduction to Finite Volume Method*. Ferien-Akademie 1999, Kurs 9: Numerische Methoden in der Fluid- und Strukturmechanik, University of Erlangen-Nürnberg, 1999.
- [67] L. D. Landau, E. M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 6: Hydrodynamik*. Akademie Verlag GmbH, Berlin, 5. Aufl., 1991.
- [68] L. Li, R. Borry, E. Iglesia: *Reaction-transport simulations of non oxidative methane conversion with continuous hydrogen removal – homogeneous-heterogeneous reaction pathways*. Chemical Engineering Science 56, 2001, 1869–1881.
- [69] D. R. Lide (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, 75th ed., 1994.
- [70] E. P. J. Mallens, J. H. B. Hoebink, G. B. Marin: *The reaction mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas: A transient kinetic study over rhodium and a comparison with platinum*. Journal of Catalysis 167, 1997, 43–46.

- [71] I. Mantzaras, C. Appel, P. Benz: *Catalytic Combustion of Methane/Air Mixtures over Platinum: Homogeneous Ignition Distances in Channel Flow Configurations*. Twenty-Eighth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 2000, 1349–1357.
- [72] I. Mantzaras, C. Appel, P. Benz, U. Dogwiler: *Numerical Modeling of Turbulent Catalytically Stabilized Channel Flow Combustion*. Catalysis Today 59, 2000, 3–17.
- [73] A. P. Martin, N. S. Will, A. Bordet, P. Cornet, C. Gondoin, X. Mouton: *Effect of Flow Distribution on Emissions Performance of Catalytic Converters*. SAE 980936.
- [74] S. Mathur, P. K. Tondon, S. C. Saxena: *Thermal Conductivity of Binary, Ternary and Quaternary Mixtures of Rare Gases*. Molecular Physics 12, 1967, 569–579.
- [75] U. Metka: *Untersuchung von Teilschritten der heterogenen Reaktion von CO mit NO an Platin mittels der Summenfrequenz-Spektroskopie*. Inaugural-Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [76] B. Noll: *Numerische Strömungsmechanik – Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1993.
- [77] T. Pery, M. G. Schweitzer, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, L. Ciossu, O. Deutschmann, J. Warnatz: *Sum-frequency generation in situ study of CO adsorption and catalytic CO oxidation on rhodium at elevated pressures*. Twenty-Ninth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 2002, in press.
- [78] G. N. Pontikakis: *Modeling, Reaction Schemes and Kinetic Parameter Estimation in Automotive Catalytic Converters and Diesel Particulate Filters*. Thesis, Aristotle University Thessaloniki, 2003.
- [79] W. C. Pfefferle, L. D. Pfefferle: *Catalytically stabilized combustion*. Progress in Energy and Combustion Science 12, 1986, 25–41.
- [80] L. L. Raja, R. J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, L. D. Schmidt: *A Critical Evaluation of Navier-Stokes, Boundary-Layer and Plug-Flow Models of the Flow and Chemistry in a Catalytic-Combustion Monolith*. Catalysis Today 59, 2000, 47–60.
- [81] H. Schlichting: *Grenzschicht-Theorie*, Verlag G. Braun, Karlsruhe, 8. Auflage, 1982.

- [82] L. D. Schmidt, J. Siddaal, M. Bearden: *New Ways to Make Old Chemicals*. AIChE Journal 46, 2000, 1492–1495.
- [83] R. Schwiedernoch: *Untersuchung zur katalytischen Partialoxidation von Methan an mit Rhodium beladenen Monolithen*. Diplom-Arbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [84] R. Schwiedernoch, S. Tischer, O. Deutschmann, J. Warnatz: *Experimental and numerical investigation of the ignition of methane combustion in a platinum-coated honeycomb monolith*. Twenty-Ninth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 2002, 1005–1011.
- [85] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann: *Experimental and numerical study on the transient behaviour of partial oxidation of methane in a catalytic monolith*. Chemical Engineering Science 58, 2003, 633–642.
- [86] Tecplot User's Manual Version 9, Revision 2, Amtec Engineering Inc., Bellevue, Washington, 2001.
- [87] S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann: *Transient three-dimensional simulation of a catalytic combustion monolith using detailed models for heterogeneous and homogeneous reactions and transport phenomena*. Catalysis Today 69, 2001, 57–62.
- [88] G. Vesper, L. D. Schmidt: *Ignition and extinction in the catalytic oxidation of hydrocarbons over platinum*. AIChE Journal 45, 1996, 1077–1087.
- [89] G. Vesper, J. Frauhammer: *Modelling steady state and ignition during catalytic methane oxidation in a monolith reactor*. Chemical Engineering Science 55, 2000, 2271–2286.
- [90] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble: *Verbrennung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 3. Aufl., 2001.
- [91] J. Windmann, J. Braun, P. Zacke, S. Tischer, O. Deutschmann, J. Warnatz: *Impact of the Inlet Flow Distribution on the Light-Off Behavior of a 3-Way Catalytic Converter*. SAE 2003-01-0937.
- [92] M. Wolf, O. Deutschmann, F. Behrendt, J. Warnatz: *Kinetic model of an oxygen-free methane conversion on a platinum catalyst*. Catalysis Letters 61, 1999, 15–25.
- [93] D. K. Zerkle, M. D. Allendorf, M. Wolf, O. Deutschmann: *Understanding Homogeneous and Heterogeneous Contributions to the Platinum-Catalyzed Partial Oxidation of Ethane in a Short-Contact-Time Reactor*. J. of Catalysis 196(1), 2000, 18–39.

Danksagung

Zum Abschluss der Arbeit möchte ich all denen danken, die mich bei ihrem Zustandekommen hilfreich begleitet haben. Besonderer Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann und Herrn Prof. Dr. Jürgen Warnatz für die Aufgabenstellung und Betreuung der Arbeit auf diesem interessanten Gebiet sowie für ihre Unterstützung in jeglicher Hinsicht,
- Frau Renate Schwiedernoch für die gute Zusammenarbeit bei der Bereitstellung der experimentellen Daten sowie für ihre Hilfe bei der Erstellung der Endfassung dieser Arbeit und bei der Gestaltung von Abbildungen,
- Frau Dr. Chrys Fechtenkötter (Correa) und Herrn Dr. Daniel Chatterjee für ihre Beiträge an der Entwicklung des Software-Pakets DETCHEM und die fruchtbaren Diskussionen, die zum Gelingen des Projektes beigetragen haben,
- Herrn Stefan Kleditzsch und Herrn Jürgen Moldenhauer für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft über alle möglichen Hard- und Softwareangelegenheiten,
- der Firma J. Eberspächer GmbH & Co, insbesondere vertreten durch Frau Julia Halbei (Windmann), für die ausgezeichnete Zusammenarbeit beim Einsatz der DETCHEM-Software und den daraus erwachsenen Publikationen,
- den Universitäten Heidelberg und Karlsruhe sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung der wissenschaftlichen Arbeit,
- dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Finanzierung eines vierwöchigen Aufenthaltes an der Kansas State University,
- Prof. Keith Hohn, Kansas State University, für die interessante Zusammenarbeit in seinem Arbeitskreis,
- allen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe “Reaktive Strömungen” des IWR der Universität Heidelberg sowie der Arbeitsgruppe am ICT der Universität Karlsruhe für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die gemeinsam verbrachte Zeit
- sowie meinen Eltern und Freunden für die von ihnen entgegengebrachte liebevolle Unterstützung in der zurückliegenden Zeit.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Heidelberg,