

Experimentelle und numerische Beschreibung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse

Habilitationsschrift

vorgelegt von

Frank Behrendt

aus Essen

Fakultät für Energietechnik der Universität Stuttgart

1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.0.1	Einführung	1
1.0.2	Vorarbeiten	2
1.0.3	Struktur dieser Arbeit	4
2	Kopplung von Gasphase und reaktiver Oberfläche	7
2.1	Einführung	7
2.2	Die Erhaltungsgleichungen in ihrer allgemeinen Form	7
2.2.1	Struktur der Erhaltungsgleichungen	7
2.2.2	Kontinuitätsgleichung	9
2.2.3	Erhaltung der Teilchenmassen	9
2.2.4	Impulserhaltung	9
2.2.5	Energieerhaltung	10
2.2.6	Zustandsgleichung	10
2.2.7	Primitive Form der Erhaltungsgleichungen	11
2.3	Kopplung von Gasphasen- und Oberflächenprozessen	12
2.3.1	Erhaltungsgleichung an der Phasengrenze	12
2.3.2	Massenströme an der Phasengrenze	13
2.3.3	Oberflächenbedeckung	13
2.3.4	Temperatur an der Phasengrenze	14
2.4	Transportprozesse	15
2.4.1	Diffusion	16
2.4.2	Viskosität	17
2.4.3	Energietransport	17
2.4.4	Energietransport am Festkörper	18
2.4.5	Transportkoeffizienten	19
2.5	Thermodynamische Größen	21
2.5.1	Thermochemie in der Gasphase	21
2.5.2	Thermochemie an der Oberfläche	23
3	Reaktionskinetik	25
3.1	Elementarreaktionen	25
3.2	Reaktionen in der Gasphase	25
3.3	Heterogene Reaktionen	27
3.4	Reaktionsmechanismen an Oberflächen	28
3.4.1	Adsorption	29
3.4.2	Reaktion	30
3.4.3	Desorption	31
3.5	Heterogene Wasserstoffoxidation auf Platin	32
3.5.1	Gasphasenreaktionen	32
3.5.2	Oberflächenreaktionen	32
3.6	Heterogene Wasserstoffoxidation auf Palladium	36
3.6.1	Oberflächenreaktionen	36

3.7	Heterogene Kohlenmonoxid-Oxidation auf Platin	38
3.7.1	Gasphasenreaktionen	38
3.7.2	Oberflächenreaktionen	38
3.8	Heterogene Methanoxidation auf Platin	41
3.8.1	Gasphasenreaktionen	41
3.8.2	Oberflächenreaktionen	41
4	Das Mean-Field-Modell der katalytischen Verbrennung	43
4.1	Einführung	43
4.2	Experiment und Meßtechnik	44
4.2.1	Experimenteller Aufbau	44
4.2.2	Raman-Spektroskopische Untersuchungen	49
4.2.3	Laser-Induzierte Fluoreszenz	50
4.3	Modell und Simulation	52
4.3.1	Zündkriterien	52
4.3.2	Modellierung der Staupunktströmung	55
4.4	Das Wasserstoff-Sauerstoff-System	57
4.4.1	Oxidation an Platin	57
4.4.2	Gasphasenmessungen zur Wasserstoffoxidation an Platin	67
4.4.3	Oxidation an Palladium	72
4.5	Das Kohlenmonoxid-Sauerstoff-System	75
4.6	Das Methan-Sauerstoff-System	82
4.6.1	Stickstoffverdünnte Methan-Sauerstoff-Mischungen	83
4.6.2	Methan-Luft-Mischungen	87
5	Modellerweiterung durch einen Monte-Carlo-Ansatz	92
5.1	Einleitung	92
5.2	Die Modell-Formulierung	93
5.2.1	Gittergasmodell	93
5.2.2	Markov-Prozesse	93
5.2.3	Mastergleichung	94
5.2.4	Monte-Carlo-Methode	94
5.2.5	Erzeugung von Zufallszahlen	96
5.3	Kinetische Daten	96
5.4	Kopplung der Oberflächenreaktionen an die Gasphase	96
5.5	Ergebnisse	97
5.6	Zusammenfassung	104
6	Abscheidung künstlicher Diamantschichten	105
6.1	Einführung	105
6.2	Wachstumsmechanismus	107
6.2.1	CH ₃ -Mechanismus	107
6.2.2	CH ₂ -, CH- und C-Mechanismus	110
6.2.3	Oxidationsmechanismus	112
6.3	Flammenreaktor	113

6.3.1	Formulierung des Modells	113
6.3.2	Acetylen-Sauerstoff-Flammen bei niedrigem Druck	114
6.3.3	Acetylen-Sauerstoff-Flammen bei Normaldruck	118
6.4	Zusammenfassung	119
7	Zusammenfassung und Ausblick	121
A	Literatur	124
B	Mechanismen der Gasphasenreaktionen	141
C	Mechanismen der Oberflächenreaktionen	149
D	Symbole und Abkürzungen	150

1 Einleitung

1.0.1 Einführung

Im Bereich der chemischen Industrie ist der Einsatz von Katalysatoren fast allgegenwärtig, so basieren heute ca. 70 % der Produkte auf homo- oder heterogen katalysierten Reaktionsschritten [1]. In der Verbrennungs- und Energietechnik hingegen gibt es bisher nur wenige, in den letzten zwei Jahrzehnten jedoch steigende Zahl an Beispielen für die Verwendung katalytischer Hilfsmittel zur Beeinflussung des Verbrennungsvorganges. Frühe Belege für die katalytische Verbrennung finden sich aber in Form des Platinschwamm-Feuerzeuges nach Döbereiner aus der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts [2] oder in der Beobachtung flammenloser Verbrennung von Mischungen aus Luft mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffen in der Gegenwart von Platindrähten durch Davy [3].

Während bei der Aufbereitung von Erdöl und Kohle Katalysatoren zur Erzeugung höherwertiger Brennstoffe durch Crack- und Reformingprozesse [4–6] schon lange eine wichtige Rolle spielen, ist die eigentliche Verbrennung erst in jüngerer Zeit Objekt von Forschungsaktivitäten über den Einfluß katalytisch aktiver Substanzen geworden. Dabei erfolgte die Annäherung an die Flamme von der Abgasseite her, da die katalytische Reinigung von Verbrennungsabgasen das vordringliche Problem war [7–9]. Kraftfahrzeuge wie Kraftwerke sind heute ohne solche Abgasreinigungssysteme nicht mehr denkbar. Darüberhinaus wurde aber auch das Potential heterogener Prozesse zur Erhöhung der Zündstabilität und -sicherheit sowie der verbesserten Stabilisierung von Flammen erkannt. Im Bereich der Sicherheitstechnik findet die heterogene Verbrennung ihre Anwendung z. B. in Form von Zündelementen aus Platin, die in Druckbehältern von Kernkraftwerken sich eventuell bildende Ansammlungen von Wasserstoff flammenlos weit vor Erreichen der homogenen Zündgrenzen zu Wasser oxidieren sollen.

Die Entfernung von Schadstoffen nach ihrer brennstoffverbrauchenden Bildung aber stellt immer nur die zweitbeste Möglichkeit des Umgangs mit ihnen dar. Verfahren und Techniken, die die Bildung der Schadstoff von vornherein verhindern, sind zu bevorzugen. Als Beispiel hierfür mag die Beeinflussung der Bildung von Stickoxiden durch Reaktion von in der Flammenfront gebildeten Sauerstoffatomen mit dem molekularen Stickstoff der Luft (Zeldovich-Mechanismus) dienen [10]. Diese Reaktion läuft nur bei Temperaturen oberhalb von 1800 K schnell genug zur Bildung größerer NO-Mengen ab, welches anschließend zur Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte katalytisch wieder zu Stickstoff reduziert werden muß. Ein technisch für Haushaltsbrenner realisierter Weg zur Vermeidung dieses Bildungspfades ist die Nutzung eines katalytischen Brenners, bei dem Brennstoff und Luft an einem platinbeschichteten Drahtnetz umgesetzt werden. Die hierbei auftretenden Temperaturen liegen erheblich unter denjenigen, bei der die Bildung von NO zum Problem wird.

An diesen Beispielen ist die Gemeinsamkeit aller katalytischen Prozesse – und damit auch der katalytischen Verbrennung – erkennbar: Die reaktive Oberfläche eröffnet den Reaktanten in der Gasphase einen zweiten, auf Grund einer kleineren Aktivierungsenergie schnelleren Reaktionsweg (siehe Abb. 1.1). Hierbei beeinflußt der Katalysator nicht die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts, jedoch kann durch ihn die Produktselektivität verändert werden, indem z. B. die Verweildauer des Gemisches in der Reaktionszone geeignet gewählt oder Zwischenprodukte

isoliert werden. Heterogene Katalyseprozesse weisen drei prinzipielle Schritte auf:

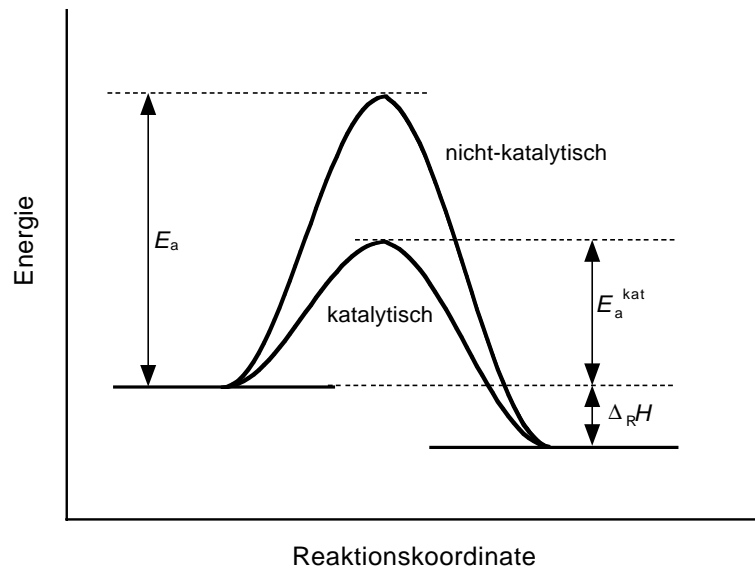


Abbildung 1.1: Prinzip katalytischer Reaktionen. E_a ist die Aktivierungsenergie für die nicht-katalytische und E_a^{kat} für die katalytische Reaktion.

- Diffusion der Reaktanten aus der Gasphase zum Katalysator mit nachfolgender Adsorption,
- Reaktion zwischen den adsorbierten Reaktanten,
- Desorption der Produkte vom Katalysator und ihre Diffusion in die Gasphase.

Im Falle nicht-glatte Katalysatoroberflächen muß diese einfache Charakterisierung durch die mögliche Diffusion der Reaktanten in die Poren, ihre Reaktion dort und die anschließende Diffusion der Produkte aus ihnen heraus erweitert werden. Diese viel komplexere Situation wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht betrachtet.

1.0.2 Vorarbeiten

Die Entwicklung der modernen Oberflächenphysik hat die Möglichkeit eröffnet, Katalysatormodelle auf mikroskopischer Ebene zu untersuchen und wichtige Grundlagen ihrer Funktionsweise zu verstehen. Die meisten dieser Erkenntnisse beruhen jedoch auf Untersuchungen, die unter Ultrahochvakuumbedingungen ($10^{-7} - 10^{-12}$ mbar, UHV) an definierten Schnitten durch Einkristalle mit einer möglichst kleinen Zahl von kristallographischen Fehlstellen stattfinden. Katalytische Prozesse im technischen Bereich hingegen finden für gewöhnlich bei atmosphärischem oder höherem Druck an polykristallinen Metallkatalysatoren oder an Mischungen aus metallischen und nicht-metallischen Komponenten statt (siehe Abb. 1.2). Diese beiden Lücken

zwischen Methoden bzw. Objekten der Grundlagenforschung und den Erfordernissen technischer Anwendungen werden als Druck- und Materiallücke („Pressure Gap“ bzw. „Material Gap“) bezeichnet. Es stellt sich die Frage, inwieweit UHV-Erkenntnisse auf die realen Bedingungen der heterogenen Katalyse übertragen werden können.

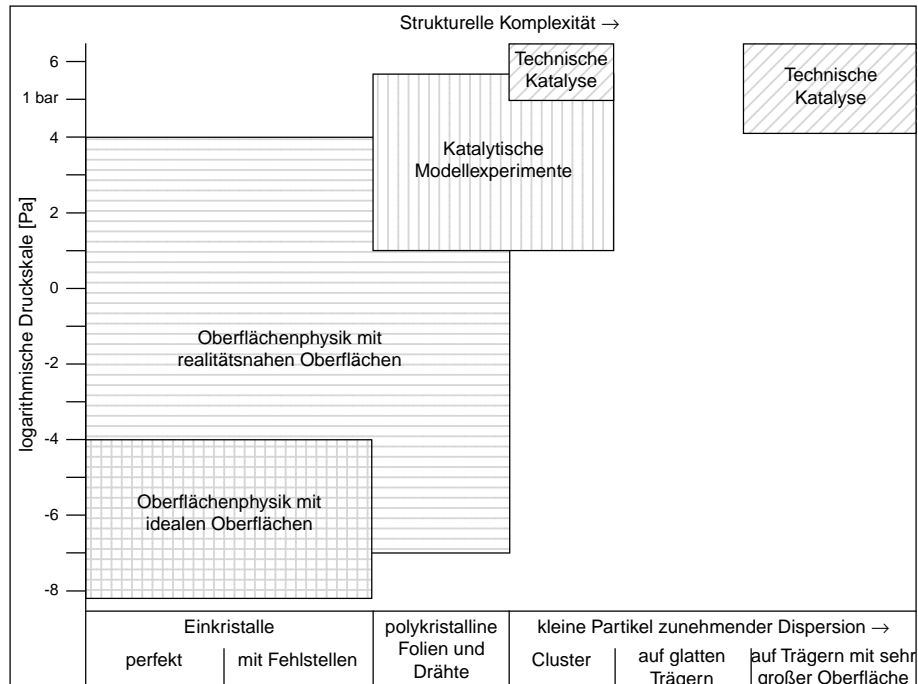


Abbildung 1.2: Druck- und Materialbereiche heterogener Prozesse (nach [1, 15]).

Von besonderer Bedeutung für das Schließen dieser Lücken ist die Entwicklung zeit- und ortsauflösender spektroskopischer Verfahren im Bereich der Oberflächenanalytik, die auf polykristallinem Material unter atmosphärischen Bedingungen einsetzbar sind. Diese Forderung wird u. a. vom Verfahren der Summenfrequenzerzeugung (SFG) [16], einer nicht-linear optischen Methode, erfüllt. Durch den Einsatz solcher Techniken ist es heute möglich, Teilschritte – besonders an Edelmetallkatalysatoren – qualitativ, aber auch quantitativ besser zu verstehen. Diese Datenbasis und die heute für viele Fälle gut entwickelten Techniken zur Simulation reaktiver Strömungen erlauben es, in ausgewählten Fällen ein besseres Verständnis der Wirkungsweise von Katalysatoren in heterogenen Verbrennungsprozesse zu erhalten und sie auf dieser Basis weiterzuentwickeln.

Die überwiegende Mehrzahl der kinetischen und thermodynamischen Daten für Reaktionen an katalytisch aktiven Oberflächen stammt aber weiterhin aus dem Bereich oberflächenphysikalischer Messungen an idealen Einkristallen. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die Erfordernisse der Simulation der Oxidation von Brennstoffen wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Methan auf polykristallinen Metalloberflächen in der Gegenwart einer reaktiven Gasphase erfordert einige Vereinfachungen. Die einschneidendste dieser Maßnahmen für die Modellierung des Geschehens an der reaktiven Oberfläche stellt das sogenannte „Mean-Field-Modell“ dar. Jegliche strukturellen Oberflächeneinflüsse werden hierbei vernachlässigt und die Adsorbate als zufällig verteilt betrachtet. Eine experimentell bestimmte Dichte von Oberflächenplätzen

wird eingeführt und Adsorptionsvorgänge sowie Reaktionen an der Oberfläche können fortschreiten, solange dort freie Plätze verfügbar sind. Diese Annahme vernachlässigt, daß einige Reaktanden, z. B. molekularer Sauerstoff, nicht nur mehr als einen Adsorptionsplatz benötigen, sondern diese darüberhinaus auch noch in unmittelbarer Nachbarschaft liegen müssen. Die gleiche Einschränkung gilt auch für bimolekulare Reaktionen sowie die assoziative Desorption. Darüberhinaus vernachlässigt der Mean-Field-Ansatz experimentell beobachtete Unterschiede von Reaktionsgeschwindigkeiten auf Terrassen und an Kanten. Insel- und Musterbildung sind ebenfalls nicht direkt zugänglich. Es zeigt sich jedoch, daß dieser Ansatz, trotz der im ersten Augenblick drastisch erscheinenden Beschränkungen, in vielen praktisch interessierenden Fällen zu nutzbaren Ergebnissen führt.

Im Bereich der Gasphasenverbrennung sind die chemischen Elementarreaktionen zumindest für einfache Brennstoffe bis hin zu langkettigen und verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut verstanden. Kinetische Daten sind hier für viele Reaktionen mit hinreichender Genauigkeit bekannt oder zumindest verlässlich schätzbar [17–19]. Betrachtet man das Gebiet der chemischen Reaktionen an Oberflächen in der technischen Anwendung, so ergibt sich ein deutlich anderes Bild. Heute verfügbare Katalysatoren sind überwiegend durch Versuch und Irrtum in zahlreichen Schritten entwickelt und zur Einsatzreife gebracht worden. Dieser Weg ist sehr zeit- und kostenintensiv, da aber häufig ein detailliertes Verständnis der Prozesse am Katalysator unter diesen Bedingungen fehlt, der bisher einzig gangbare.

Unter den katalytischen Verbrennungsprozessen ist die katalytische Zündung als sehr schneller Übergang von einem kinetisch kontrollierten System zu einem, das durch Transportprozesse beherrscht wird [11–14], von besonderem Interesse. Ihre Beschreibung bedarf zum einen detaillierter Kenntnisse der elementaren Reaktionsschritte an der Oberfläche wie auch in der Gasphase, zum anderen der Transportvorgänge zwischen Oberfläche und Gasphase.

Die Modellierung der chemischen Reaktionen in der Gasphase bedingt schon für Methan detaillierte Reaktionsmechanismen mit etwa vierzig chemischen Spezies. Das Ziel, die Rechenzeiten in einer für Parameterstudien akzeptablen Größenordnung von einer Stunde zu halten, bedingt die Verwendung geometrisch und strömungsmechanisch möglichst einfacher Modellsysteme. Hierzu zählt die auf eine katalytisch aktive Oberfläche gerichtete Staupunktströmung, die mit durch ein räumlich eindimensionales Modell beschrieben werden kann. Experimentell realisiert wird diese Konfiguration in dieser Arbeit durch eine elektrisch beheizte Platin- oder Palladiumfolie, auf die die Gasmischung zuströmt.

1.0.3 Struktur dieser Arbeit

Die Simulation von Zündprozessen stellt auf Grund des komplexen Wechselspiels von Strömung, chemischer Reaktion und molekularem Transport einen kritischen Test der zugrundeliegenden Modellvorstellungen dar. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher auf der experimentellen und numerischen Untersuchung solcher Zündprozesse. Hierbei wird die heterogene Umsetzung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Methan mit Sauerstoff sowie Mischungen aus Sauerstoff und Stickstoff an Platin oder Palladium unter atmosphärischem Druck in einer Staupunkt-konfiguration betrachtet. Bei hinreichend hoher Temperatur der Folie wird auch der Start von Gasphasenreaktionen, d. h. die homogene Zündung, beobachtet.

Auf der experimentellen Seite kommen für die Bestimmung der Temperaturverteilung und der Speziesprofile stabiler Teilchen (H_2O , H_2 und O_2) sowie reaktiver Zwischenprodukte (OH-Radikale) oberhalb der katalytisch aktiven Platinfolie die Ramanspektroskopie (in Zusammenarbeit mit dem Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt der Universität Stuttgart) bzw. die laser-induzierte Fluoreszenz (Arbeiten am Physics Department der Chalmers University of Technology in Göteborg, Schweden) zum Einsatz. Während die Experimente zur laser-induzierten Fluoreszenz im Niederdruckbereich (1 - 10 mbar) stattfanden, wurden die ramanspektroskopischen Daten bei atmosphärischem Druck gewonnen. Dieses gilt auch für die im Falle der CO-Oxidation an Platin mit Hilfe der Summenfrequenzerzeugung (SFG) gewonnenen spektroskopischen Daten zur Oberflächenbedeckung durch CO (in Zusammenarbeit mit dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg [16]).

Die hier betrachteten Strömungen sind immer laminar. Bei der Modellierung solcher reaktiven Strömungen unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen wurden in den letzten Jahren beachtliche Fortschritte erzielt. Dies betrifft sowohl die Modellierung der Strömung und die Entwicklung von Simulationsprogrammen [21–24], als auch die Entwicklung numerischer Lösungsverfahren für steife Differentialgleichungssysteme [21, 25, 26]. Das im Rahmen einiger Diplom- und Doktorarbeiten sowie dieser Arbeit an den Universitäten Stuttgart und Heidelberg entwickelte Simulationsprogramm löst für die Gasphase die Navier-Stokes-Gleichungen in ihrer instationären, eindimensionalen Form. Es basiert auf einem Programm zur Simulation von Gegenstromdiffusionsflammen [27]. Die Gas-Wand-Wechselwirkung wird hierbei in Form geeignet formulierter Randbedingungen beschrieben (siehe Kapitel 2). Der Stofftransport in der Gasphase und zwischen Gas und Oberfläche wird durch ein molekulares Transportmodell erfaßt, das ebenfalls in Kapitel 2 vorgestellt wird.

Das chemische Geschehen auf der Oberfläche wird durch einen Mechanismus von Elementarschritten erfaßt, der die Adsorption, Desorption sowie Oberflächenreaktionen beschreibt. Die Daten zu diesen Reaktionen werden im Detail in Kapitel 3 diskutiert. Kapitel 4 schließlich stellt in mehreren Abschnitten experimentelle und numerische Ergebnisse für die katalytische Zündung und Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan zusammen.

In Kapitel 5 schließlich wird in Weiterentwicklung der Simulationstechniken ein in dieser Form neuartiger Monte-Carlo-Ansatz zur Beschreibung der katalytischen Zündung und Verbrennung, gekoppelt an eine detaillierte Beschreibung der Transport- und Reaktionsprozesse in der Gasphase, vorgestellt. Dieser eröffnet die Möglichkeit, die Vereinfachungen und daraus resultierenden Grenzen des Mean-Field-Ansatzes zu überwinden. Das Adsorbat auf der Platinoberfläche wird als Gittergas beschrieben, was eine explizite Modellierung der unmittelbaren Umgebung eines auf der Oberfläche adsorbierten Atoms oder Moleküls ermöglicht. Das Modell beinhaltet somit die Fähigkeit, den Einfluß nächster Nachbarn und ihrer geometrischen Anordnung in Bezug auf ein bestimmtes adsorbiertes Atom oder Molekül beschreiben zu können – eine Fähigkeit, die über die des Mean-Field-Ansatzes weit hinaus geht. Das hierdurch abgebildete Reaktionsmodell entspricht dem detaillierten Reaktionsmechanismus, der für die CO-Oxidation in Kapitel 4 genutzt wurde, d. h. es beschreibt die Adsorption-/Desorptionsgleichgewichte von Sauerstoff und Kohlenmonoxid, die Oberflächenreaktion zwischen adsorbierten O-Atomen und CO-Molekülen sowie die Desorption des Reaktionsproduktes CO_2 .

Bisherige Monte-Carlo-Ansätze für die Modellierung von Oberflächenreaktionen waren in ihren

Möglichkeiten auf die Beschreibung der Oberfläche unter Annahme konstanter Gasphaseneigenschaften beschränkt. Eine katalytische Zündung unter atmosphärischen Bedingungen verändert aber beides, die Bedeckung der Oberfläche wie auch die Zusammensetzung der Gasphase oberhalb des Katalysators. Die hier vorgestellte Modellierung erlaubt die transiente Simulation des gekoppelten Systems von Oberfläche und Gasphase. Dieses wird durch einen geeigneten Kopplungsalgorithmus zwischen der schon in Kapitel 4 genutzten Navier-Stokes-Formulierung für die Gasphase mit dem Gittergasmodell für die Oberfläche sichergestellt. Das vorgestellte Modell stellt einen sehr flexiblen Ansatz zur Beschreibung zahlreicher geometrie-bestimmter Aspekte katalytischer Reaktionssysteme.

Die Werkzeuge, die hier für die Simulation katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse entwickelt wurden, sind darüberhinaus auch für die Simulation weiterer heterogener Reaktionssysteme tauglich. Ein Beispiel hierfür ist der Fall, bei dem der Festkörper an seiner Oberfläche mit Gasphasenspezies reagiert und dabei abgebaut wird. Derartige Prozesse laufen u. a. bei der Kohleverbrennung [28] oder bei Ätzverfahren [29, 30] ab. Von Interesse ist hier aber auch der umgekehrte Vorgang, bei dem Atome oder Moleküle aus der reaktiven Gasphase auf ein Substrat, das entweder auch dem gleichen (homoepitaktisch) oder einem anderen Material (heteroepitaktisch) besteht, abgeschieden werden. Das weite Gebiet der Herstellung elektronischer Bauelemente mittels „Chemical Vapour Deposition (CVD)“ fällt hierunter. Als Beispiel hierfür wird abschließend in Kapitel 6 dieser Arbeit über Ergebnisse zur Simulation des Wachstums von Diamanten auf Diamantsubstraten berichtet [31–35]. Die reaktive Gasphase besteht hier aus Wasserstoff, zu dem kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffs (z. B. Methan) als Kohlenstoffquelle gegeben werden. Die notwendige Dissoziation des Wasserstoffs in Atome kann auf mehrere Weisen geschehen. Hier dient eine sehr brennstoffreiche Wasserstoff-Flamme als Quelle für die H-Atome. Es wird eine qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung erzielt.

2 Kopplung von Gasphase und reaktiver Oberfläche

2.1 Einführung

Das hier vorgestellte Rechenprogramm erlaubt die Simulation der elementaren chemischen Vorgänge, die an der Grenzschicht zwischen der Gasphase und einer reaktiven Oberfläche stattfinden. Die Modellierung und Simulation der Gasphase erfolgt hierbei auf der Basis der Navier-Stokes-Gleichungen als Erhaltungsgleichungen. Im Interesse kurzer Rechenzeiten wird eine auf die Oberfläche gerichtete Staupunktströmung untersucht, die durch die Erhaltungsgleichungen in ihrer räumlich eindimensionalen Form beschrieben werden kann. Die unabhängigen Variablen zur Beschreibung von Strömung und Reaktion in der Gasphase sind die Zeit und der Abstand von der Oberfläche.

Die chemischen Reaktionen in der Gasphase werden durch einen Satz von Elementarreaktionen beschrieben. Zur Einbeziehung der reaktiven Oberfläche wird das Modell für die Gasphase eng an den Transport von und zur Oberfläche sowie die darauf ablaufenden Reaktionen gekoppelt. Das Konzept der Elementarreaktionen wird hierzu auch auf die Reaktionen an der Oberfläche ausgedehnt. Hierdurch werden die Randbedingungen der Erhaltungsgleichungen – verglichen mit dem reinen Gasphasenproblem – deutlich komplexer.

2.2 Die Erhaltungsgleichungen in ihrer allgemeinen Form

Reaktive Strömungen können durch einen Satz zeitabhängiger Erhaltungsgleichungen modelliert werden [24, 38, 39]. Mit den Erhaltungsgleichungen für die Masse und den Impuls alleine können isotherme Strömungen kompressibler, nicht-reaktiver Fluide beschrieben werden. Die Erweiterung um eine Erhaltungsgleichung für die Energie erlaubt die Modellierung kompressibler, nicht-reaktiver Strömungen. Die Behandlung reaktiver Strömungen schließlich erfordert die zusätzliche Einbeziehung weiterer Erhaltungsgleichungen für den Massenbruch einer jeden der N_s am System beteiligten chemischen Spezies. Diese Zahl kann auf Grund der Tatsache, daß die Summe der Massenbrüche stets Eins ist, auf $n_s - 1$ verringert werden. Ursprünglich ist nur für die Erhaltungsgleichungen von Masse und Impuls die Bezeichnung Navier-Stokes-Gleichungen verwandt worden; in der heutigen Literatur wird er jedoch regelmäßig für den gesamten Gleichungssatz verwendet. Dieser Satz von Erhaltungsgleichungen läßt sich sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch (molekulardynamische Betrachtungsweise) herleiten [39]. Der Anschaulichkeit halber wird hier die makroskopische Herleitung verwendet. Sie wird der Vollständigkeit halber noch einmal im Detail ausgeführt und folgt hier weitgehend entsprechenden Ausführungen in [21, 24, 36, 37].

2.2.1 Struktur der Erhaltungsgleichungen

Zur Herleitung der Erhaltungsgleichungen für reaktive Strömungen wird ein kleines, beliebig (aber vernünftig) geformtes Volumenelement Ω , das durch den Rand $\partial\Omega$ begrenzt wird (Abb. 2.1) betrachtet. Eine extensive Größe F (z. B. Masse, Impuls oder Energie) im Volumenelement

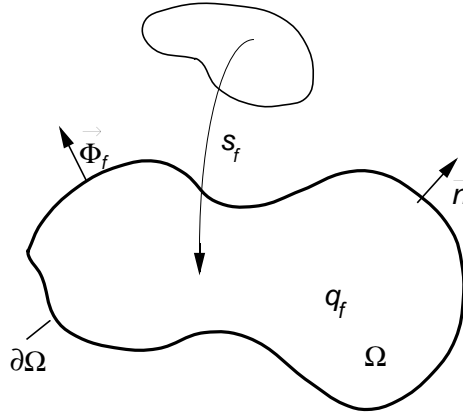


Abbildung 2.1: Änderung der extensiven Größe F im Volumenelement Ω .

Ω läßt sich aus der zugehörigen Dichteverteilung $f(\vec{r}, t)$ durch Integration über das gesamte Volumenelement gemäß

$$F(t) = \int_{\Omega} f(\vec{r}, t) dV. \quad (2.1)$$

berechnen, wobei dV ein differentielles Teil des Volumenelementes ist. Die Änderung von F kann auf Grund verschiedener physikalischer und chemischer Prozesse erfolgen:

- Änderung durch eine Stromdichte bzw. einen Fluß $\vec{\Phi}_f \vec{n} dA$ durch die Oberfläche $\partial\Omega$ (bedingt z. B. durch Diffusion, Wärmeleitung, Reibungskräfte, Konvektion usw.). Dabei ist \vec{n} der Normalenvektor auf die Oberfläche des Volumenelementes und dA ein differentielles Oberflächenelement (die Stromdichte beschreibt hierbei die Menge F , die pro Zeit und Oberflächeneinheit fließt),
- Änderung durch Produktion q_f (z. B. chemische Reaktionen) im Inneren des Volumenelementes Ω (q_f beschreibt die pro Zeit und Volumeneinheit gebildete Menge an F) und
- Änderung durch Fernwirkung s_f (Strahlung, Gravitation) von außerhalb des Volumenelementes Ω .

Für die zeitliche Änderung von F ergibt sich damit

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} &= \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega} \vec{\Phi}_f \vec{n} dA + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV \\ &= - \int_{\Omega} \operatorname{div} \vec{\Phi}_f dV + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Hierbei wurde unter Voraussetzung der stetigen Differenzierbarkeit von $\vec{\Phi}_f$ der Gaußsche Integralsatz verwendet [40]. Damit ergibt sich die lokale Änderung von $f(\vec{r}, t)$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\Phi}_f + q_f + s_f. \quad (2.3)$$

2.2.2 Kontinuitätsgleichung

Betrachtet man die Erhaltungsgleichung für die Gesamtmasse ($F = m$), so ist die dazugehörige Dichteverteilung durch die Massendichte ($f_m = \rho$) und der Fluß durch die Massenstromdichte ($\vec{\Phi}_f = \rho\vec{v}$) als Produkt aus Massendichte und lokaler Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} gegeben. Produktions- und Fernwirkungsterme spielen unter nicht-relativistischen Bedingungen keine Rolle ($q_m = 0, s_m = 0$). Durch Einsetzen in Gleichung (2.3) erhält man die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v}) = 0 . \quad (2.4)$$

2.2.3 Erhaltung der Teilchenmassen

Die Massen m_i einer jeden im Reaktionssystem vorhandenen chemischen Spezies folgen einer Erhaltungsgleichung ($F = m_i$), wobei $f_{m_i} = \rho_i = \rho Y_i$ die Massendichte der Teilchensorte i mit Y_i als Massenbruch ist. Die lokale Strömungsgeschwindigkeit \vec{v}_i der Teilchensorte i setzt sich aus der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} des Volumenelementes und der Diffusionsgeschwindigkeit \vec{V}_i der Teilchensorte i zusammen, so daß die Stromdichte durch $\vec{\Phi}_{m_i} = \rho Y_i(\vec{v} + \vec{V}_i)$ gegeben ist. Auch hier tritt keine Fernwirkung auf, jedoch können auf Grund chemischer Reaktionen Spezies ineinander umgewandelt werden. Der dazugehörige Quellterm ($q_{m_i} = \omega_i M_i$) ist das Produkt aus der Bildungsgeschwindigkeit ω_i der Spezies i und seiner molaren Masse M_i .

Mit $\vec{j}_i = \rho_i \vec{V}_i$ als Diffusionsstromdichte folgt nach Einsetzen der einzelnen Terme in Gleichung (2.3) die Erhaltungsgleichung der Teilchenmassen (Spezies-Erhaltungsgleichung):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \vec{v}) + \operatorname{div} \vec{j}_i = \omega_i M_i . \quad (2.5)$$

2.2.4 Impulserhaltung

Der Impuls $m\vec{v}$ ist eine Erhaltungsgröße ($F = m\vec{v}$), wobei die Impulsdichte durch $f_p = \rho\vec{v}$ gegeben ist. Die Impulsstromdichte $\vec{\Phi}_p$ setzt sich aus einem durch Strömung verursachten Anteil ($\rho\vec{v} \otimes \vec{v}$) und einem durch Druck- und Reibungskräfte hervorgerufenen Anteil $\bar{\bar{p}}$ zusammen [24, 38]:

$$\vec{\Phi}_p = \rho\vec{v} \otimes \vec{v} + \bar{\bar{p}} . \quad (2.6)$$

$\vec{v} \otimes \vec{v}$ kennzeichnet ein dyadisches Produkt und $\bar{\bar{p}}$ ist ein Tensor. Der Drucktensor $\bar{\bar{p}}$ kann in einen Anteil für den hydrostatischen Druck p und einen viskosen Anteil $\bar{\bar{\Pi}}$, der den Impulsfluß von einem Ort größerer zu einem Ort niedrigerer Geschwindigkeit auf Grund der Zähigkeit des Fluides beschreibt, zerlegt werden [41]:

$$\bar{\bar{p}} = p\bar{\bar{E}} + \bar{\bar{\Pi}} \quad (2.7)$$

wobei $\bar{\bar{E}}$ der Einheitstensor ist.

Es tritt hier ein durch die Gravitation bestimmter Fernwirkungsterm $s_p = \rho \vec{g}$, jedoch kein Produktionsterm ($q_f = 0$) auf. Mit Gleichung (2.3) folgt dann die Impulserhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) + \operatorname{div} \bar{p} = \rho \vec{g} . \quad (2.8)$$

2.2.5 Energieerhaltung

Die Gesamtenergie des Systems ist eine Erhaltungsgröße. Sie setzt sich aus innerer, kinetischer und potentieller Energie zusammen, so daß sich als Gesamtenergiedichte

$$f_e = \rho e = \rho u + \frac{1}{2} \rho |\vec{v}|^2 + \rho G \quad (2.9)$$

ergibt, wobei u die spezifische innere Energie und G das Potential der Energie ($\vec{g} = \operatorname{grad} G$) beschreibt. Die Energiestromdichte $\vec{\Phi}_e$ wird durch Konvektion ($\rho e \vec{v}$), durch Druck- und Reibungskräfte ($\bar{p} \vec{v}$) und durch die Wärmestromdichte (\vec{j}_q) bestimmt:

$$\vec{\Phi}_e = \rho e \vec{v} + \bar{p} \vec{v} + \vec{j}_q . \quad (2.10)$$

Es treten keine Produktionsterme, jedoch eine durch Strahlung hervorgerufene Fernwirkung ($s_e = q_r$) auf. Damit ergibt sich die Energieerhaltungsgleichung [24, 38, 41]

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho u \vec{v} + \vec{j}_q) + \bar{p} : \operatorname{grad} \vec{v} . = q_r, \quad (2.11)$$

Das Symbol „:“ bedeutet hier die doppelte Verjüngung zweier Tensoren. Mit der thermodynamischen Beziehung $\rho h = \rho u + p$ läßt sich Gleichung (2.11) in eine Erhaltungsgleichung für die Enthalpie umformen:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v} h + \vec{j}_q) + \bar{p} : \operatorname{grad} \vec{v} - \operatorname{div}(\bar{p} \vec{v}) = q_r. \quad (2.12)$$

2.2.6 Zustandsgleichung

Die Verknüpfung der Zustandsvariablen Druck p , Dichte ρ und Temperatur T erfolgt über eine Zustandsgleichung, die zur Lösung der Erhaltungsgleichungen benötigt wird. Für die Anwendungen in dieser Arbeit können die Reaktionssysteme mit hinreichender Genauigkeit als ideale Gase betrachtet und die ideale Gasgleichung

$$p = \rho \frac{R}{M} T \quad (2.13)$$

als Zustandsgleichung mit der mittleren molaren Masse der Mischung

$$\bar{M} = \frac{1}{\sum_i \frac{Y_i}{M_i}} . \quad (2.14)$$

und R als universeller Gaskonstante verwendet werden.

2.2.7 Primitive Form der Erhaltungsgleichungen

In den oben abgeleiteten Erhaltungsgleichungen sind die abhängigen Variablen des Systems die Dichten der physikalischen Erhaltungsgrößen $(\rho, \rho_i, \rho\vec{v}, \rho h)$. Die Transportkoeffizienten, die thermodynamischen Größen und die Bildungsgeschwindigkeiten, die für die Schließung des Systems der Erhaltungsgleichungen bekannt sein müssen und im folgenden diskutiert werden, sind meist als Funktionen der sogenannten primitiven Variablen (ρ, Y_i, \vec{v}, T) gegeben. Des weiteren lassen sich die Randbedingungen für die primitiven Variablen einfacher formulieren. Daher ist es vorteilhaft, die Erhaltungsgleichungen in ihrer primitiven Form anzugeben.

Die Kontinuitätsgleichung (2.4) bleibt unverändert. Durch Verknüpfung der ausdifferenzierten Gleichungen (2.5) bzw. (2.8) mit der Kontinuitätsgleichung (2.4) gelangt man zur primitiven Form der Spezies-Erhaltungsgleichung

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} + \vec{v} \text{grad } Y_i + \frac{1}{\rho} \text{div } \vec{j}_i = \frac{\dot{\omega}_i M_i}{\rho} \quad (2.15)$$

und der primitiven Form der Impulserhaltungsgleichung

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \text{grad } p + \vec{v} \text{grad } \vec{v} + \frac{1}{\rho} \text{div } \overline{\overline{\Pi}} = 0 . \quad (2.16)$$

Bei Gleichung (2.16) wurde die Gravitation als Fernwirkungsquelle vernachlässigt, da sie in den hier vorgestellten Arbeiten nicht von Bedeutung ist.

Der Vergleich experimenteller Daten mit den Ergebnissen numerischer Simulation ist, wie schon oben erwähnt, im Falle der Energieerhaltungsgleichung besser auf der Basis von Temperaturwerten möglich. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Zustandsgleichung für ideale Gase und unter Verwendung von

$$h = \sum_i Y_i h_i , \quad dh_i = c_{p,i} dT , \quad (2.17)$$

gelangt man durch Umformen der Enthalpie-Erhaltungsgleichung (2.12) mit Hilfe von Gleichungen (2.4) und (2.15) zu einer Differentialgleichung mit der Temperatur als abhängiger Variable [24]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{\rho c_p} \sum_i h_i M_i \dot{\omega}_i - \frac{1}{\rho c_p} \sum_i h_i \text{div } \vec{j}_i + \frac{1}{\rho c_p} \text{div } \vec{j}_q \\ + \vec{v} \text{grad } T + \frac{1}{\rho c_p} \overline{\overline{p}} : \text{grad } \vec{v} - \frac{1}{\rho c_p} \text{div } (p\vec{v}) = \frac{q_r}{\rho c_p} . \end{aligned} \quad (2.18)$$

Hierbei sind h_i die spezifische Enthalpie von Spezies i , c_p die spezifische Wärmekapazität der Mischung bei konstantem Druck und $c_{p,i}$ die spezifische Wärmekapazität von Spezies i bei konstantem Druck.

2.3 Kopplung von Gasphasen- und Oberflächenprozessen

2.3.1 Erhaltungsgleichung an der Phasengrenze

Die Modellierung und Simulation heterogener Reaktionssysteme erfordert die Kopplung der reaktiven Gasphase mit den physikalisch-chemischen Prozessen an der Oberfläche des Festkörpers. Die diese Wechselwirkungen beschreibenden Erhaltungsgleichungen können für Grenzflächen (Gefäßwand, Grenzschicht zwischen zwei unterschiedlichen Phasen usw.) analog zu denen für die Gasphase hergeleitet werden. Hierzu wird ein kleines, an der reaktiven Festkörperober-

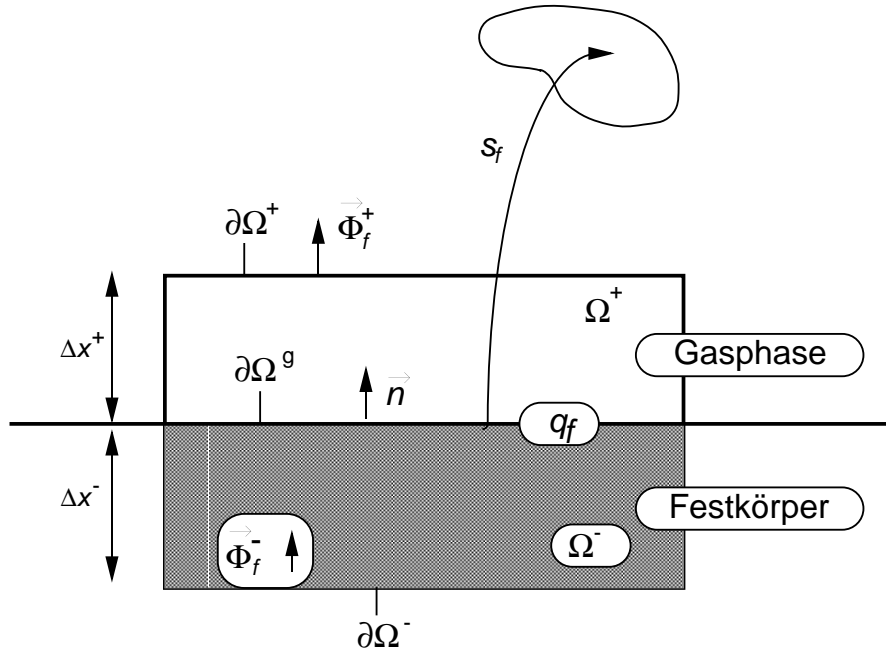


Abbildung 2.2: Änderung der extensiven Größe F an der Phasengrenze.

fläche anliegendes Volumenelement der Gasphase Ω^+ mit dem Rand $\partial\Omega^+$ und ein Festkörper-Volumenelement Ω^- mit dem Rand $\partial\Omega^-$ betrachtet (Abb. 2.2). Ω^- soll dabei gerade so groß sein, daß die Einflüsse des Festkörpers auf die zu betrachtende extensive Größe F an der Phasengrenze berücksichtigt werden. $\partial\Omega^g$ bezeichnet diese Phasengrenze Gas-Festkörper. Ist $\vec{\Phi}_f^+ \vec{n} dA$ der Fluß durch die Oberfläche $\partial\Omega^+$ und $\vec{\Phi}_f^- \vec{n} dA$ der Fluß durch die Oberfläche $\partial\Omega^-$, so läßt sich die allgemeine Bilanzgleichung (2.2) schreiben als

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} \vec{\Phi}_f^+ \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^-} \vec{\Phi}_f^- \vec{n} dA + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV . \quad (2.19)$$

Bei der folgenden Betrachtung wird die Gültigkeit des Mean-Field-Ansatzes vorausgesetzt, d. h. daß sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Festkörperoberfläche – ihre chemische Natur, kristallographische Struktur, Bedeckungsgrad und Temperatur – durch Mittelwerte über die gesamte Oberfläche beschreiben lassen. Dieses impliziert, daß orts- oder richtungsabhängige Effekte auf der Oberfläche, wie Diffusion der auf der Oberfläche adsorbierten Stoffe (Adsorbate), Koadsorptionsphänomene, Strukturbildung des Adsorbats usw., vernachlässigt werden können.

2.3.2 Massenströme an der Phasengrenze

Betrachtet man die Bilanz für die Teilchenmasse der Gasphasenspezies i ($F = m_i$, $f_{m_i} = \rho Y_i$) im Kontrollvolumen Ω^+ ($\Delta x^- = 0$), so müssen die Diffusions- und Konvektionsströme in die Gasphase ($\vec{\Phi}_{m_i}^+ = \vec{j}_i + \rho Y_i \vec{u}$), der Teilchenfluß an der Phasengrenze auf Grund von Adsorption und Desorption ($\vec{\Phi}_{m_i}^- = \dot{s}_i M_i \vec{n}$) und der chemische Quellterm auf Grund von Gasphasenreaktionen im Kontrollvolumen ($q_{m_i} = \dot{\omega}_i M_i$) berücksichtigt werden:

$$\int_{\Omega^+} \rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} (\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i) \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^g} \dot{s}_i M_i dA + \int_{\Omega^+} \dot{\omega}_i M_i dV . \quad (2.20)$$

Hierbei bezeichnet \dot{s}_i die molare Bildungsgeschwindigkeit der Gasphasenspezies i durch Adsorption und Desorption an der Oberfläche mit der Einheit $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$.

Bei nichtreaktiven Strömungen gibt es an festen Wänden keine resultierende Konvektionsgeschwindigkeit. Tritt jedoch infolge von Adsorption und Desorption ein Netto-Massenstrom an der Oberfläche auf, so induziert dieser eine Strömungsgeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche, die als Stefan-Geschwindigkeit \vec{u} bezeichnet wird. Sie ergibt sich, wenn Gleichung (2.20) über alle N_g Gasphasenspezies summiert wird:

$$\vec{n} \vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i M_i . \quad (2.21)$$

Wachstumsprozesse auf Oberflächen werden dann durch die Wachstumsgeschwindigkeit

$$\vec{u}_g = \frac{\rho}{\rho_s} \vec{u} \quad (2.22)$$

beschrieben. Dabei ist ρ_s die Dichte des Festkörpers bzw. der entstehenden Schicht.

Ist das System an der Phasengrenze stationär, so führt der Grenzübergang $\Delta x^+ \rightarrow 0$ in (2.20) zu

$$\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i = \dot{s}_i M_i . \quad (2.23)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Diffusionsprozesse einerseits und die Adsorptions- sowie Desorptionsprozesse andererseits gleiche Zeitskalen besitzen, läßt sich dieser Grenzübergang auch für instationäre Prozesse durchführen und (2.23) als Randbedingung zur Bestimmung der Massenbrüche an der Phasengrenze verwenden.

2.3.3 Oberflächenbedeckung

Die reaktive Oberfläche wird durch die Oberflächenplatzdichte Γ charakterisiert [42]. Sie ist die in $[\text{mol m}^{-2}]$ angegebene Anzahl der zur Adsorption bei freier Oberfläche pro Flächeneinheit zur Verfügung stehenden Plätze, d. h. die maximale Anzahl möglicher chemischer Bindungen zwischen Adsorbat und dem Festkörper, auf dessen Oberfläche die Teilchen adsorbiert werden

(Adsorbens). Die Oberfläche kann verschiedene Strukturen (Zusammensetzung, kristallographische Orientierung, Stufen usw.) aufweisen, die eine unterschiedliche Reaktivität besitzen. Die auf den verschiedenen Oberflächenstrukturen adsorbierten Gasphasenteilchen und die unbedeckten Oberflächenplätze der verschiedenen Strukturen selbst bilden das Ensemble der N_s Oberflächenspezies. Zum Beispiel bedeutet $A(s_1)$ die auf der Oberflächenstruktur (s_1) adsorbierte Spezies A. Mit dieser Definition läßt sich jeder dieser Oberflächenspezies ein Bedeckungsgrad Θ_i zuordnen, deren Ensemble den chemischen Zustand der Oberfläche beschreibt. Θ_i ist definiert als der Bruchteil der Oberfläche, der mit der Oberflächenspezies i bedeckt ist, wobei immer die Bedingung

$$\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1 \quad (2.24)$$

erfüllt sein muß.

Die Oberfläche wird hier nulldimensional modelliert, womit die Bedeckungsgrade Mittelwerte über die gesamte reaktive Oberfläche darstellen. Ihre zeitliche Änderung ergibt sich zu

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} . \quad (2.25)$$

Hierbei ist \dot{s}_i die Bildungsgeschwindigkeit der i -ten Oberflächenspezies auf Grund von Reaktionen an der Oberfläche wie auch von Adsorptions- und Desorptionsreaktionen. σ_i ist die Anzahl der bei der Bindung von Spezies i benötigten Oberflächenplätze.

2.3.4 Temperatur an der Phasengrenze

Bei den in dieser Arbeit diskutierten instationären katalytischen Prozessen sind die als Katalysatoren verwendeten Platin- bzw. Palladiumfolien derart dünn, daß Temperaturgradienten innerhalb des Festkörpers senkrecht zur Oberfläche vernachlässigt werden können. Der Festkörper und das Gasgemisch an der Oberfläche stehen im thermischen Gleichgewicht. Die Temperatur des Katalysators (und damit die Temperatur an der Phasengrenze) wird aus einer Energiebilanz ($f = \rho h$, $p = \text{konstant}$) für das Volumen $\Omega = \Omega^+ + \Omega^-$ (Abb. 2.2) berechnet. Hierbei umfaßt Ω^- den gesamten Katalysator. Berücksichtigt werden der Energietransport in der Gasphase durch Wärmefluß und Konvektion ($\vec{\Phi}_f^+ = \vec{j}_q + h\rho\vec{u}$), die thermische Strahlung der Oberfläche (\vec{j}_{rad}), äußere Energiequellen (\dot{Q}_{ext}) und ein weiterer Energieverlustterm (\vec{j}_1), der zur Beschreibung der Energieverluste bei größeren Festkörpern, an Wänden, Katalysatorhalterungen oder Katalysatorrückseiten dient:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} dV &= - \int_{\partial\Omega^+} \vec{j}_q \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^+} h\rho\vec{u} \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^g} \vec{j}_{\text{rad}} \vec{n} dA \\ &+ \dot{Q}_{\text{ext}} + \int_{\partial\Omega^-} \vec{j}_1 \vec{n}_h dA . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung an der Oberfläche und der Spezies-Erhaltungsgleichung (2.20) folgt daraus

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega^-} \rho_{\text{cat}} c_{\text{cat}} \frac{\partial T}{\partial t} dV + \int_{\Omega^+} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV &= - \int_{\partial\Omega^+} \vec{j}_q \vec{n} dA \\
&+ \sum_{i=1}^{N_g} \int_{\partial\Omega^+} h_i \vec{j}_i \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^g} \vec{j}_{\text{rad}} \vec{n} dA - \sum_{i=1}^{N_g} \int_{\Omega^+} \dot{\omega}_i M_i h_i dV \\
&- \sum_{i=1}^{N_g+N_s} \int_{\partial\Omega^g} \dot{s}_i M_i h_i dA + \dot{Q}_{\text{ext}} + \int_{\partial\Omega^-} \vec{j}_1 \vec{n}_h dA .
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Hier sind ρ_{cat} und c_{cat} die temperaturunabhängige Dichte bzw. Wärmekapazität des Festkörpers.

Führt man in (2.27) den Grenzübergang $\Delta x^+ \rightarrow 0$ durch, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega^-} \rho_{\text{cat}} c_{\text{cat}} \frac{\partial T}{\partial t} dV &= - \int_{\partial\Omega^g} \vec{j}_q \vec{n} dA + \sum_{i=1}^{N_g} \int_{\partial\Omega^g} h_i \vec{j}_i \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^g} \vec{j}_{\text{rad}} \vec{n} dA \\
&- \sum_{i=1}^{N_g+N_s} \int_{\partial\Omega^g} \dot{s}_i M_i h_i dA + \dot{Q}_{\text{ext}} + \int_{\partial\Omega^-} \vec{j}_1 \vec{n}_h dA .
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Untersucht man stationäre Prozesse ($\partial T/\partial t = 0$) und führt den Grenzübergang $\Delta x^- \rightarrow 0$ durch, so vereinfacht sich (2.28) zu

$$\vec{j}_q \vec{n} - \sum_{i=1}^{N_g} h_i \vec{j}_i \vec{n} + \vec{j}_{\text{rad}} \vec{n} + \sum_{i=1}^{N_g+N_s} \dot{s}_i M_i h_i - \dot{Q}'_{\text{ext}} - \vec{j}_1 \vec{n} = 0 . \tag{2.29}$$

Hier ist \dot{Q}'_{ext} die durch die äußere Energiequelle an der Oberfläche wirksame Leistung pro Flächeneinheit.

Besitzt der Festkörper größere Ausmaße bzw. stellt er die Wand eines Reaktionssystems dar, so kann der Term auf der linken Seite von (2.28) zur Modellierung der Energieakkumulation der festen Phase nicht verwendet werden. Die Wärmeleitung ins Festkörperinnere wird dann durch den Energieverlustterm ($\vec{j}_1 \vec{n}$) beschrieben. Zur Bestimmung der Temperatur an der Phasengrenze wird in diesem Fall häufig Gleichung (2.29) verwendet [14, 42].

In vielen Anwendungen genügt es, zur Bestimmung der Temperatur an der Phasengrenze einfache Dirichlet- oder von Neumann-Randbedingungen oder das Newtonsche Wärmeübergangsgesetz zu verwenden [21, 24, 34].

2.4 Transportprozesse

Die in den beiden vorangegangenen Abschnitten vorgestellten bzw. abgeleiteten Erhaltungsgleichungen und Randbedingungen weisen noch einige Terme auf, die modelliert werden müssen,

bevor die Gleichungen die Grundlage numerischer Berechnungen werden können. Hierbei handelt es sich um die Transportgrößen \vec{j}_i , $\overline{\Pi}$ und \vec{j}_q , die als Funktionen der abhängigen Variablen zu bestimmen sind. Dazu werden auf empirischen Beobachtungen basierende phänomenologische Gleichungen – Ficksches Diffusionsgesetz, Newtonsches Schubspannungsgesetz und Fouriersches Wärmeleitungsgesetz – sowie die zugehörigen Transportkoeffizienten, die sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus molekularen Daten ableiten lassen, betrachtet.

2.4.1 Diffusion

Die Diffusion von Masse erfolgt auf Grund von Gradienten physikalischer Größen (z. B. Konzentration, Temperatur, Druck, elektromagnetische Felder). Für die hier behandelten Probleme ist nur der Massentransport infolge von Konzentrationsgradienten (Ficksche Diffusion) und Temperaturgradienten (Thermodiffusion) von Bedeutung, so daß sich die Diffusionsstromdichte aus zwei Anteilen zusammensetzt:

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^{\text{d}} + \vec{j}_i^{\text{T}} . \quad (2.30)$$

Aus der kinetischen Gastheorie [38, 41] folgt für Mehrkomponentenmischungen

$$\vec{j}_i^{\text{d}} = \rho_i \vec{V}_i = -\frac{\rho M_i}{M^2} \sum_{j \neq i} D_{ij}^p M_j \text{grad } X_j , \quad (2.31)$$

und

$$\vec{j}_i^{\text{T}} = -\frac{D_i^{\text{T}}}{T} \text{grad } T . \quad (2.32)$$

Hier sind

$$X_j = \frac{\overline{M}}{M_j} Y_i \quad (2.33)$$

der Molenbruch der j -ten Spezies und D_i^{T} der Thermodiffusionskoeffizient von Spezies i . D_{ij}^p sind die polynären Diffusionskoeffizienten, die sich prinzipiell mit hohem numerischen Aufwand aus den binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} berechnen lassen [43, 44]. Zur Vereinfachung wird eine Näherung für die Berechnung von \vec{j}_i^{d} verwendet [45]:

$$\vec{j}_i^{\text{d}} = -\rho \frac{Y_i}{X_i} D_i^{\text{M}} \text{grad } X_i , \quad (2.34)$$

wobei sich die effektiven Diffusionskoeffizienten D_i^{M} von Komponente i in der Mischung aus den binären Diffusionskoeffizienten ergeben:

$$D_i^{\text{M}} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{X_j}{D_{ij}}} . \quad (2.35)$$

Eine Konsequenz dieser Näherung ist, daß die Summe der Diffusionsströme nicht mehr notwendigerweise verschwindet, und somit die Massenerhaltung verletzt wird. Zur Lösung dieses

Problems gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze. In Systemen, in denen eine chemische Spezies in deutlichem Überschuß vorhanden ist, wird deren Massenbruch aus der Differenz zwischen der Summe der Massenbrüche aller anderen Spezies und Eins bestimmt. Eine Erhaltungsgleichung für diese Spezies wird nicht gelöst. Dieser Weg wird erfolgreich bei der Simulation vorgemischter Flammen, bei denen der Luftstickstoff immer die dominierende Komponente bleibt [46], eingesetzt. Durch diesen Ansatz wird der durch die Näherung eingeführte Fehler automatisch kompensiert. Alternativ kann ein Korrekturterm der Form

$$\vec{j}_{\text{korrr}} = - \sum_i \vec{j}_i \quad (2.36)$$

eingeführt [47] werden. Dieser korrigierende Diffusionsstrom kann entweder einer gegebenenfalls vorhandenen Überschußspezies (z. B. Stickstoff im Fall vorgemischter Verbrennung mit Luft) zugeschlagen oder, wie hier verwendet, gewichtet mit den jeweiligen Massenbrüchen auf alle im System vorhandenen chemischen Spezies verteilt werden.

2.4.2 Viskosität

Nach dem Newtonschen Schubspannungsgesetz sind die Scherkräfte an einem Oberflächenelement proportional zum negativen Wert des lokalen Geschwindigkeitsgradienten [38]. Für den viskosen Drucktensor $\overline{\overline{\Pi}}$, der den Anteil des viskosen Impulsflusses am Drucktensor $\overline{\overline{p}}$ beschreibt, ergibt sich dann aus der kinetischen Gastheorie die Relation [41]

$$\overline{\overline{\Pi}} = -\mu \left[(\text{grad } \vec{v}) + (\text{grad } \vec{v})^T - \frac{2}{3} (\text{div } \vec{v}) \overline{\overline{E}} \right] . \quad (2.37)$$

Hier bezeichnet μ die mittlere dynamische Viskosität der Mischung. Reibungseffekte, die von der Expansion des Fluids bzw. von Relaxationseffekten herrühren, sind klein und in Gleichung (2.37) vernachlässigt.

Der mittlere Viskositätskoeffizient μ wird durch eine empirische Näherung berechnet [48]:

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_i X_i \mu_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right] . \quad (2.38)$$

2.4.3 Energietransport

Die Wärmestromdichte \vec{j}_q setzt sich in mehrkomponentigen Gemischen aus drei Anteilen zusammen

$$\vec{j}_q = \vec{j}_q^c + \vec{j}_q^d + \vec{j}_q^D , \quad (2.39)$$

wobei \vec{j}_q^c der durch Wärmeleitung, \vec{j}_q^d der durch Diffusion und \vec{j}_q^D der durch den Dufour-Effekt bedingte Anteil ist [24].

Der durch Wärmeleitung verursachte Wärmefluß \vec{j}_q^c ist gemäß dem Fourierschen Wärmeleitungsgesetz proportional zum negativen lokalen Temperaturgradienten:

$$\vec{j}_q^c = -\lambda \text{grad } T \quad (2.40)$$

mit λ als Wärmeleitfähigkeit des Gemisches.

Der diffusionsbedingte Wärmefluß \vec{j}_q^d wird durch die Diffusion von Teilchen mit verschiedener spezifischer Enthalpie hervorgerufen:

$$\vec{j}_q^d = \sum_i h_i \vec{j}_i . \quad (2.41)$$

Der Wärmefluß durch den Dufour-Effekt kann als zur Thermodiffusion umgekehrter Prozeß verstanden werden und ist gegeben durch [41]

$$\vec{j}_q^D = \overline{MRT} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{D_i^T}{\rho D_{ij} M_i M_j} \left(\frac{Y_j}{Y_i} \vec{j}_i - \vec{j}_i \right) . \quad (2.42)$$

\vec{j}_q^D ist im Vergleich zu \vec{j}_q^c und \vec{j}_q^d sehr klein und kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden [38, 39].

Die Wärmeleitfähigkeit des Gemisches ergibt sich nach

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_i X_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] , \quad (2.43)$$

wobei λ_i der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der Spezies i ist [48].

2.4.4 Energietransport am Festkörper

In der Energiebilanz an der Festkörperoberfläche (2.28) treten neben den eben diskutierten Transportgrößen noch weitere Terme (\vec{j}_{rad} , \vec{j}_1 , \dot{Q}_{ext}) auf.

Der durch thermische Strahlung der Oberfläche verursachte Energietransport \vec{j}_{rad} wird nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz modelliert [50]:

$$\vec{j}_{\text{rad}} = \sigma \epsilon (T^4 - T_{\text{ref}}^4) \vec{n} . \quad (2.44)$$

Hier ist σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, ϵ der temperaturabhängige Emissionsgrad des Materials und T_{ref} die angestrahlte Referenztemperatur. Die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit von ϵ wird durch einen Polynomansatz beschrieben:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_1 \left(\frac{T}{\text{K}} - 300 \right) + \epsilon_2 \left(\frac{T}{\text{K}} - 300 \right)^2 \quad (2.45)$$

mit ϵ_0 als Emissionsgrad bei 300 K sowie ϵ_1 und ϵ_2 als Temperaturkoeffizienten.

Die Wärmeleitung ins Festkörperinnere wird durch das Fouriersche Wärmeleitungsgesetz

$$\vec{j}_q^c = -\lambda_b \text{grad } T \quad (2.46)$$

mit λ_b als Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers modelliert.

Der Energieverlust in Halterungen oder auf der Rückseite des Festkörpers kann durch den Ansatz

$$\vec{j}_1 = -\lambda_b \left(\frac{T}{K} - \frac{T_0}{K} \right)^\kappa \vec{n}_h \quad (2.47)$$

beschrieben werden. Hierbei sind λ_b , T_0 und κ aus dem zu simulierenden Experiment zu bestimmen [36].

In einem Teil der hier untersuchten Probleme ist als äußere Energiequelle \dot{Q}_{ext} eine elektrische Heizung des Katalysators zu berücksichtigen:

$$\dot{Q}_{\text{ext}} = RI^2 \quad (2.48)$$

mit R als temperaturabhängigem elektrischen Widerstand des Katalysatormaterials und I als elektrischem Strom.

2.4.5 Transportkoeffizienten

Die in den gerade vorgestellten phänomenologischen Gleichungen enthaltenen Transportkoeffizienten können aus molekularen Parametern mit Hilfe der von Chapman und Enskog unabhängig voneinander aus einer Näherungslösung der Boltzmann-Gleichung entwickelten kinetischen Theorie verdünnter Gase [38, 41] bestimmt werden. In den Ausdrücken für diese Transportkoeffizienten treten die sogenannten reduzierten Stoßintegrale $\Omega^{(l,s)*}(T_{ij}^*)$ auf, die aus dem zwischenmolekularen Wechselwirkungspotential berechnet werden. Die Integrale sind eine Funktion der sogenannten reduzierten Temperatur $T_{ij}^* = T \cdot k / \epsilon_{ij}$ mit der Boltzmannkonstanten k und dem mittleren Potentialparameter ϵ_{ij} , der in Gleichung (2.58) definiert ist.

Der Diffusionskoeffizient einer binären Mischung aus den Spezies i und j lautet:

$$\mathcal{D}_{ij} = 2,662 \cdot 10^9 \frac{\sqrt{T^3 \cdot \frac{1}{2} \frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j}} \text{ m}^2}{p \sigma_{ij}^2 \Omega^{(1,1)*}(T_{ij}^*) \text{ s}} \quad (2.49)$$

mit dem Druck p [bar], der Temperatur T [K], dem molekularen Radius σ [nm] und der molaren Masse M [g]. Man erkennt, daß der Diffusionskoeffizient eine direkte Temperatur- und Druckabhängigkeit aufweist.

Der Viskositätskoeffizient einer Spezies i ist gegeben durch:

$$\eta_i = 2,6693 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{M_i T} \text{ kg}}{\sigma_i^2 \Omega^{(2,2)*} \text{ m} \cdot \text{s}} \quad (2.50)$$

Die Wärmeleitfähigkeit einer atomaren Spezies i schließlich ist bestimmt durch:

$$\lambda_i = 8,323 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M_i}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \frac{\text{J}}{\text{m} \cdot \text{K} \cdot \text{s}}. \quad (2.51)$$

Bei dessen Berechnung muß für mehratomige Spezies neben der Energieübertragung durch Translation auch die intermolekulare Übertragung von Schwingungs- und Rotationsenergie berücksichtigt werden [49]. Im Gegensatz zum Diffusionskoeffizienten sind die Wärmeleitfähigkeit und der Viskositätskoeffizient unabhängig vom Druck. Ansonsten zeigt die Ähnlichkeit der Gleichungen (2.49) - (2.51) die physikalische Verwandtschaft der drei Transportphänomene.

Auf Grund der Möglichkeit inelastischer Stöße ist der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient im Falle von Molekülen abhängig von dessen inneren Freiheitsgraden. Um die Wärmeleitfähigkeit mehratomiger Gase exakt anzugeben, wäre die Erfassung des Energieübertrags von den translatorischen auf die inneren Freiheitsgrade eines Moleküls nötig. Mit der Korrektur von Eucken kann man die Einflüsse der inneren Freiheitsgrade auf die Wärmeleitfähigkeit abschätzen:

$$\lambda_{\text{mehratomig}} = \lambda_{\text{einatomig}} \cdot \left(\frac{4}{15} \frac{C_V}{R} + \frac{3}{5} \right). \quad (2.52)$$

Die Thermodiffusion ist in der Chapman-Enskog'schen Theorie ein Effekt zweiter Ordnung, der sich nur bei leichten Spezies (H, H₂) auswirkt und für schwere Spezies vernachlässigt werden kann. Der Thermodiffusionskoeffizient D_i^T ist mit dem binären Diffusionskoeffizienten über das Thermodiffusionsverhältnis k_i^T verknüpft:

$$D_i^T = k_i^T \frac{c M_1 M_2}{\rho} D_{12}, \quad i = 1, 2. \quad (2.53)$$

Unterscheiden sich die molaren Massen nicht wesentlich, gilt mit der Nebenbedingung $M_1 > M_2$:

$$k_1^T = -k_2^T = X_1 \cdot X_2 \frac{105}{118} \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} R_T. \quad (2.54)$$

Der Faktor R_T ist hier eine universelle Funktion der reduzierten Temperatur T^* .

Die in den Transportkoeffizienten enthaltenen Stoßintegrale sind für die Kollision von Teilchen der Spezies i mit solchen der Spezies j definiert durch:

$$\Omega_{ij}^{(l,s)} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{ij}}} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\gamma_{ij}^2} \gamma_{ij}^{2s+3} (1 - \cos^l \chi) b \, db \, d\gamma_{ij}. \quad (2.55)$$

In diesen Integralen ist $\mu_{ij} = (M_i + M_j)/M_i \cdot M_j$ die reduzierte Masse der kollidierenden Teilchen, $\gamma_{ij} = \sqrt{\mu_{ij}/2kT} \cdot |\vec{v}_i - \vec{v}_j|$ die reduzierte Geschwindigkeit der Teilchen vor der Kollision, χ der Streuwinkel im Schwerpunktsystem und b der Stoßparameter. Aus der klassischen Mechanik ergibt sich der Streuwinkel

$$\chi(g_{ij}, b) = \pi - 2b \int_{r_m}^\infty \frac{dr/r^2}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\varphi(r)}{\frac{1}{2}\mu g_{ij}^2}}}. \quad (2.56)$$

Hierbei ist $g_{ij} = |\vec{v}_i - \vec{v}_j|$ die relative Geschwindigkeit der Teilchen, r_m der minimale Abstand und $\varphi(r)$ die zwischenmolekulare Potentialfunktion. Die reduzierten Stoßintegrale $\Omega^{(l,s)*}$ definiert man als Quotienten aus $\Omega^{(l,s)}$ für ein realistisches Potential und der analogen Größe für ein Modell harter Kugeln.

Entscheidend für eine exakte Berechnung der Transportkoeffizienten ist eine möglichst genaue Kenntnis über die Wechselwirkung der kollidierenden Teilchen. Eine gute Beschreibung für neutrale, unpolare Spezies liefert das Lennard-Jones-(12)-(6)-Potential:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.57)$$

Der Parameter ϵ mißt die Tiefe der Potentialmulde. Mit σ wird der Abstand, in dem das Potential verschwindet bezeichnet. Er ist ein Maß für den molekularen Radius. Um die Wechselwirkung zwischen Teilchen unterschiedlicher Spezies erfassen zu können, müssen die Potentialparameter mittels geeigneter Mischungsregeln berechnet werden:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.58)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j). \quad (2.59)$$

Nicht in allen Fällen kann das Lennard-Jones Potential (2.57) zur Beschreibung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen herangezogen werden. So wird bei polaren Spezies (z.B. H₂O) ein Stockmeyer-(12)-(6)-(3)-Potential verwendet.

Mit den phänomenologischen Gleichungen und den zugehörigen Transportkoeffizienten ist es möglich, Transportprozesse mit Abweichungen von experimentellen Befunden von weniger als 10 - 20 % zu beschreiben [46]. Da dieses deutlich unterhalb der Fehlerbereiche liegt, die für zahlreiche kinetische Daten zu vermerken sind, wird in dieser Arbeit auf die Verwendung der genaueren, aber wesentlich rechenzeitintensiveren Multikomponenten-Transportmodelle verzichtet.

2.5 Thermodynamische Größen

Die thermochemischen Daten der Spezies in der Gasphase und an der Oberfläche werden bei der Simulation für zwei Zwecke benötigt. Zum einen wird aus ihnen die Wärmefreisetzung durch die chemischen Reaktionen bestimmt. Zum anderen dienen sie für den Fall, daß für eine chemische Reaktion nur die kinetischen Parameter der Hinreaktion bekannt sind, der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und damit der kinetischen Parameter für die Rückreaktion.

2.5.1 Thermochemie in der Gasphase

Die spezifische Enthalpie h und die spezifische Entropie s einer Gasmischung sind durch

$$h = \sum_i h_i Y_i, \quad s = \sum_i s_i Y_i \quad (2.60)$$

gegeben. Die Änderung der thermodynamischen Größen für die Spezies i wird durch totale Differentiale wiedergegeben:

$$dh_i = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h_i}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.61)$$

$$ds_i = \left(\frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s_i}{\partial p} \right)_T dp . \quad (2.62)$$

Für die hier betrachteten idealen Gase ist die spezifische Enthalpie unabhängig vom Druck und es gilt:

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p = c_{p,i}, \quad \left(\frac{\partial h_i}{\partial p} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_p = \frac{c_{p,i}}{T}, \quad \left(\frac{\partial s_i}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho_i T} . \quad (2.63)$$

Sind die Werte der spezifischen Enthalpie und Entropie bei den Standardbedingungen ($T^0 = 298,15$ K, $p^0 = 10^5$ Pa) bekannt, so lassen sich Absolutwerte dieser Größen berechnen:

$$h_i(T) = h_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,i}(T') dT' \quad (2.64)$$

$$s_i(T, p_i) = s_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,i}(T')}{T'} dT' - \int_{p^0}^{p_i} \frac{R}{pM_i} dp. \quad (2.65)$$

Zur numerischen Berechnung der thermodynamischen Größen werden die in den JANAF-Tabellen [51] angegebenen Werte durch Polynomansätze genähert:

$$C_{p,i}(T) = R (a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^4 + a_5 T^5) \quad (2.66)$$

$$H_i(T) = RT \left(a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \right) \quad (2.67)$$

$$S_i^0(T) = R \left(a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \right) . \quad (2.68)$$

Um im Falle größerer abzudeckender Temperaturbereiche eine höhere Genauigkeit zu erzielen, wird der Polynomfit in zwei Temperaturintervalle unterteilt, so daß man 14 thermodynamische Koeffizienten pro Spezies benötigt. Es wird sichergestellt, daß in diesem Fall ein monotoner und stetiger Übergang zwischen beiden Bereichen erfolgt. Zusätzliche thermodynamische Daten finden sich in [52, 53].

2.5.2 Thermochemie an der Oberfläche

Für die thermodynamischen Größen der Oberflächenspezies wird der gleiche Formalismus wie für die Gasphasenspezies angewandt. Da aber die thermodynamischen Eigenschaften von Adsorbaten nicht in Tabellenwerken vorliegen, müssen diese mit Hilfe der statistischen Physik aus der Zustandssumme berechnet werden [1].

Die Zustandssumme Q eines Ensembles aus N unabhängigen und ununterscheidbaren Teilchen ist gegeben durch $Q = q^N/N!$. Die Bestimmung der Zustandssumme läßt sich daher auf die Bestimmung der molekularen Zustandssumme q reduzieren:

$$q = \sum_j \exp(\beta \epsilon_j), \quad \beta = 1/kT. \quad (2.69)$$

Die Energie ϵ eines Moleküls auf der Oberfläche setzt sich näherungsweise aus Einzelbeiträgen durch translatorische, vibratorische und elektronische Anregung zusammen:

$$\epsilon_j = \epsilon^{\text{vib}} + \epsilon^{\text{trans}} + \epsilon^{\text{Elektron}}. \quad (2.70)$$

Die Zustandssumme ist somit in ein Produkt aus den Beiträgen der einzelnen Freiheitsgrade aufspaltbar:

$$q_j = q^{\text{vib}} \cdot q^{\text{trans}} \cdot q^{\text{Elektron}}. \quad (2.71)$$

Zu der Schwingungszustandssumme q^{vib} liefert jede Normalschwingung einen Beitrag q_i^{vib} , der sich durch direkte Summation der spektroskopisch beobachteten Energieniveaus berechnen läßt. Für eine nicht zu hohe Schwingungsanregung ist die harmonische Näherung $E_n = (n + 1/2)hc\tilde{\nu}$ mit $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl des betreffenden Freiheitsgrads, h = Plancksche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit und $n = 1, 2, 3, \dots$ hinreichend. Bestimmt man die Energie der Schwingungsniveaus von derjenigen der Nullpunktschwingung aus, so lautet die Zustandssumme der i -ten Normalschwingung:

$$q_i^{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(nhc\tilde{\nu}\beta) = \frac{1}{1 - \exp(hc\tilde{\nu}/kT)}. \quad (2.72)$$

Die Zustandssumme q^{vib} ist das Produkt der Zustandssummen aller Normalschwingungen i

$$q^{\text{vib}} = \prod_i q_i^{\text{vib}}. \quad (2.73)$$

Bei mobilen Oberflächenspezies müssen zwei Translationsfreiheitsgrade berücksichtigt werden. Die Translationszustandssumme eines Moleküls der Masse m , das sich auf einer Fläche L^2 frei bewegen kann, ist [54]:

$$q^{\text{trans}} = \left(\frac{L}{\Lambda}\right)^2, \quad \Lambda = h\sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}. \quad (2.74)$$

Die elektronische Zustandssumme q^{Elektron} ist in den hier betrachteten Fällen Eins, da die elektronischen Niveaus sehr weit vom Grundzustand entfernt sind. Bei entarteten Grundzuständen gilt allerdings

$$q^{\text{Elektron}} = g^{\text{Elektron}}, \quad (2.75)$$

wobei g^{Elektron} der Entartungsgrad ist.

Für die Berechnung der thermodynamischen Funktionen werden die aus der statistischen Physik bekannten Zusammenhänge mit der Zustandssumme verwendet. Die innere Energie U und die Entropie S sind bestimmt durch:

$$U - U(0) = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \quad (2.76)$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q. \quad (2.77)$$

Der Beitrag der i -ten Normalschwingung zur inneren Energie ergibt sich aus Gl. (2.76) und (2.72) zu

$$H_i^{\text{vib}} = Nhc\tilde{\nu}_i \left[\frac{\exp(-hc\tilde{\nu}_i\beta)}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_i\beta)} \right] + Nhc\frac{\tilde{\nu}_i}{2}. \quad (2.78)$$

Der zweite Term in dieser Gleichung entspricht der Nullpunktsenergie.

Für die Entropie folgt aus Gl. (2.77) und (2.72):

$$S_i^{\text{vib}} = N \frac{hc\tilde{\nu}_i}{T} \left[\frac{\exp(-hc\tilde{\nu}_i\beta)}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_i\beta)} \right] - Nk [\ln(1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_i\beta)) + \ln N - 1]. \quad (2.79)$$

Die Gesamtschwingungsenergie bzw. -entropie erhält man durch Summation der Beiträge aller Normalschwingungen.

Der Translationsanteil der inneren Energie ergibt sich aus Gl. (2.76) und (2.74) zu

$$H^{\text{trans}} = NkT, \quad (2.80)$$

während der entsprechende Anteil für die Entropie aus den Gleichungen (2.77) und (2.72) als

$$S^{\text{trans}} = Nk + Nk [\ln(2\pi mL^2/h^2\beta) - \ln N + 1] \quad (2.81)$$

folgt. Absolutwerte der Enthalpie einer Spezies können aus den experimentell zugänglichen Adsorptionswärmen ΔH_{ads}^0 unter Normalbedingungen mit

$$\Delta H_{\text{ads}}^0 = H_g - H_s \quad (2.82)$$

bestimmt werden. Hier ist H_g bzw. H_s die Enthalpie der Spezies in der Gasphase bzw. auf der Oberfläche.

3 Reaktionskinetik

3.1 Elementarreaktionen

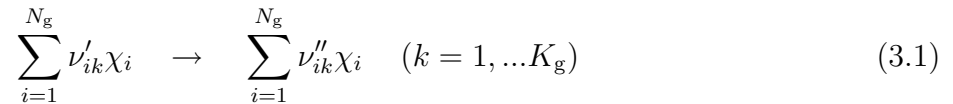
Zur Modellierung der chemischen Reaktionen in der Gasphase als auch auf der Oberfläche wird das Konzept der Elementarreaktionen verwendet. Von einer Elementarreaktion spricht man, wenn diese Reaktion auf molekularer Ebene so abläuft, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt [24, 42, 55, 56]. Der Vorteil dieses Modells besteht darin, daß die Reaktionsordnung unabhängig von den Versuchsbedingungen der Reaktionsmolekularität entspricht und sich die Zeitgesetze daraus unmittelbar ergeben. So lassen sich Reaktionsmechanismen aufbauen, die Vorhersagen auch für völlig andersartige Reaktionsbedingungen erlauben. Dagegen besitzen globale Reaktionen i. a. eine nicht-ganzzahlige Reaktionsordnung und komplizierte Zeitgesetze, die sich auf Bereiche, für die keine Messungen vorliegen, nur unzuverlässig extrapolieren lassen.

Die Verwendung von Elementarreaktionen erfordert jedoch die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für jede einzelne Reaktion. Ein weiterer Nachteil besteht in der Vielzahl der beteiligten chemischen Spezies und Reaktionen, was den numerischen Aufwand erheblich erhöht. Daher wurden in den letzten Jahren effiziente, mathematisch fundierte Reduktionskonzepte entwickelt [57, 58].

In den ersten beiden Abschnitten 3.2 und 3.3 dieses Kapitels werden die Gleichungen zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeiten vorgestellt. Abschnitt 3.4 führt dann verschiedene Typen von Oberflächenreaktionen ein. Im Anschluß daran werden die kinetischen Daten der Oberflächenreaktionen von Wasserstoff auf Platin und Palladium sowie von Kohlenmonoxid und Methan auf Platin im Überblick wiedergegeben. Die Darstellung folgt der Arbeit von Deutschmann [36], ergänzt um neuere kinetische Daten durch Kissel-Osterrieder [37].

3.2 Reaktionen in der Gasphase

Die in der Gasphase des betrachteten chemischen Systems ablaufenden Elementarreaktionen werden durch



beschrieben. Hierbei sind ν'_{ik} und ν''_{ik} die stöchiometrischen Koeffizienten der Stoffe i in der Reaktion k und χ_i die Teilchensymbole. Ist K_g die Gesamtzahl der Elementarreaktionen, so folgt für die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ des Stoffes i

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ik} k_{f_k} \prod_{i=1}^{N_g} [X_i]^{\nu'_{ik}} \quad (3.2)$$

mit

$$\nu_{ik} = \nu''_{ik} - \nu'_{ik} \quad (3.3)$$

und $[X_i]$ als Konzentration der Spezies i . Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{f_k} sind temperaturabhängig und werden durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz

$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[\frac{-E_{a_k}}{RT} \right] \quad (3.4)$$

mit A_k als präexponentiellem Faktor, β_k als Temperaturexponenten und E_{a_k} als Aktivierungsenergie beschrieben [24].

Aus dem Bereich der Verbrennungsforschung gibt es umfassende Datensammlungen solcher kinetischen Daten für zahlreiche Brennstoffe [18,20]. Derartige Mechanismen werden typischerweise von Hand zusammengestellt, es gibt aber auch Ansätze, bestimmte Teile der Mechanismen, deren Generierung mit festen Regeln beschrieben werden können, automatisch zu erzeugen [19]. Hierbei werden die kinetischen Daten aus Gruppenregeln entnommen [59]. Die in der Literatur verfügbaren Gasphasenmechanismen für die Brennstoffe, über deren heterogene Zündung und Verbrennung in dieser Arbeit berichtet wird, werden ohne weitere Veränderung aus [18, 20] übernommen. Die Daten sind im Anhang tabellarisch aufgeführt.

Auf Grund der mikroskopischen Reversibilität existiert zu jeder Elementarreaktion eine Rückreaktion, deren Geschwindigkeitskoeffizient k_{r_k} sich aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{f_k} der Hinreaktion und der Gleichgewichtskonstanten K_{c_k} berechnen läßt:

$$k_{r_k}(T) = \frac{k_{f_k}(T)}{K_{c_k}(T)}. \quad (3.5)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{c_k} wiederum leitet sich aus der Änderung der freien Enthalpie bei der Reaktion

$$K_{c_k}(T) = K_{p_k}(T) \left(\frac{p_{\text{atm}}}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \quad (3.6)$$

ab [24, 54], wobei gilt

$$K_{p_k}(T) = \exp \left[-\frac{\Delta_R \bar{G}_k^0}{RT} \right] = \exp \left[\frac{\Delta_R \bar{S}_k^0}{R} - \frac{\Delta_R \bar{H}_k^0}{RT} \right]. \quad (3.7)$$

Hierbei ist $\Delta_R \bar{G}_k^0$ die molare freie Reaktionsenthalpie bei einem Druck von $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$. Die molare Standard-Reaktionsentropie

$$\Delta_R \bar{S}_k^0 = \sum_i \nu_{ik} \bar{S}_i^0 \quad (3.8)$$

bzw. -enthalpie

$$\Delta_R \bar{H}_k^0 = \sum_i \nu_{ik} \bar{H}_i^0 \quad (3.9)$$

sind durch die thermodynamischen Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Spezies bestimmt. \bar{S}_i^0 ist die molare Standard-Entropie der Spezies i und \bar{H}_i^0 seine molare Standard-Enthalpie.

3.3 Heterogene Reaktionen

Die Reaktionskinetik auf der Oberfläche wird analog zur Gasphase durch Elementarreaktionen beschrieben, wobei jedoch bei der Modellierung der Zeitgesetze oberflächenspezifische Eigenschaften zu beachten sind [42].

Die chemischen Symbole χ_i in Gl. (3.1) stehen nun sowohl für Gasphasenspezies (z. B. H_2), für Adsorbate (z. B. $H(s)$), die zur Adsorption zur Verfügung stehenden unbedeckten Platinatome ($Pt(s)$), als auch für in die feste Phase diffundierte Spezies (z. B. $H(b)$). Dabei muß neben der Elementerhaltung auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung auch die Anzahl der Oberflächenplätze (bedeckte wie unbedeckte) auf Grund der Gleichung (2.24) konstant bleiben:

$$\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{ik} \sigma_i = 0 . \quad (3.10)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i ist dann analog zu (3.2) gegeben:

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{f_k} \prod_{i=1}^{N_g+N_s+N_b} [X_i]^{\nu'_{ik}} . \quad (3.11)$$

Hier wird die Konzentration der Gasphasenspezies ($i = 1, \dots, N_g$) in $[\text{mol m}^{-3}]$ und die der Oberflächenspezies ($i = N_g + 1, \dots, N_g + N_s + N_b$) in $[\text{mol m}^{-2}]$ gegeben. N_b ist die Anzahl der in fester Phase vorliegenden chemischen Teilchen (Bulkspezies) und K_s die Gesamtzahl der Oberflächenreaktionen.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{f_k} hängen neben der Temperatur häufig auch noch vom Bedeckungsgrad der Oberfläche ab [1]. Betrachtet man eine weitgehend mit Adsorbat bedeckte Oberfläche, so können Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auftreten, die zu veränderten Potentialverhältnissen gegenüber einer unbedeckten Oberfläche führen. Damit ändert sich die Enthalpie der adsorbierten Spezies und als Folge auch u. a. die Aktivierungsenergie für die Desorption; repulsive laterale Wechselwirkungen führen i. a. zu einer Verringerung dieser Aktivierungsenergie, attraktive zu einer Vergrößerung. Ebenso können die veränderten Potentialverhältnisse die Adsorptionswahrscheinlichkeit beeinflussen. Eine vom Bedeckungsgrad abhängige Entropie des Adsorbats kann zu einem bedeckungsabhängigen präexponentiellen Faktor führen [1]. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Bedeckungszustand wird durch einen zusätzlichen Faktor in Gleichung (3.4) erfaßt:

$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[\frac{-E_{a_k}}{RT} \right] f_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) . \quad (3.12)$$

Zur Modellierung der experimentell beobachteten Bedeckungsgradabhängigkeit wird folgende funktionale Form gewählt:

$$f_k = \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{ik}} \exp \left[\frac{\epsilon_{ik} \Theta_i}{RT} \right] . \quad (3.13)$$

Hierbei dienen die μ_{i_k} als Parameter für veränderte Reaktionsordnungen und die ϵ_{i_k} zur Beschreibung bedeckungsabhängiger Aktivierungsenergien. ϵ_{i_k} ist gerade der Wert, um den sich die Aktivierungsenergie E_{a_k} bei vollständiger Bedeckung mit Spezies i ändert. Der Term $\Theta_i^{\mu_{i_k}}$ ist im Zusammenhang mit der in Gleichung (3.11) gegebenen Reaktionsordnung zu sehen. In den in dieser Arbeit verwendeten Oberflächen-Reaktionsmechanismen ist der Temperaturexponent β_k , wenn nicht anders aufgeführt, gleich Null.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Rückreaktionen werden entsprechend der Gl. (3.5) und (3.7)-(3.9) bestimmt, jedoch muß bei der Transformation von K_{p_k} in K_{c_k} die mögliche Änderung der Anzahl der Oberflächenspezies berücksichtigt werden:

$$K_{c_k}(T) = K_{p_k}(T) \left[\frac{p_{atm}}{RT} \right]^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \prod_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \Gamma^{\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{ik}} . \quad (3.14)$$

Adsorptionsprozesse werden häufig durch Haftkoeffizienten S_i beschrieben. Sie geben die Wahrscheinlichkeit ($0 \leq S_i \leq 1$) an, mit der ein Teilchen i , das mit der Oberfläche kollidiert, dort haften bleibt, also adsorbiert wird. Haftkoeffizienten sind i. a. temperatur- und bedeckungsgradabhängig. Unter dem Anfangs-Haftkoeffizienten S_i^0 versteht man die Adsorptionswahrscheinlichkeit der Gasphasenspezies i auf einer adsorbatfreien Oberfläche. Er kann durch

$$k_{fl} = \frac{S_l^0}{1 - S_l^0(\Theta_{frei})^\tau / 2} \frac{1}{(\Gamma)^\tau} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \quad (3.15)$$

in Geschwindigkeitskoeffizienten entsprechend der kinetischen Gastheorie transformiert werden, wobei

$$\tau = \sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu'_{ik} \quad (3.16)$$

ist. Hierbei stellt $1 - S_l^0(\Theta_{frei})^\tau / 2$ einen Korrekturterm dar, der auf Grund der nicht-Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung bei großen Haftkoeffizienten nahe der Wand auftritt [60]. Die molare Bildungsgeschwindigkeit kann nach Gl. (3.11) berechnet werden. Setzt man

$$A_k = k_{fl} = \frac{S_l^0}{1 - S_l^0(\Theta_{frei})^\tau / 2} \frac{1}{(\Gamma)^\tau} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} , \quad \beta = \frac{1}{2} , \quad E_{a_k} = 0 , \quad (3.17)$$

so kann man den oben benutzten Formalismus mit Gl. (3.12) und (3.13) zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten anwenden und die experimentell beobachtete, kompliziertere Abhängigkeit mancher Haftkoeffizienten vom Bedeckungsgrad implementieren.

3.4 Reaktionsmechanismen an Oberflächen

Entsprechend der großen Vielfalt der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Adsorbens (chemische Natur, kristallographische Strukturen, Verunreinigungen usw.) und der Art des

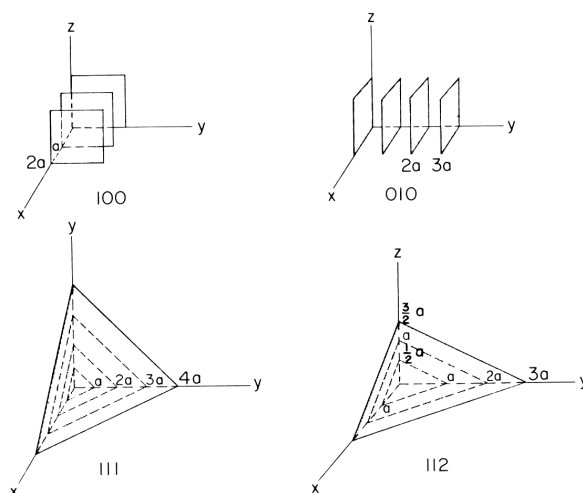


Abbildung 3.1: Millersche Indizes am Beispiel eines kubischen Gitters mit der Gitterkonstante a .

Adsorbats (chemische Natur, Anregungszustand) sind die möglichen Reaktionsvorgänge sehr vielgestaltig und bisher nur vereinzelt aufgeklärt. Von besonderer Bedeutung ist hier die kristallographische Struktur, da im Falle der Bestimmung kinetischer Daten an Einkristallen in Abhängigkeit von der Schnittrichtung durch den Kristall die freiliegende Oberfläche sich deutlich unterscheidende Anordnungen von Atome aufweisen kann. Die Schnittrichtung wird mit Hilfe von Zahlentripeln, den sogenannten Millerschen Indizes, bezeichnet. Sie kennzeichnen die Schnittpunkte einer Ebene mit den Kristallachsen als Vielfachem der Gitterkonstanten der Einheitszellen. Liegt die schneidende Ebene parallel zu einer der Kristallachsen, so ist der zugehörige Millersche Index Null. In Abb. 3.1 sind jeweils einige Vertreter einer Ebenenschar mit gleichem Index für den Fall eines kubischen Gitters eingezeichnet, wobei a die Gitterkonstante ist. Für weitere Details und Besonderheiten der Nomenklatur von Kristallflächen sei hier auf [61] verwiesen.

An dieser Stelle soll aber noch betont werden, daß reale Kristalle immer Abweichungen von diesen idealen Schnitten aufweisen. Solche Fehlstellen sind z. B. Inseln auf sonst ebenen Terrassen oder auch Ecken und Kanten, die sich bei der Herstellung der Kristalle nie ganz vermeiden lassen. Reale Metallkatalysatoren sind darüberhinaus im Regelfall polykristallin, d. h. sie weisen eine Mischung aus zahlreichen dieser Kristallschnitte auf.

3.4.1 Adsorption

Je nach Art der Anlagerung von Gasphasenteilchen an die Oberfläche spricht man von Physisorption oder von Chemisorption [1, 54, 62].

Bei der Physisorption, die auf den schwachen, aber weitreichenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht, bleiben die adsorbierten Moleküle als solche erhalten und werden allenfalls polarisiert. Die Adsorptionenthalpie ist gering (8 - 20 kJ/mol) und entspricht in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie und reicht zum Aufbrechen von Bindungen im Adsorbat nicht aus. Bei der Chemisorption gehen die adsorbierten Moleküle eine meist kovalente chemi-

sche Bindung mit dem Adsorbens ein. Dabei können auf Grund der hohen Adsorptionseenthalpie (40 - 800 kJ/mol) Bindungen an freien Valenzen der Festkörperoberfläche aufgebrochen werden (z. B. dissoziative Adsorption von H_2 auf Pt). Die Aktivierungsenergie für die Chemisorption ist in vielen Fällen Null oder sehr gering. Im folgenden werden unter den in den Reaktionsmechanismen als adsorbiert bezeichneten Spezies grundsätzlich chemisorbierte verstanden, da nur sie für katalytische Reaktionen relevant sind.

Auf der Oberfläche des Substrats treten Koadsorptionseffekte, d. h. Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen auf, die zur Änderung der Potentialverhältnisse an der Oberfläche führen [1, 62]. Überwiegen die Wechselwirkungen zwischen chemisch gleichartigen Spezies, so kann es zur Inselbildung für diese und damit zur Ausbildung charakteristischer Phasen kommen. Chemisch verschiedenartige Spezies konkurrieren um freie Adsorptionsplätze, und man spricht von konkurrierender Adsorption. Die Oberflächenreaktionen finden überwiegend an den Phasengrenzen statt. Überwiegt die Wechselwirkung zwischen chemisch verschiedenartigen Spezies, so werden bei der Adsorption verstärkt diese unterschiedlichen Spezies Nachbarn und man spricht von kooperativer Adsorption. Die dabei auftretenden weitreichenden Wechselwirkungen können zur Ausbildung periodischer Strukturen führen, und die Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen den verschiedenartigen Spezies ist groß. In Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad kann es zu kristallographischen Strukturveränderungen der Substratoberfläche kommen, die wiederum die Geschwindigkeitskoeffizienten beeinflussen [1, 63].

Der Mean-Field-Ansatz erlaubt nicht die direkte Beschreibung solcher Effekte, sondern bedarf einiger Umwege in der Formulierung des Mechanismus. Gerade hier liegt die Stärke des Gittergasmodells beim Monte-Carlo-Ansatz, da hier geometrie- und bedeckungsabhängige Effekte zwanglos in die Beschreibung des Geschehens an der Oberfläche einfließen können.

Trotz meist geringer Aktivierungsenergien für die Adsorption unterscheiden sich die experimentell bestimmten Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von der betrachteten Oberfläche und dem Adsorbat um mehrere Größenordnungen [1, 4]. Verantwortlich dafür sind u. a. sterische Einflüsse und Aktivierungsenergien des Übergangs von einem intermediären molekularen Adsorptionszustand in den atomaren Adsorptionszustand bei der dissoziativen Adsorption (siehe die Ausführungen zum Kisliuk-Modell in Abschnitt 3.7.2). Zunehmend werden quantenmechanische Berechnungen der Potentialverhältnisse an Oberflächen zur Aufklärung des Adsorptionsvorganges durchgeführt [64, 65], deren Anwendbarkeit wegen der Dynamik der Adsorption jedoch derzeit beschränkt ist. Erschwerend kommt hinzu, daß solche Rechnungen bisher nur für wohldefinierte Kristallstrukturen verfügbar sind, so daß die direkte Übertragung der Ergebnisse auf polykristalline Oberflächen problematisch ist.

3.4.2 Reaktion

Für Reaktionen an der Oberfläche werden zwei prinzipielle Reaktionspfade unterschieden (Abb. 3.2). Beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH) reagieren zwei auf der Oberfläche adsorbierte Teilchen miteinander. Dieser Reaktionsmechanismus wird bei kooperativer Adsorption bevorzugt. Die Reaktionsenthalpie wird dabei an der Oberfläche frei. Reagiert hingegen ein Teilchen aus der Gasphase beim Auftreffen auf der Oberfläche mit einem dort adsorbierten Teilchen, so spricht man von einer Eley-Rideal-Reaktion (ER). Das Produkt verläßt dabei

häufig die Oberfläche unmittelbar, d. h., bevor eine vollständige Energieakkommodation auf der Oberfläche stattgefunden hat. Dieser Reaktionsmechanismus bietet einen weiteren Reaktionspfad bei konkurrierender Adsorption. Alle im folgenden beschriebenen Reaktionen gehören zum LH-Typ. In der Literatur gibt es zumindest für die hier untersuchten Systeme keine bestätigten Realisationen der ER-Typs [1].

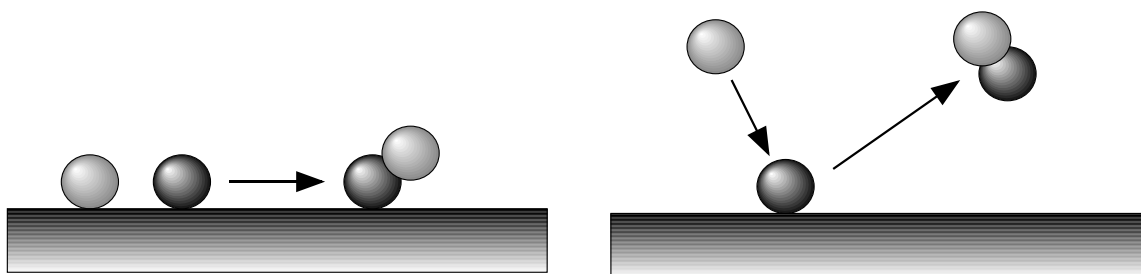


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (links) und des Eley-Rideal-Mechanismus (rechts).

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktionen an der Oberfläche stellt ein sehr komplexes Problem dar, das in Abhängigkeit von den betrachteten Reaktionssystemen angegangen werden muß [1,64]. Bei geringen Oberflächenbedeckungen lassen sich die Geschwindigkeitskoeffizienten für den LH-Mechanismus mit der Oberflächendiffusion der adsorbierten Teilchen in Verbindung bringen [1,64]. Die Oberflächendiffusion wird jedoch i. a. durch Defekte wie Stufen und durch die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen beeinflusst.

3.4.3 Desorption

Im folgenden sei die Diskussion der Desorption auf die thermische Desorption beschränkt. Alternativ hierzu kann die Desorption auch durch Einstrahlung von Licht (Photodesorption) oder – allgemeiner – elektromagnetischer Strahlung ausgelöst werden. Dieser Fall wird hier nicht betrachtet. Es wird zwischen einfacher und assoziativer Desorption unterschieden (Abb.



Abbildung 3.3: Vergleich von einfacher (links) und assoziativer Desorption (rechts).

3.3). Bei der einfachen, thermisch aktivierten Desorption kann der präexponentielle Faktor A_k in grober Näherung als Schwingungsfrequenz des adsorbierten Teilchens gegen den Festkörper gedeutet werden und liegt damit bei 10^{13} s^{-1} [1, 64]. Exaktere Werte ergeben sich aus der Theorie des Übergangszustandes [59, 64]. Die experimentell ermittelten Vorfaktoren A_k liegen

zwischen 10^{12} s^{-1} und 10^{17} s^{-1} [1]. Ist für die Adsorption keine Aktivierung notwendig, so ist auf Grund der Mikroreversibilität die Aktivierungsenergie für die Desorption genau gleich der häufig experimentell bestimmten Desorptionsenergie.

Bei der assoziativen Desorption sind die Verhältnisse komplizierter [1, 64]. Die obige grobe Näherung für den präexponentiellen Faktor führt zu dem Wert $A_k = 10^{13} \text{ s}^{-1}/\Gamma$, der für Platin bei $3.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt. Experimentell ermittelte präexponentielle Faktoren liegen zwischen 10^{20} und $10^{23} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1]. Unter Vernachlässigung eines intermediären Adsorptionszustandes des rekombinierten Moleküls kann die Aktivierungsenergie aus der Desorptionsenergie und der Aktivierungsenergie der Adsorption bestimmt werden.

Zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zur Bestimmung kinetischer Daten werden eine Vielzahl experimenteller Untersuchungsmethoden angewandt, die hier nicht erläutert werden können. Eine ausführliche Übersicht wird durch Christmann gegeben [1]. Im folgenden werden die detaillierten Mechanismen der Oberflächenreaktionen der Oxidation von Wasserstoff auf Platin und Palladium, sowie die für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Methan auf Platin vorgestellt.

Die dicht gepackte Pt(111)-Oberfläche hat von den Platin-Konfigurationen die geringste Oberflächenenergie, so daß sie die dominierende Oberflächenorientierung bei polykristallinen Platinproben darstellen sollte. Sie dient daher in der Literatur als Modelloberfläche für die Simulation katalytischer Reaktionen an polykristallinen Platinfolien. In einer neueren PEEM-Studie von Rotermund et al. [66] wurde abweichend hiervon nur ein Anteil von 10 % Pt(111) an der Oberfläche gefunden, während sich die restliche Fläche aus Pt(100) und Pt(110) sowie höher indizierten Flächen zusammensetzt. Da bei den im folgenden vorgestellten Daten häufig allemal Mittelwerte für Reaktionsdaten an Pt(111) und anderen Kristallschnitten genutzt werden und die gerade zitierte experimentelle Beobachtung bisher nicht bestätigt wurde, wird die Annahme von Pt(111) als dominierendem Kristallschnitt auf polykristallinen Oberflächen beibehalten.

3.5 Heterogene Wasserstoffoxidation auf Platin

3.5.1 Gasphasenreaktionen

Zur Modellierung der chemischen Reaktionen in der Gasphase wird ein Mechanismus aus 38 Elementarreaktionen von 9 chemischen Spezies verwendet [17, 18]. Er stammt aus der Modellierung von Knallgasflammen und ist in Anhang B aufgeführt.

3.5.2 Oberflächenreaktionen

Eine schematische Darstellung der beteiligten Reaktionen für die katalytische Wasserstoffoxidation auf polykristallinem Platin findet sich in Abb. 3.4, die analog auch für die Oxidation von Wasserstoff auf Palladium gilt. Der aus den Modellen von Helsing et al. [67, 68] und Hsu et al. [69] zusammengestellte Datensatz hierzu wird in Tab. 3.1 gezeigt. Hier bezeichnet die Endung (s) an Symbolen eine adsorbierte Spezies und Pt(s) einen freien, zur Adsorption zur Verfügung stehenden Oberflächenplatz.

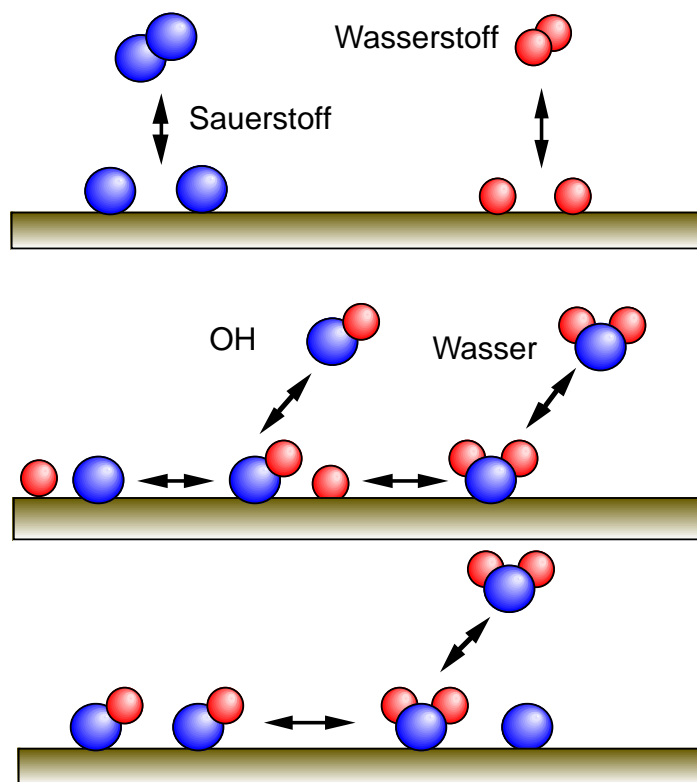


Abbildung 3.4: Übersicht über die Einzelschritte des Oberflächenmechanismus für die Wasserstoffoxidation auf Platin bzw. Palladium.

				A	E_a	S^0
H_2	+	$2 Pt(s)$	$\rightarrow 2 H(s)$			0.046
$2 H(s)$			$\rightarrow H_2$	$3.7 \cdot 10^{21}$	$67.4 - 6.0 \cdot \Theta$	
H	+	$Pt(s)$	$\rightarrow H(s)$			1.00
O_2	+	$2 Pt(s)$	$\rightarrow 2 O(s)$			0.07
$2 O(s)$			$\rightarrow O_2$	$3.7 \cdot 10^{21}$	$213.2 - 60 \cdot \Theta$	
O	+	$Pt(s)$	$\rightarrow O(s)$			1.00
H_2O	+	$Pt(s)$	$\rightarrow H_2O(s)$			0.75
$H_2O(s)$			$\rightarrow H_2O$	$1.0 \cdot 10^{13}$	40.3	
OH	+	$Pt(s)$	$\rightarrow OH(s)$			1.00
$OH(s)$			$\rightarrow OH$	$1.0 \cdot 10^{13}$	192.8	
$H(s)$	+	$O(s)$	$\rightleftharpoons OH(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	11.5	
$H(s)$	+	$OH(s)$	$\rightleftharpoons H_2O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	17.4	
$OH(s)$	+	$OH(s)$	$\rightleftharpoons H_2O(s)$	$3.7 \cdot 10^{21}$	48.2	

Tabelle 3.1: Reaktionsmechanismus der Wasserstoffoxidation auf Pt (Einheiten: A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol], S^0 [-]). Die Reaktionsordnung für die H_2 -Adsorption ist bzgl. $Pt(s)$ Eins und entspricht nicht der Reaktionsmolekularität. Für die O_2 -Adsorption ist S^0 temperaturabhängig (siehe Text).

Wasserstoff - Platin Wasserstoff adsorbiert auf Platin dissoziativ [70, 71]. Eine geringe Aktivierungsenergie von ca. 2 kJ/mol wurde aus Molekularstrahlexperimenten für Pt(111) abgeschätzt [72, 73].

Haftkoeffizienten für die Wasserstoffadsorption auf Pt(111) liegen zwischen 0,005 und 0,1 [74–80]. Dagegen wurden für polykristalline Proben zum Teil wesentlich höhere Haftkoeffizienten (0,05 - 0,4) bestimmt [68, 76, 81–86]. Diese Streuung der Werte kann auch mit der Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen [76, 87], Koadsorbaten [88, 89] und kristallographischen Veränderungen polykristalliner Folien (z. B. nach Erwärmung) zusammenhängen. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit des Anfangs-Haftkoeffizienten gibt es in der Literatur widersprüchliche Aussagen [72, 73, 78, 87, 90–93]. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Mechanismus wird ein temperaturunabhängiger Anfangs-Haftkoeffizient von $S^0 = 0,046$ benutzt. Der Haftkoeffizient hängt vom Bedeckungszustand der Oberfläche ab [68, 76, 94, 95]. Diese Abhängigkeit wird durch

$$S(\Theta) = S^0 \Theta_{\text{Pt}(s)}^\mu \quad (3.18)$$

modelliert, wobei $\Theta_{\text{Pt}(s)}$ den unbedeckten Oberflächenanteil bezeichnet. Der Parameter μ beschreibt die Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Konzentration freier Oberflächenplätze $\Theta_{\text{Pt}(s)}$. Für die meisten Reaktionen ist μ gleich der Reaktionsmolekularität, d. h. der Anzahl, der bei der Adsorption besetzten Oberflächenplätze Pt(s). Auf Grund der großen Mobilität der Wasserstoffatome auf der Platinoberfläche wird jedoch hier $\mu = 1$ gewählt [68].

Die Einführung eines intermediären molekularen Adsorptionszustandes $\text{H}_2(\text{s})$, auf den sehr schnell die Dissoziation folgt, ist eine weitere, hier aber nicht genutzte Möglichkeit, diese Bedeckungsabhängigkeit zu modellieren [14, 69].

Die Wasserstoffdesorption ist für Oberflächentemperaturen unter 1000 K rekombinativ. Ihre Aktivierungsenergie entspricht auf Grund der kleinen Adsorptionsschwelle ungefähr der Desorptionsenergie, für die in der Literatur im Fall niedriger Bedeckungen Werte zwischen 63 und 88 kJ/mol angegeben werden [68, 74, 81, 83, 85–87, 91, 95–101]. Die Desorptionsenergie nimmt mit zunehmender Bedeckung ab, jedoch bestehen noch erhebliche Ungewißheiten über den genauen funktionalen Zusammenhang [76, 95]. Da die im Modell verwendete Aktivierungsenergie der Wasserstoffdesorption die berechneten Zündtemperaturen stark beeinflusst, wurden Parameterstudien durchgeführt, bei denen sich die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment für einen Wert von $E_a^{\text{des}} = (67,4 - 6 \Theta_{\text{H}(s)})$ kJ/mol ergab [102].

Für atomaren Wasserstoff wird ein Anfangs-Haftkoeffizient von Eins angenommen [14].

Sauerstoff - Platin Für Temperaturen oberhalb von 150 K adsorbiert Sauerstoff auf Platin dissoziativ [103–105]. Dieser Vorgang verläuft über einen kurzlebigen, nicht-aktivierten Zwischenzustand molekularer Adsorption, wobei die Desorptionsbarriere des $\text{O}_2(\text{s})$ -Moleküls größer ist als die Aktivierungsenergie für den Übergang in den atomaren Adsorptionszustand [93, 104, 106]. Hier wird die dissoziative Adsorption als eine Reaktion betrachtet. Bei der Sauerstoffadsorption können Bedeckungen bis zu einer Monolage erzielt werden [107].

Bei 300 K wurden Anfangs-Haftkoeffizienten von 0,04 bis 0,08 auf Pt(111) ermittelt [103, 106, 108–114]. Für polykristallines Platin streuen die Werte wiederum stärker zwischen 0,1 - 0,4

[68, 81, 82, 90, 115, 116], wobei sie für höhere Temperaturen abfallen, z. B. 0,02 bei 1100 K [92] und 0,003 bei 1300-1600 K [117]. Ähnlich stark abfallende Haftkoeffizienten – von 0,07 bei 300 K auf 0,02 bei 600 K [110] – für steigende Temperaturen wurden auch für Pt(111) beobachtet. Als Anfangs-Haftkoeffizient wird als Näherung der verschiedenen experimentellen Daten

$$S_{\text{O}_2}^0 = 0.07 \frac{300\text{K}}{T} \quad (3.19)$$

verwendet. Die experimentellen Untersuchungen legen eine Bedeckungsabhängigkeit von S_{O_2} der Form (3.18) mit $\mu = 2$ nahe [109–111].

Bei Temperaturen zwischen 600 und 900 K rekombinieren die O-Atome und desorbieren, wie in zahlreichen TPD-Experimente gezeigt [106, 108–110], molekular. Die Desorptionsenergie, der ungefähr die zur Desorption erforderliche Aktivierungsenergie entspricht, verringert sich mit zunehmender Bedeckung auf Grund von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen. Für freie Pt(111)-Oberflächen liegt E_a^{des} bei 201 - 218 kJ/mol; für $\Theta_{\text{O(s)}} = 0,25$ wurden 171 - 180 kJ/mol gefunden [106, 109, 110, 118]. Im Falle von polykristallinem Platin wird die Desorptionsenergie mit 230 - 236 kJ/mol angegeben [81, 119]. In dieser Arbeit wird ein Wert von $E_a^{\text{des}} = (213,2 - 60 \Theta_{\text{O(s)}})$ kJ/mol verwendet ($\epsilon_{\text{O(s)}} = 60$ kJ/mol stammt hierbei aus der Simulation der Methanoxidation auf Platin). Der präexponentielle Faktor der Desorptionsreaktion wurde auf Pt(111) zu $A = 1,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^2 (\text{mols})^{-1}$ [110] und $A = 9,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2 (\text{mols})^{-1}$ [109] sowie für polykristallines Platin zu $A = 3,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2 (\text{mols})^{-1}$ [81] bestimmt. Es wird in den Pt-Mechanismen ein mittlerer Wert von $A = 3,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^2 (\text{mols})^{-1}$ für alle bimolekularen Oberflächenreaktionen benutzt.

Für atomaren Sauerstoff wird ein Haftkoeffizient von Eins angenommen [14].

Wasser - Platin Wasser adsorbiert auf Platin molekular ohne Aktivierungsenergie mit einem Haftkoeffizienten von $S^0 = 0,5 - 1,0$ [120, 121]. Als Desorptionsenergie wurde 40,3 kJ/mol [122] bzw. 63,0 kJ/mol [120] ermittelt. $\text{H}_2\text{O(s)}$ desorbiert bei Temperaturen oberhalb von 200 K sehr schnell, jedoch kann koadsorbiertes Sauerstoff zum Aufbrechen der Bindung und zur OH-Bildung durch $\text{H}_2\text{O(s)} + \text{O(s)} \rightarrow 2 \text{OH(s)}$ führen [120, 121, 123, 124]. Bei hohen Temperaturen (900 - 1300 K) kommt es dagegen zur Wasserpyrolyse $\text{H}_2\text{O(s)} \rightarrow \text{OH(s)} + \text{H(s)}$ [125–128]. Koadsorbierte Sauerstoffatome blockieren durch Reaktion mit H(s) die Rückreaktion und führen zu verstärkter OH-Desorption, was spektroskopisch nachgewiesen wurde [126]. Diese Wasserzersetzungreaktionen sind im Mechanismus integriert.

Hier wird ein temperaturunabhängiger Haftkoeffizient $S_{\text{H}_2\text{O}} = 0,75 \cdot \Theta_{\text{Pt(s)}}$ und eine bedeckungsunabhängige Desorptionsenergie von 40,3 kJ/mol verwendet.

OH - Platin Das als Zwischenprodukt auftretende OH-Radikal kann desorbieren und re-adsorbieren. Desorptionsenergien wurden im Bereich 192 - 256 kJ/mol angegeben [119, 129, 130], und für die Adsorption wurde eine Adsorptionsschwelle von 15 kJ/mol ermittelt [129]. Messungen über Haftkoeffizienten sind in der Literatur nicht zu finden.

Auf Grund des Radikalcharakters von OH wird hier der Haftkoeffizient mit $S_{\text{OH}} = 1,0 \cdot \Theta_{\text{Pt(s)}}$ angesetzt [14] und eine bedeckungsunabhängige Aktivierungsenergie für die Desorption von 192,8 kJ/mol verwendet [119].

Wasserbildung Nach allen bekannten Untersuchungen vollzieht sich die Wasserbildung entlang eines LH-Pfades [89, 131]. Zunächst wird aus den adsorbierten Atomen mit einer geringen Aktivierungsenergie von 10 - 20 kJ/mol adsorbiertes OH gebildet [81, 90, 124, 132, 133]. Die Aktivierungsenergie für die Wasserbildung über OH(s)+H(s) ist in der Literatur umstritten; sie wird von 0 - 66 kJ/mol angegeben [67, 81, 90, 124, 130, 132, 134–137]. Im hier benutzten Mechanismus werden für beide Reaktionen die von Germer et al. [124] vorgeschlagenen Werte verwendet.

Die Aktivierungsenergie für die OH-Rekombination als zweitem Reaktionspfad zur Wasserbildung wird i. a. mit einem höheren Wert zwischen 48 - 100 kJ/mol angegeben [120, 126, 130, 135, 138, 139]. Der hier verwendete Wert stammt von Fridell et al. [126], und die thermodynamischen Daten zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen entsprechen den von Warnatz et al. [14] gegebenen Werten.

3.6 Heterogene Wasserstoffoxidation auf Palladium

3.6.1 Oberflächenreaktionen

Der Mechanismus der heterogenen Wasserstoffoxidation auf Palladium entspricht qualitativ dem auf Platinkatalysatoren, so daß hier nur auf spezielle Unterschiede und die Herkunft der Geschwindigkeitskoeffizienten eingegangen wird.

Der Reaktionsmechanismus ist mit den dazugehörigen kinetischen Werten in Tab. 3.2 aufgelistet.

					A	E_a	S^0
H ₂	+	2 Pd(s)	→	2 H(s)			0.70
H	+	Pd(s)	→	H(s)			1.00
2 H(s)			→	H ₂	+	2 Pd(s)	4.8·10 ²¹ 84·15·Θ
O ₂	+	2 Pd(s)	→	2 O(s)			0.40
O	+	Pd(s)	→	O(s)			1.00
2 O(s)			→	O ₂	+	2 Pd(s)	7.1·10 ²¹ 230.0
H ₂ O	+	Pd(s)	→	H ₂ O(s)			0.75
H ₂ O(s)			→	H ₂ O	+	Pd(s)	1.3·10 ¹³ 44.0
OH	+	Pd(s)	→	OH(s)			1.00
OH(s)			→	OH	+	Pd(s)	1.3·10 ¹³ 213.0
H(s)	+	O(s)	⇌	OH(s)	+	Pd(s)	6.5·10 ²¹ 11.5
H(s)	+	OH(s)	⇌	H ₂ O(s)	+	Pd(s)	6.5·10 ²¹ 17.4
OH(s)	+	OH(s)	⇌	H ₂ O(s)	+	O(s)	6.5·10 ²¹ 48.2

Tabelle 3.2: Reaktionsmechanismus der Wasserstoffoxidation auf Palladium (Einheiten: A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol], S^0 [-]).

Wasserstoff - Palladium Für die dissoziative Wasserstoffadsorption wird in der Literatur für Pd(100) und Pd(110) ein Anfangshaftkoeffizient von 0,5 bis 0,9 angegeben [142–144]. Bei höheren Bedeckungsgraden ($\Theta > 0,8$) sinkt der Haftkoeffizient stark [142]. Es wurde eine schwache Temperaturabhängigkeit festgestellt, die sich bei 1000 K bei einem Wert von $S_0 = 0,3$ stabilisiert [144]. Die Aktivierungsenergie für die rekombinative Wasserstoffdesorption wurde für Pd(100) mit 85 - 102 kJ/mol [142, 145], für Pd(110) mit 84 kJ/mol [143] und für Pd(111) mit 88 kJ/mol [100] angegeben. Für polykristallines Palladium und Palladium-Filme liegt die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie zwischen 85 und 120 kJ/mol [146–150]. Auf Grund lateraler Wechselwirkungen ergibt sich bei einem hohen Bedeckungsgrad ein Abfall der Aktivierungsenergie [142, 144, 145]. Der präexponentielle Faktor liegt bei $A = 10^{21} \text{ cm}^2 (\text{mols})^{-1}$ [100, 142, 145].

Im Modell wird ein temperaturunabhängiger Haftkoeffizient von $S_{\text{H}_2}(\Theta) = 0,7 \Theta_{\text{Pd(s)}}^2$, für die Desorption ein Vorfaktor $A = 4,8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^2 (\text{mols})^{-1}$ [142] und eine Aktivierungsenergie von $E_a = 84 \text{ kJ/mol}$ [143] gewählt. Entsprechend Gl. (3.13) verringert sich die Aktivierungsenergie bei vollständiger Bedeckung um $\epsilon_{\text{H(s)}} = 15 \text{ kJ/mol}$.

Palladium kann, nachdem die Oberfläche mit Wasserstoff gesättigt ist, diesen absorbieren [151]. Damit ist eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit verbunden. Die Berücksichtigung dieser Absorption ist zwar im vorliegenden Modell durch die Einführung der Reaktion $\text{H(s)} \rightarrow \text{H(b)} + \text{Pd(s)}$ prinzipiell möglich, wird aber hier nicht berücksichtigt. Beim Vergleich von experimentellen und berechneten Ergebnissen ist die veränderte elektrische Leitfähigkeit zu beachten.

Sauerstoff - Palladium Die Sauerstoffadsorption auf Palladium erfolgt dissoziativ ohne Aktivierungsenergie [152]. Experimentell wurde für die Pd(111)-Oberfläche ein Anfangshaftkoeffizient von 0,4 ermittelt [152–154]. Der maximal erzielte Bedeckungsgrad liegt zwischen 0,2 und 0,33 [152, 154], was auf einen stark verminderten Haftkoeffizienten bei zunehmender Bedeckung schließen läßt. Die Desorptionsenergie wurde mit 230 kJ/mol angegeben [152, 154]. Für Pd(331) wurden ähnliche Werte ermittelt ($S_0 = 0,3$, $E_a^{\text{des}} = 228 \text{ kJ/mol}$) [155].

Im Reaktionsmechanismus wird ein quadratisch mit der Bedeckung abfallender Haftkoeffizient von $S_{\text{O}_2}(\Theta) = 0,4 \Theta_{\text{Pd(s)}}^2$ und eine bedeckungsunabhängige Aktivierungsenergie der Desorption von $E_a^{\text{des}} = 230 \text{ kJ/mol}$ verwendet. Als präexponentieller Faktor wird hier $A = 7,1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^2 (\text{mols})^{-1}$ benutzt. Dieser Wert ergibt sich aus der Schwingungsfrequenz der Pd-O-Bindung von $1,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [156] nach Division durch die Oberflächenplatzdichte.

Wasser - Palladium Wasser adsorbiert molekular ohne Aktivierungsenergie [156]. Als Haftkoeffizient wird der für Platin ermittelte Wert benutzt. In Anwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff setzt OH-Bildung ein. Für die Desorption von Wasser werden die von Stuve et al. [156] für Pd(100) gemessenen Werte verwendet.

OH - Palladium Als Anfangshaftkoeffizient wird wie für Platin $S_{\text{OH}}^0 = 1,0$ verwendet. Für die Desorption werden ebenfalls die von Stuve et al. [156] für Pd(100) experimentell ermittelten Werte benutzt.

Wasserbildung Es werden die Geschwindigkeitskoeffizienten des Platinsystems übernommen, wobei bei den präexponentiellen Faktoren die unterschiedliche Oberflächenplatzdichte von Platin und Palladium zu berücksichtigen ist.

3.7 Heterogene Kohlenmonoxid-Oxidation auf Platin

3.7.1 Gasphasenreaktionen

Der Reaktionsmechanismus in der Gasphase wird ohne Modifikation aus der Chemie homogener Verbrennungsprozesse übernommen [17,18]. Da hier CO/Luft-Gemische modelliert werden und sich in experimentellen Untersuchungen der Luftwasserdampf nicht vollständig eliminieren läßt, umfaßt der Mechanismus auch die Reaktionen des Knallgassystems. Er besteht so aus insgesamt 53 chemischen Reaktionen 13 verschiedener Spezies und ist im Anhang B aufgeführt.

3.7.2 Oberflächenreaktionen

Der Oberflächenmechanismus der CO-Oxidation basiert auf dem Reaktionsschema von Ertl [70] für Pt(111) und ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt. Der energetische Ablauf der CO-Oxidation wird in Abb. 3.6 beschrieben.

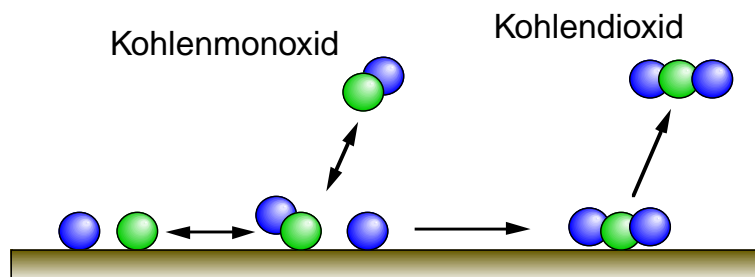


Abbildung 3.5: Übersicht über die Einzelschritte des Oberflächenmechanismus für die CO-Oxidation auf Platin.

Danach vollzieht sich die Oxidation auf einem LH-Pfad mit einer Aktivierungsenergie von 105 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie für die CO₂-Desorption entspricht der Desorptionsenergie von 21 kJ/mol, was bei den betrachteten Temperaturen von über 300 K zur unmittelbaren Desorption von gebildetem CO₂(s) führt.

Collins et al. [158] fanden mittels PES und TPD zwei Adsorptionszustände auf Pt(111), denen sie eine Aktivierungsenergie für die Desorption von 104 kJ/mol bzw. 134 kJ/mol zuordneten. Sie ermittelten einen präexponentiellen Faktor von 10^{13} s^{-1} . McCabe und Schmidt [96] bestimmten für Pt(111) eine Aktivierungsenergie von 126 kJ/mol und $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Für Pt(210) schätzten Ehsasi et al. [159] einen Wert von 105 - 125 kJ/mol ab.

Auch im Oberflächenmechanismus muß die mögliche Wasseradsorption berücksichtigt werden. Daher werden bei der Simulation die oben eingeführten H₂/O₂/Pt-Reaktionen (Tab. 3.1) berücksichtigt.

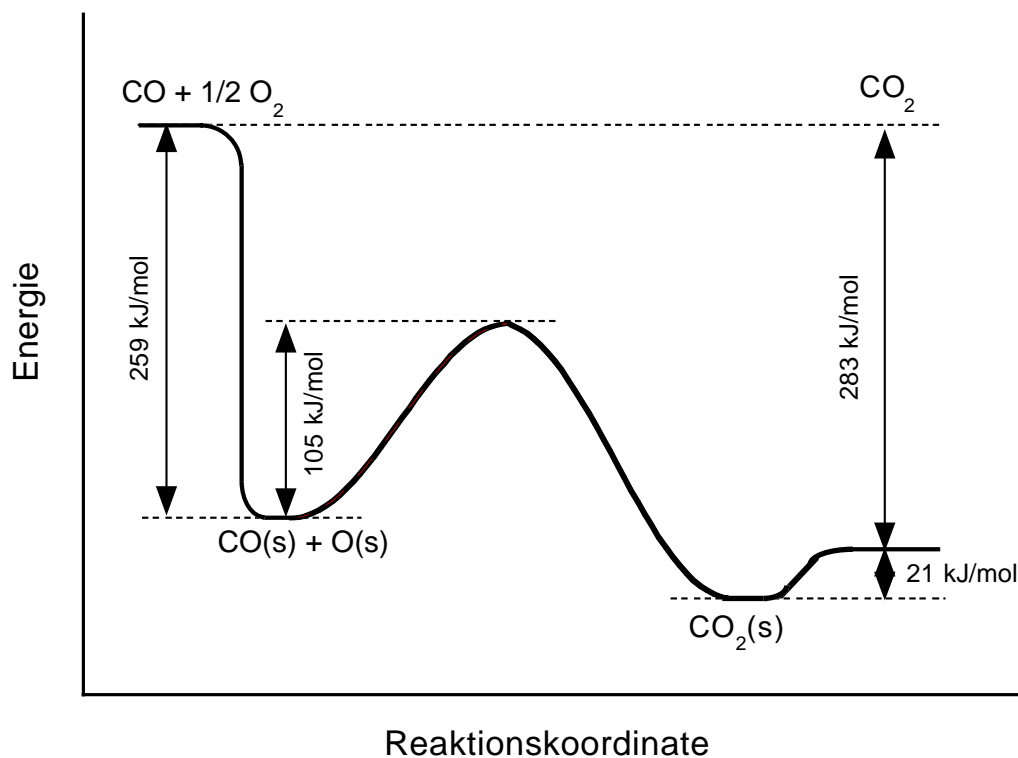


Abbildung 3.6: Energiediagramm der CO-Oxidation auf Pt(111) nach Ertl [70].

					A	E_a	S^0
CO	+	Pt(s)	→	CO(s)			0.84
CO(s)			→	CO	$1.0 \cdot 10^{13}$	125.5	
CO ₂ (s)			→	CO ₂	$1.0 \cdot 10^{13}$	20.5	
CO(s)	+	O(s)	→	CO ₂ (s)	$3.7 \cdot 10^{21}$	105.0	

Tabelle 3.3: Reaktionsmechanismus der Kohlenmonoxid-Oxidation auf Platin (Einheiten: A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol], S^0 [-]).

Der Anfangshaftkoeffizient der Kohlenmonoxidadsorption auf Pt(111) wurde von Campbell et al. [110] mit 0,84 angegeben; darüberhinaus stellten sie eine starke Bedeckungsabhängigkeit dieses Wertes fest. Für Pt(100) ermittelten McCabe und Schmidt [157] Haftkoeffizienten von Eins, die bei einer Bedeckung von einer halben Monolage sehr schnell auf Null abfallen. Eine Temperaturabhängigkeit wurde nicht beobachtet [157]. Hieraus kann ein Haftkoeffizient von

$$S_i(\theta) = 0.84 \theta_{\text{Pt(s)}}^2 \quad (3.20)$$

abgeleitet werden, der eine Näherung für die Messungen von Campbell et al. [110] darstellt. Die Daten, zusammen mit den anderen Parametern aus den Tabellen 3.3 und 3.1, erlauben

es, ein Großteil der verfügbaren experimentellen Resultate über Zünd- und Löschvorgänge im CO/O₂-System auf Platin gut zu beschreiben [36]. Andererseits gibt es aber experimentelle Ergebnisse [173], bei denen dieser Parametersatz keine Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation bringt. Diese Diskrepanz wird besonders deutlich bei der Gegenüberstellung von Ergebnissen aus Mean-Field- und Monte-Carlo-Rechnungen.

In Erweiterung des kinetischen Modells für die CO-Oxidation wird unter Beibehaltung der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik die Adsorption des CO mit Hilfe des Modells von Kisliuk [160] beschrieben, das eine funktionale Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von Bedeckung und Temperatur zur Verfügung stellt. Darüberhinaus wird die Desorptionsenergie des CO als von der CO-Bedeckung der Platinoberfläche abhängig verwendet.

Die Motivation für die Herleitung des Kisliuk-Modells liegt darin, daß ein Molekül bei der Adsorption auf einer Oberfläche entweder direkt in einen chemisorbierten Zustand oder in einen schwach gebundenen Zwischenzustand übergehen kann. Aus dem Zwischenzustand heraus kann es desorbieren, chemisorbieren oder, wenn es beweglich ist, auf der Oberfläche diffundieren. Das Modell von Kisliuk trifft die vereinfachende Annahme, daß die Wahrscheinlichkeiten für Diffusion und Desorption des Zwischenzustandes nur von dem Besetzungszustand des Oberflächenplatzes, über welchem sich das Molekül gerade befindet, abhängig sind. Besetzungszustände von Nachbarplätzen haben keinen Einfluß. In [37] wird die Herleitung des Kisliuk-Ausdruckes für den CO-Haftkoeffizienten ausführlich beschrieben; hier sei nur das Ergebnis vorgestellt als

$$S^{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + (\nu_b/\nu_a) \exp(-(E_b - E_a)/kT)} \cdot \left[1 + \frac{1}{1 + (\nu'_c/\nu'_b) \exp(-(E'_c - E'_b)/kT)} \frac{1 - \Theta_{\text{Pt}(s)}}{\Theta_{\text{Pt}(s)}} \right]^{-1},$$

wobei $\alpha = 0,90$, $\nu_b/\nu_a = 9340$, $E_b - E_a = 40,8$ kJ/mol, $\nu'_c/\nu'_b = 0.65$, und $E'_c - E'_b = 3,58$ kJ/mol ist [161, 162]. $\Theta_{\text{Pt}(s)}$ ist hierbei der Anteil nicht-bedeckter Platinatome.

Der bedeckungsabhängige Geschwindigkeitskoeffizient für die CO-Desorption lautet

$$k_{d,i}^{\text{CO}(s)} = \nu_d^{\text{CO}(s)} \exp \left[-\frac{(E_0^{\text{CO}(s)} - N_{nn}(i) \cdot E_{nn})}{RT} \right], \quad (3.21)$$

wobei $E_0^{\text{CO}(s)} = 135$ kJ/mol die Aktivierungsenergie eines einzelnen, auf der Platinoberfläche isolierten CO-Moleküls ist. $N_{nn}(i)$ ist die Anzahl der nächsten Nachbarmoleküle zu dem betrachteten CO-Molekül auf dem Platinatom i und $E_{nn} = 10$ kJ/mol ist die Wechselwirkungsenergie zwischen nächsten Nachbarn. Für den präexponentiellen Faktor $\nu_d^{\text{CO}(s)}$ der CO-Desorption wird ein Wert von 10^{13} s^{-1} verwendet.

Für die Haftwahrscheinlichkeit des Sauerstoff und seine Desorption sowie den Langmuir-Hinshelwood-Schritt der CO₂-Bildung finden die Werte aus Tabelle 3.3 Anwendung.

3.8 Heterogene Methanoxidation auf Platin

3.8.1 Gasphasenreaktionen

Die Gasphasenreaktionen einfacher Kohlenwasserstoffe wurden in den letzten Jahren intensiv studiert und sind hinreichend gut bekannt [17–19]. Bei den hier vorgestellten Rechnungen werden die Reaktionen des Knallgassystems, die CO-CO₂-Reaktionen und die Reaktionen der C₁-C₂-Kohlenwasserstoffe berücksichtigt. Sie stammen aus dem von Chevalier et al. [19] zur Modellierung der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entwickelten Reaktionsmechanismus, der im Anhang B aufgeführt ist.

3.8.2 Oberflächenreaktionen

Während die kinetischen und thermodynamischen Daten für die Simulation katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Platin recht gut verfügbar sind, sind Daten für die Einzelschritte der Oxidation von Methan unvollständig und mit höheren Unsicherheiten belastet. Der Grund hierfür ist, daß ein überwiegender Teil der Arbeiten im Bereich der Grundlagenforschung sich vorwiegend mit den Modellsystemen H₂/Pt bzw. CO/Pt beschäftigt hat.

Für den Reaktionsmechanismus der heterogenen Oxidation von Methan auf Platin werden die oben vorgestellten Teilmechanismen für Wasserstoff und Kohlenmonoxid um Schritte für die Adsorption und den Abbau des Methans an der Oberfläche erweitert. Der Einschluß eines Rekombinationsschrittes für adsorbierte Methylradikale ergänzt den Mechanismus zusätzlich im Hinblick auf die mögliche heterogene Bildung höherer Kohlenwasserstoffe. Abbildung 3.7 gibt einen Überblick über den Gesamtmechanismus.

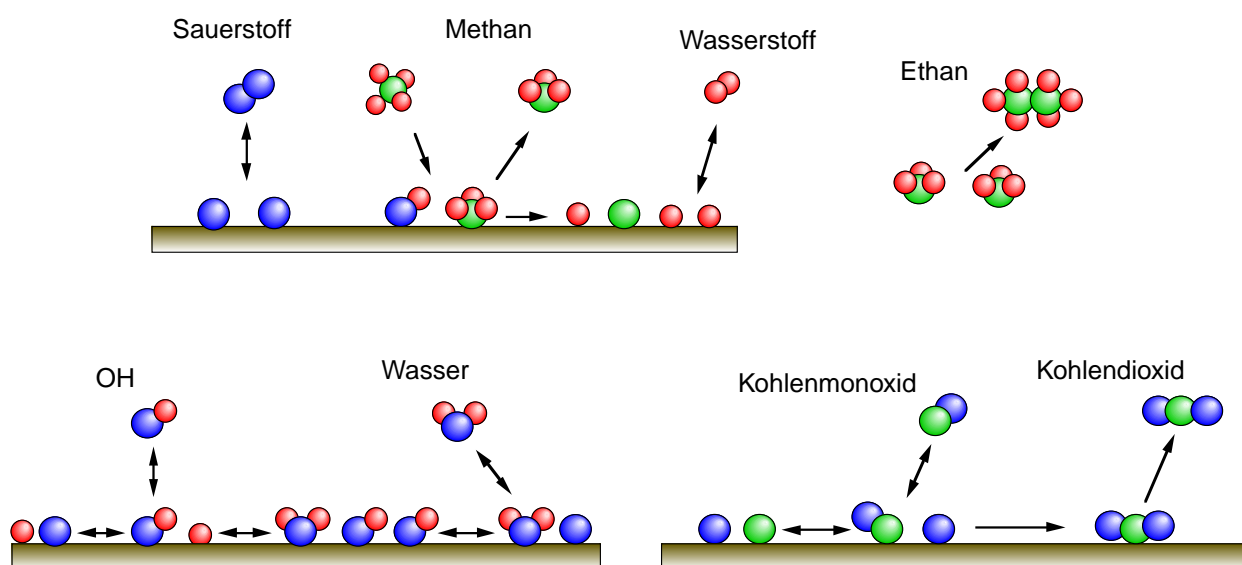


Abbildung 3.7: Übersicht über die Einzelschritte des Oberflächenmechanismus für die Methanoxidation auf Platin.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der CH_4 -Oxidation auf Platin besteht im Aufbrechen einer C-H-Bindung bei der dissoziativen Adsorption des Methanmoleküls [65, 117, 163, 164]. Molekularstrahl-Untersuchungen ergaben für Pt(111)-Oberflächen einen Anfangs-Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von der Strahlenergie von 10^{-4} bis 0,2 [163, 165]. Zwischen 500 und 1250 K wurde keine Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten festgestellt [163]. Über die Bedeckungsabhängigkeit sind keine Aussagen bekannt. Hier wird für die Methanadsorption ein Haftkoeffizient entsprechend

$$S_{\text{CH}_4}(\Theta) = 10^{-2} \Theta_{\text{Pt(s)}}^{2,3} \quad (3.22)$$

verwendet. Mit diesen Werten konnte die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erzielt werden. Der gebrochene Exponent in der Bedeckungsabhängigkeit deutet an, daß für diesen Adsorptionsprozeß noch Aufklärungsbedarf besteht.

Nach Hickman und Schmidt [117] erfolgt die CH_4 -Adsorption auf Platin irreversibel und die H-Abstraktion von $\text{CH}_3(\text{s})$ ist derart schnell, daß die Adsorption als Einschritt-Reaktion $\text{CH}_4 + 5 \text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 4 \text{H}(\text{s})$ behandelt werden kann. Dieser Ansatz wird im vorliegenden Mechanismus durch die Annahme eines raschen Zerfalls des adsorbierten $\text{CH}_3(\text{s})$ -Radikals übernommen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für den ersten Oxidationsschritt des adsorbierten Kohlenstoffs, $\text{C}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{s})$, lehnen sich ebenfalls an die von Hickmann und Schmidt vorgeschlagenen Werte an [117].

Die Oxidation des auf der Oberfläche vorliegenden $\text{H}(\text{s})$ und $\text{CO}(\text{s})$ ist in den vorhergehenden Kapiteln bereits diskutiert worden (Tab. 3.3 und 3.1); die hinzukommenden Reaktionen sind in Tab. 3.4 zusammengefaßt.

Bei der heterogenen Zündung von CH_4/O_2 -Gemischen auf Platin stellt die rekombinative Desorption von $\text{O}(\text{s})$ eine entscheidende Elementarreaktion dar. Über den Wert der Verminderung der Aktivierungsenergie für diese Reaktion bei hoher Sauerstoffbedeckung werden in der Literatur unterschiedliche Angaben gemacht (siehe Abschnitt 3.5.2). Durch Vergleich von berechneter und experimentell ermittelter Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Gemischzusammensetzung wurde der in Tab. 3.1 gegebene Wert von 60 kJ/mol ermittelt. Weiterhin mögliche Reaktionen wie eine H-Abstraktion vom $\text{CH}_x(\text{s})$ -Radikal durch $\text{O}(\text{s})$ unter Bildung von $\text{OH}(\text{s})$ oder die Entstehung von $\text{CH}_x\text{O}(\text{s})$ sowie die Desorption von Zwischenprodukten wie CH_x und CH_xO werden vernachlässigt, da hierfür in der Literatur keine Belege zu finden sind.

						A	E_a	S^0
CH_4	+	2 Pt(s)	→	$\text{CH}_3(\text{s})$	+	$\text{H}(\text{s})$		$1 \cdot 10^{-2}$
$\text{CH}_3(\text{s})$	+	Pt(s)	→	$\text{CH}_2(\text{s})$	+	$\text{H}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	20.0
$\text{CH}_2(\text{s})$	+	Pt(s)	→	$\text{CH}(\text{s})$	+	$\text{H}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	20.0
$\text{CH}(\text{s})$	+	Pt(s)	→	$\text{C}(\text{s})$	+	$\text{H}(\text{s})$	$3.7 \cdot 10^{21}$	20.0
$\text{C}(\text{s})$	+	$\text{O}(\text{s})$	→	$\text{CO}(\text{s})$	+	Pt(s)	$3.7 \cdot 10^{21}$	62.8
$\text{CO}(\text{s})$	+	Pt(s)	→	$\text{C}(\text{s})$	+	$\text{O}(\text{s})$	$1.0 \cdot 10^{18}$	184.0

Tabelle 3.4: Reaktionsmechanismen der katalytischen Methanoxidation auf Platin (Einheiten: A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol], S^0 [-]).

4 Das Mean-Field-Modell der katalytischen Verbrennung

4.1 Einführung

Die Beschreibung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse ist sowohl im Hinblick auf theoretische – das Verstehen der elementaren Reaktionsschritte an der Oberfläche und der damit verbundenen Transportprozesse zwischen Oberfläche und Gasphase – als auch praktische Fragen – z. B. der Ermittlung von Zündgrenzen im Rahmen der Sicherheitstechnik und der Flammenstabilität – von hohem Interesse. Im folgenden werden die Ergebnisse experimenteller und numerischer Untersuchungen über die Zündung und Verbrennung von Mischungen aus Sauerstoff mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Methan an Platin vorgestellt. Darüberhinaus wird auch über die katalytische Wasserstoffoxidation an Palladiumfolien berichtet.

Das den Rechnungen zugrundeliegende Experiment besteht aus einer Staupunktströmung aus mit Luft bzw. Mischungen aus Sauerstoff und Stickstoff vorgemischtem Brennstoff, die auf eine elektrisch heizbare Platin- bzw. Palladiumfolie gerichtet wird. Die in Kapitel 2 vorgestellten Erhaltungsgleichungen in ihrer allgemeinen Form können für diese experimentelle Anordnung vereinfacht werden. Die Erhaltungsgrößen sind hier nur Funktion des Abstandes von der Katalysatoroberfläche und der Zeit. Diese Vereinfachung erlaubt die Verwendung detaillierter Mechanismen für die Reaktionen auf Oberfläche und Gasphase, ohne zu inakzeptabel langen Rechenzeiten zu kommen.

Die Vereinfachung der Erhaltungsgleichungen bedingt aber, daß die Oberfläche die Bedeutung einer punktförmigen Randbedingung für diese Gleichungen erhält. Für die Beschreibung der Oberflächenreaktionen findet eine wichtige Vereinfachung Anwendung: das sogenannte Mean-Field-Modell. Das bedeutet, daß eine zufällige Verteilung der Adsorbate auf der Oberfläche angenommen wird. Hierbei werden strukturelle Effekte an der Oberfläche – z. B. unterschiedliche Reaktivität auf Terrassen und an Kanten, Inselbildung oder Restrukturierung der Oberfläche infolge Bedeckungsänderung – nicht unmittelbar abgebildet. Vielmehr wird eine homogene Reaktivität der Oberfläche unterstellt, wobei die kinetischen Daten für die elementaren Reaktionen des Oberflächenmechanismus aus Experimenten an Einkristallen übernommen werden.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden der experimentelle Aufbau, auf den sich die Rechnungen beziehen, kurz vorgestellt und einige Besonderheiten diskutiert, aus denen Abweichungen zwischen Experiment und Simulation folgen. Daran schließt sich die Vorstellung der vereinfachten Erhaltungsgleichungen und deren Anwendung auf die Oxidation von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan. Verglichen werden gemessene und simulierte Zündtemperaturen als Funktion der jeweiligen Gemischzusammensetzung der Gasphase. Diese Ergebnisse werden unter Zuhilfenahme berechneter Oberflächenbedeckungen vor, während und nach der Zündung interpretiert. Für die Wasserstoffoxidation an Platin erfolgt darüberhinaus ein Vergleich von mittels spontaner Ramanspektroskopie ermittelter Speziesprofile in der Gasphase oberhalb des Katalysators mit Simulationsergebnissen für verschiedene Gemischzusammensetzungen. Als weiteres spektroskopisches Verfahren wird die laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) zur Detektion desorbiertes OH-Radikale in der Gasphase oberhalb des Katalysators eingesetzt.

Abweichend von den anderen Messungen fanden diese an der Chalmers University of Technology (Göteborg, Schweden) durchgeführten LIF-Experimente unter Niederdruckbedingungen (1,3 - 13 mbar) statt, da die desorbierenden OH-Radikale ansonsten eine zu kurze Lebensdauer in der Gasphase hätten. Die Beschränkung auf Drücke von mehr als 1,3 mbar erlaubt die Modellierung der Gasphase unter Verwendung der Navier-Stokes-Gleichungen. Kleinere Drücke wären mit zu großen mittleren freien Weglängen in der Gasphase verbunden, was die Annahme eines Kontinuums verletzen würde.

4.2 Experiment und Meßtechnik

4.2.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.1 zeigt die Einzelheiten des experimentellen Aufbaus, der dem Modell in den Rechnungen zugrundeliegt. Der Katalysator ist eine polykristalline, 0,027 mm dicke Platin- oder Palladiumfolie mit einer Reinheit von 99,95 %. Er befindet sich in einer rechteckigen Reaktionskammer aus Quarzglas (Querschnitt 28 x 38 mm², Länge 160 mm). Die Folie ist so an zwei dicken Kupferstäben befestigt, daß sie von der von unten kommenden Gasmischung senkrecht angeströmt wird. Durch die Kupferstäbe kann regelbar elektrischer Strom zur kontrollierten Heizung der Folie geleitet werden. Zusätzlich sind an der Folie zwei weitere dünne Platindrähte befestigt, die der Messung des temperaturabhängigen Widerstandes R der Folie dienen. R wird nach

$$R = \frac{l}{A_Q} \rho_{el} = \frac{l}{A_Q} \rho_{el}^0 (1 + \alpha_{el}(T - T_0) + \beta_{el}(T - T_0)^2) \quad (4.1)$$

berechnet. Hier ist l die Länge des Katalysators, A_Q dessen Querschnitt, ρ_{el}^0 der spezifische elektrische Widerstand bei der Temperatur T_0 . α_{el} und β_{el} sind Temperaturkoeffizienten. Hieraus kann die Folientemperatur bestimmt werden. Verglichen mit dem Einsatz von Thermoelementen bietet diese Anordnung den Vorteil sehr kurzer Ansprechzeiten, ohne gleichzeitig zusätzlich katalytisch aktives Material in das System einzuführen. In einigen Fällen werden Vergleichsmessungen mit Thermoelementen, die an der Rückseite der Folie befestigt sind, vorgenommen. Die Gasmischung wird aus den Komponenten, dosiert durch elektronisch gesteuerte Durchflußmesser, in einer unterhalb der Reaktionskammer angebrachten, mit Glaskugeln gefüllten Mischungskammer zusammengeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit liegt bei den meisten vorgestellten Experimenten zwischen 6 und 8 cm/s bei Austritt aus die Mischungskammer. Weitere Details dieses Aufbaus sowie der Experimente finden sich bei [174]. Alle Experimente, mit Ausnahme der LIF-Messungen, werden bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Der Brennstoffgehalt α der Mischung wird durch

$$\alpha = \frac{p_{\text{Brennstoff}}}{p_{\text{Brennstoff}} + p_{\text{Sauerstoff}}} \quad (4.2)$$

definiert. Bei Mischungen aus Brennstoff und Sauerstoff, die mit Stickstoff verdünnt werden, wird ein kombinierter Partialdruck δ von Brennstoff und Sauerstoff mittels

$$\delta = \frac{p_{\text{Brennstoff}} + p_{\text{Sauerstoff}}}{p_{\text{total}}} \quad (4.3)$$

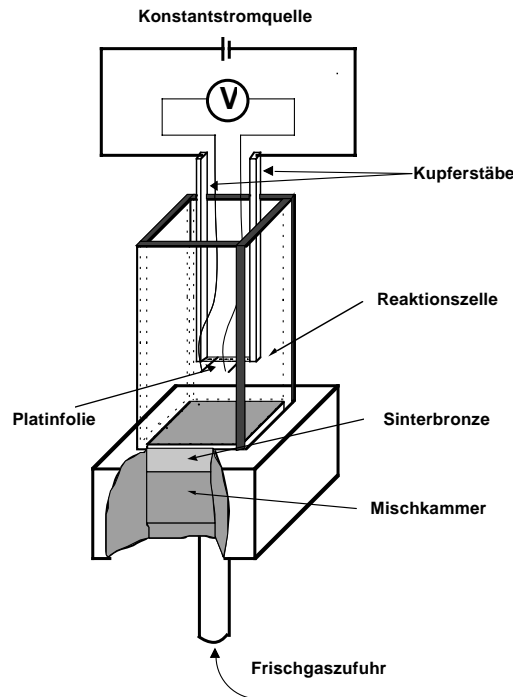


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau.

eingeführt. Alternativ zu α wird in [176] die Mischung durch den Quotienten des Volumenanteils von Brennstoff zu Luft und dem entsprechenden stöchiometrische Verhältnis der beiden

$$\Theta = \frac{p_{\text{Brennstoff}}/p_{\text{Luft}}}{(p_{\text{Brennstoff}}/p_{\text{Luft}})_{\text{st}}} \quad (4.4)$$

und anschließender Normierung gemäß

$$\Theta := \frac{\Theta}{1 + \Theta} \quad (4.5)$$

gekennzeichnet. Stöchiometrische Mischungen weisen so ein Θ von 0,5 auf, während brennstoffarme Mischungen zwischen 0 und 0,5 bzw. brennstoffreiche zwischen 0,5 und 1 liegen.

Neue Folien werden vor dem ersten Gebrauch und dann wiederholt zur Reinigung für mehrere Stunden im Stickstoffstrom auf 1050 K geheizt. Details der weiteren nach jedem Experiment notwendigen Reinigungsschritte der Folien finden sich bei [174].

Nach intensiver Reinigung wird die Metallfolie in der Reaktionszelle montiert und bei Zimmertemperatur einem Stickstoffstrom ausgesetzt. Stickstoff adsorbiert weder auf Platin noch auf Palladium. In Abhängigkeit vom untersuchten Brennstoff wird dem Trägergas zuerst nur Brennstoff (bei Wasserstoff und Kohlenmonoxid) oder Sauerstoff (bei Methan) beigefügt und so eine anfängliche Bedeckung mit einer der beiden Komponenten erreicht. Die zweite Komponente wird anschließend dosiert und die gewünschten stöchiometrischen Verhältnisse α und δ eingestellt. Die Verdünnung durch Stickstoff ist notwendig, da z. B. stöchiometrische Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen sich in Gegenwart von Platin bereits bei Raumtemperatur spontan

entzünden. Des weiteren reduziert die Verdünnung die Wärmebelastung des experimentellen Aufbaus.

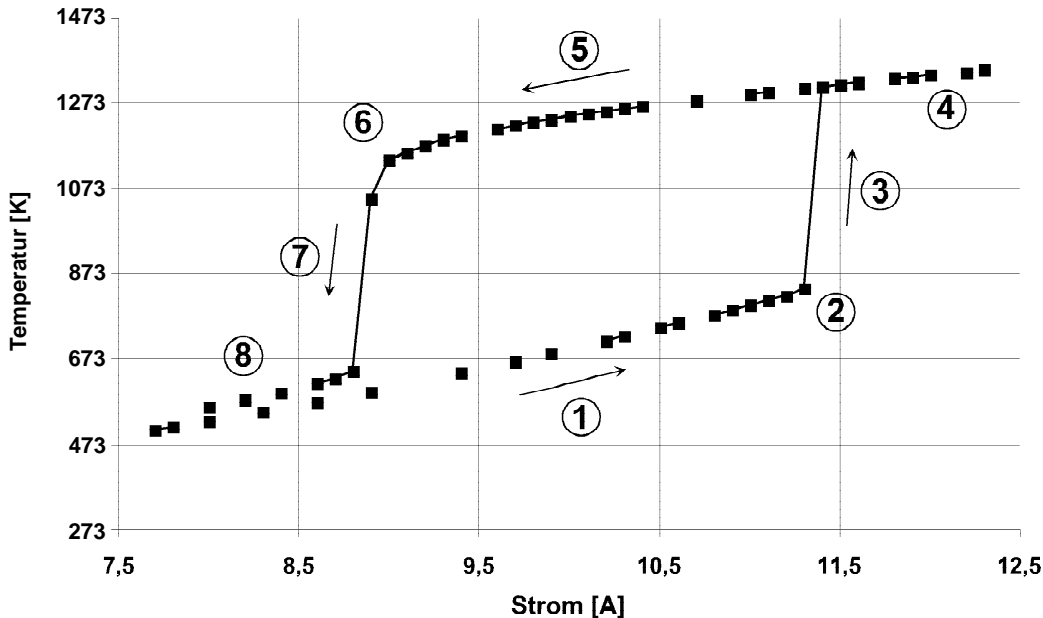


Abbildung 4.2: Typische Zünd- und Verlöschkurve einer heterogenen Zündung [174].

Abbildung 4.2 gibt den typischen Verlauf der Folientemperatur eines Experiments zur katalytischen Verbrennung wieder. Vor der Zündung wird durch stufenweise Erhöhung des elektrischen Stroms, der durch die Folie geleitet wird, deren Temperatur erhöht. Nach jedem Anstieg der Stromstärke und damit der Folientemperatur wird eine bestimmte Zeit gewartet (s. u.), um dem System Gelegenheit zu geben, das neue Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption an der Folie einzustellen (Bereich 1 in Abb. 4.2). Diese Gleichgewichtseinstellung wird durch das Verhältnis von Wärmefreisetzung auf der Folie und den Wärmeverlusten insbesondere in die Halterungen der Folie kontrolliert. Eine hinreichende Wartezeit nach der Erhöhung der Stromzufuhr muß daher der thermischen Trägheit des Systems Rechnung tragen. Unter diesen Bedingungen ist das System kinetisch limitiert und die Reaktionswärme der Oberflächenreaktionen trägt nicht oder kaum zur Erhöhung der Folientemperatur bei. Nähert sich die Temperatur der Folie der Zündtemperatur (Bereich 2), so reicht eine geringfügige weitere Erhöhung der Stromstärke, um die heterogene Zündung auszulösen (Bereich 3). Eine detaillierte Diskussion der dabei stattfindenden Reaktionen und den daran gekoppelten Transportvorgängen findet sich weiter unten. Nach der Zündung werden die in unmittelbarer Nähe der Oberfläche vorhandenen Reaktionspartner in Abhängigkeit von der Stöchiometrie umgesetzt. Die Aufrechterhaltung der katalytischen Verbrennung setzt forthin den Nachschub von Reaktanten durch molekularen Transport voraus. Somit stellt die Zündung den Übergang von einem kinetisch kontrollierten zu einem transportlimitierten System dar. Eine weitere Temperaturerhöhung ist dann nur noch eine Folge zunehmender Stromstärke (Bereich 4).

Bei den Messungen und korrespondierenden Rechnungen wird aber nicht nur das Zündverhalten, sondern auch das mögliche Verlöschen der katalytischen Verbrennung infolge reduzierter Zufuhr elektrischer Energie beobachtet. Durch die Reduktion sinkt die Folientemperatur (Bereich 5), bis schließlich die Reaktion erlischt (Bereich 6), da die externe Heizung zusammen mit der freigesetzten chemischen Reaktionswärme nicht mehr ausreicht, um die Reaktion aufrecht zu erhalten (Bereich 7). Schließlich wird die Temperatur nur noch durch die elektrische Heizung bestimmt (Bereich 8).

Das Verlöschen geschieht im Regelfall – auf Grund der nach der Zündung zusätzlich verfügbaren chemischen Reaktionswärme – bei einer geringeren Temperatur als die Zündung, wodurch sich die typische Hysterese heterogener Zündprozesse ergibt. Zu den Bereichen 6–8 gibt es ein alternatives Szenario: Bei hinreichend hoher Freisetzung von Wärme durch die Reaktionen an der Katalysatoroberfläche könnte diese auch bei vollständigem Abschalten der Wärmezufuhr erhalten bleiben, d. h. ein Verlöschen der heterogenen Verbrennung wird nicht beobachtet. Dieses Verhalten wird als autotherm bezeichnet.

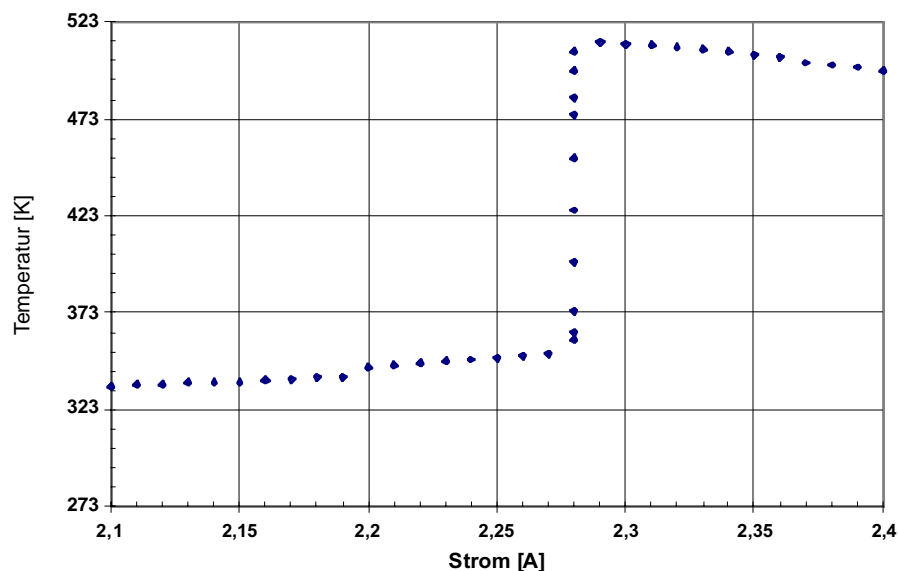


Abbildung 4.3: Einfluß von Verunreinigungen nach der heterogenen Zündung [174].

Während der Experimente werden zwei Effekte beobachtet, die auf eine zunehmende Vergiftung der Folie zurückzuführen sind und die in den im folgenden beschriebenen Simulationen nicht behandelt werden können. Zum einen ist dies eine Abnahme der katalytischen Aktivität der Folie mit der Dauer eines Experiments, da, obwohl mit sehr reinen Gasen (z. B. 99,999 % O_2 bzw. N_2 und 99,995 % H_2) gearbeitet wird, diese nicht frei von Verunreinigungen (z. B. Wasser und diverse höhere Kohlenwasserstoffe) sind, die sich auf der Folie abscheiden. Daraus folgt ein langsames Absinken der Folientemperatur nach der Zündung (rechter Bereich des Kurvenverlauf in Abb. 4.3). Bei genügend langer Verweilzeit des Systems im gezündeten Zustand sinkt die Temperatur bei gleichbleibender Stromstärke wieder ab. Im Extremfall kann das dazu führen, daß schließlich die katalytische Aktivität der Folie verschwindet und die Temperatur wiederum nur noch von der elektrischen Heizung bestimmt wird.

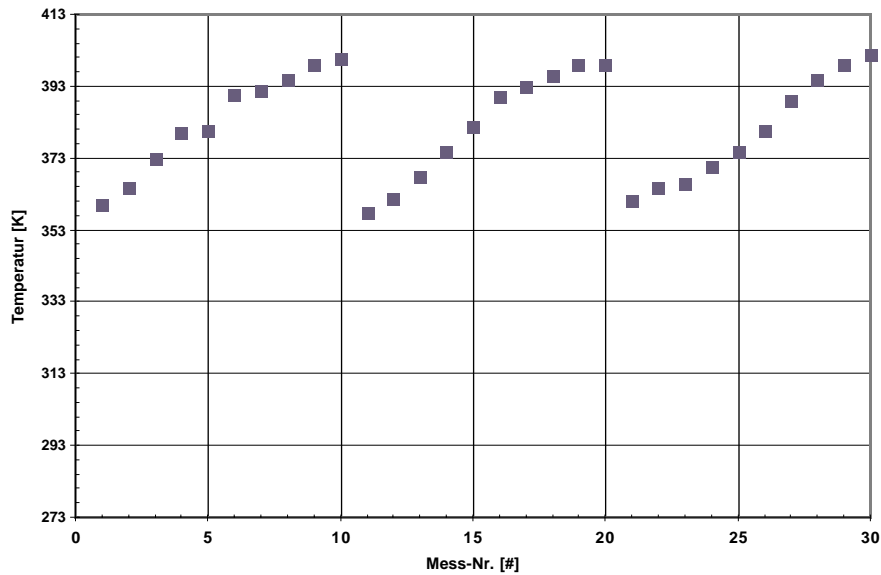


Abbildung 4.4: Einfluß der Verunreinigung der Platinfolie auf die Zündtemperatur einer Wasserstoff-Sauerstoff-Mischung [174].

Der zweite Effekt ist in Abb. 4.4 erkennbar, welche die gemessenen Zündtemperaturen für eine Serie von 30 aufeinanderfolgenden Experimenten mit einer Mischung aus Wasserstoff und Sauerstoff mit $\alpha = 0,5$ und $\delta = 0,06$ zeigt. Die erste Messung wird mit einer neuen und wärmebehandelten Folie durchgeführt. Nach jeweils zehn Zünd- und Verlöschzyklen wird die Folie durch dreiminütiges Ausheizen bei 1270 K im Stickstoffstrom gereinigt. Während dieser zehn Messungen steigt die Zündtemperatur um insgesamt 40 K an, nimmt aber nach der Reinigung wieder ihren Ausgangswert an. Dieser Effekt ist reproduzierbar. Die Zündtemperatur für Mischungen aus Methan und Sauerstoff liegt 400 bis 500 K über der für Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen, so daß der Effekt hier nicht so ausgeprägt ist. Bei den im folgenden zum Vergleich mit Rechnungen verwendeten Messungen wird die Folie nach jeweils zwei Zyklen gereinigt. Es zeigt sich, daß die gemessene Zündtemperatur bei sonst gleichen Parametern von der Wartezeit nach jeder Erhöhung der Stromstärke beeinflusst wird. Diese Abhängigkeit wird in Abbildung 4.5 für eine Mischung aus Wasserstoff und Sauerstoff mit $\alpha = 0,5$ und $\delta = 0,06$ aufgezeigt. Bei einer Stromerhöhung von 0,01 A alle 2 s beobachtet man eine Zündtemperatur von 347 K, während eine Wartezeit von 57,7 s zu einer Zündtemperatur von 403 K führt. Die beobachtete Temperaturerhöhung von ca. 250 K während der Zündung ist für beide Bedingungen gleich. Ist die Zeit, die dem System zur Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts bei der neuen Temperatur bleibt, zu kurz, so kommt es zu einer frühzeitigen Zündung. Einerseits ist somit eine möglichst lange Wartezeit nach einer Erhöhung der Stromstärke anzustreben, andererseits kommt man bei den gewählten geringen Inkrementen der Stromstärke zu inakzeptabel langen Meßzeiten. Die Experimente, über die im folgenden berichtet wird, werden mit Inkrementen von 0,01 A alle 15 s durchgeführt.

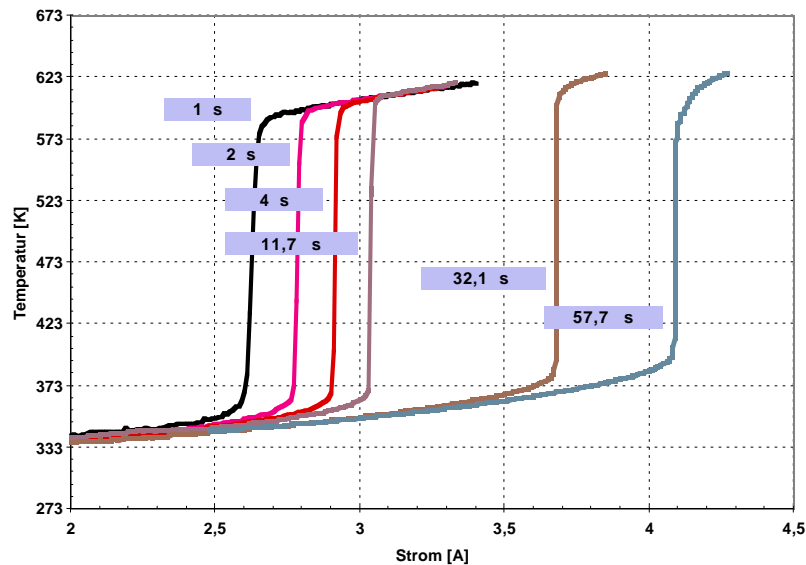


Abbildung 4.5: Gemessene Zündverläufe für die Oxidation von Wasserstoff auf Platin ($\alpha = 0,5$) als Funktion der Wartezeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Erhöhungen der Stromstärke [174].

4.2.2 Raman-Spektroskopische Untersuchungen

Ergänzend zur Messung der Zündtemperatur erlaubt die spontane Raman-Spektroskopie eine berührungslose Erfassung der Hauptkomponenten (hier von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser) sowie der Temperatur oberhalb der katalytisch aktiven Folie. Durch Messungen in verschiedenem Abstand zur Folie und bis dicht an die Oberfläche derselben erhält man quantitative Konzentrations- und Temperaturverteilungen. Die Raman-Spektroskopie wurde aus den folgenden Gründen als experimentelles Werkzeug ausgewählt:

- berührungsloses Verfahren mit hoher räumlicher Auflösung und damit in unmittelbarer Nähe der Oberfläche einsetzbar,
- der vorliegende experimentelle Aufbau ist optisch sehr gut zugänglich, und die Gasphase hat kein Eigenleuchten, das das Raman-Signal überlagern könnte,
- hinreichend schnell, um auch instationäre Vorgänge (z. B. Zündung) verfolgen zu können,
- Raman-Spektren sind für alle hier interessierenden Moleküle bekannt und aus ihnen sind Konzentrationen leicht ableitbar, da die Signalstärke zur Teilchenzahl proportional ist,
- die Temperatur kann aus dem Spektrum einfach bestimmt werden.

Die Raman-Spektren werden mit dem in Abbildung 4.6 wiedergegebenen optischen Aufbau erzeugt und detektiert. Die Anregung erfolgt mit einem Argon-Ionen-Laser (Spectra Physics, Modell 171) mit einer Leistung von 15 W unter Verwendung eines externen Resonators. Das Raman-Signal wird senkrecht zum einfallenden Strahl unter Verstärkung durch einen in Beobachtungsrichtung hinter dem Strahl liegenden Spiegel mittels einer Linse gesammelt. Nach

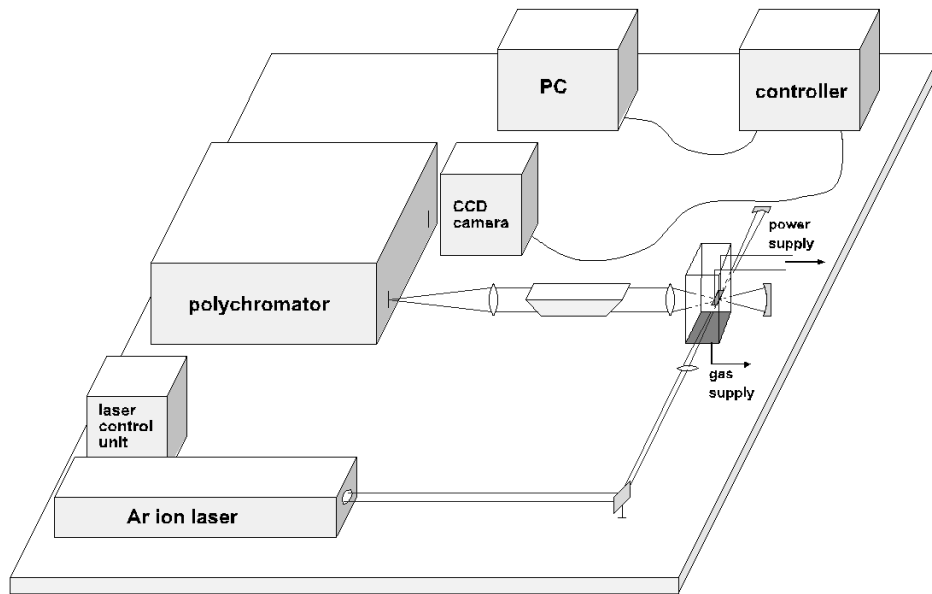


Abbildung 4.6: Schema des experimentellen Aufbaus für die spontane Raman-Spektroskopie.

spektraler Aufspaltung mit einem Polychromator (Acton Modell AM 505 F) wird das Raman-Signal mit einem CCD-Detektor registriert.

Mit diesem Aufbau kann bei einer Integrationszeit von 1 bis 2 s Raman-Streulicht mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis aufgenommen werden. Die Raman-Linien des reinen Rotationspektrums von Wasserstoff werden zur Bestimmung der Temperatur herangezogen, welche durch den Vergleich mit gerechneten Spektren erfolgt. Die relative Meßgenauigkeit liegt etwa bei 3 %. Bei bekannter Temperatur können die Intensitäten der Raman-Signale weiter zur Bestimmung der Teilchenzahldichten unter Nutzung der bekannten temperaturabhängigen Raman-Streuerquerschnitte verwendet werden.

4.2.3 Laser-Induzierte Fluoreszenz

Im Rahmen dieses Experiments wird die planare zweidimensionale laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) zur Abbildung der Verteilung desorbierender OH-Radikale in der Gasphase oberhalb des Katalysators genutzt. Die OH-Verteilung längs einer senkrecht auf der Katalysatoroberfläche stehenden Linie wird mit Simulationsergebnissen verglichen.

Die ersten drei der oben genannten Vorteile der Raman-Spektroskopie – hohe räumliche und gute zeitliche Auflösung sowie die gute Zugänglichkeit des Experiments für diese Technik – treffen auch auf die laser-induzierte Fluoreszenz zu. Bezüglich der Konzentrationsbestimmung gewinnt man bei LIF nur relative Werte, die z. B. durch Kalibration an Hand von Absorptionsmessungen in absolute Konzentration umgerechnet werden können. Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung absoluter Konzentrationen ist die Sättigungsspektroskopie [177]. Die Anwendung der LIF beschränkt sich in der vorliegenden Arbeit auf die Bestimmung relativer Konzentrationsprofile.

Eine Übersicht über den experimentellen Aufbau gibt Abb. 4.7. Die Anregung der Fluoreszenz

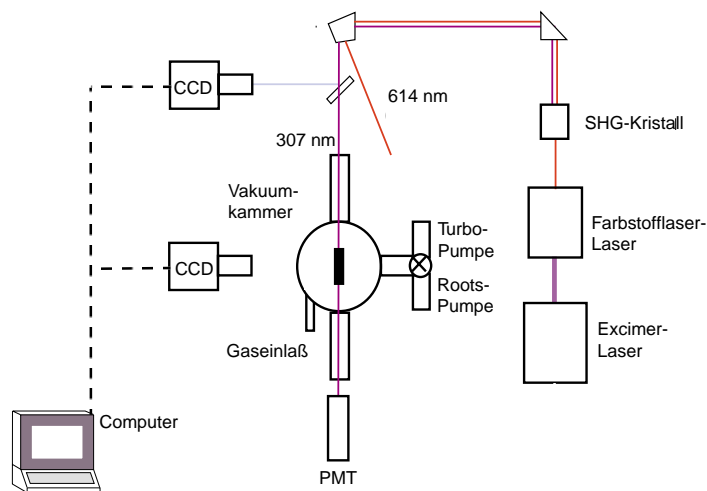


Abbildung 4.7: Schema des experimentellen Aufbaus für die laser-induzierte Fluoreszenz.

erfolgt unter Verwendung eines Excimerlaser-gepumpten Farbstofflasers (Lambda Physik EMG 102 E und FL 2002 E), der nach Frequenzverdopplung Laserlicht bei Wellenlängen zwischen 306,3 und 307,5 nm zur Verfügung stellt. In diesem Wellenlängenbereich wird die $R_1(4)$ -Linie des $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Übergangs von OH angeregt. Der Laser erzeugt Lichtpulse von 20 ns Länge, einer Energie von 0,1 mJ und einer Bandbreite von $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Die Energie des Laserstrahls wird mit Hilfe eines Photomultipliers gemessen. Der Laserstrahl wird durch zwei zylindrische Quarzlinse zu einem dünnen Lichtband (Light-Sheet) von 6 mm Höhe und einer Dicke von 0,5 mm aufgeweitet, das senkrecht zur Oberfläche des Katalysator steht (siehe Abb. 4.8). Der Druck in der Edelstahl-Niederdruckkammer, in der die LIF-Experimente ausgeführt werden, wird mittels Turbo- oder Roots-pumpe mit Pumpgeschwindigkeiten von wenigen l/s bzw. bis zu 75 l/s in der Größenordnung von 1 Torr gehalten. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 420) dient der Bestimmung der Gasphasenpartialdrücke. Details zum experimentellen Aufbau finden sich in [81, 125].

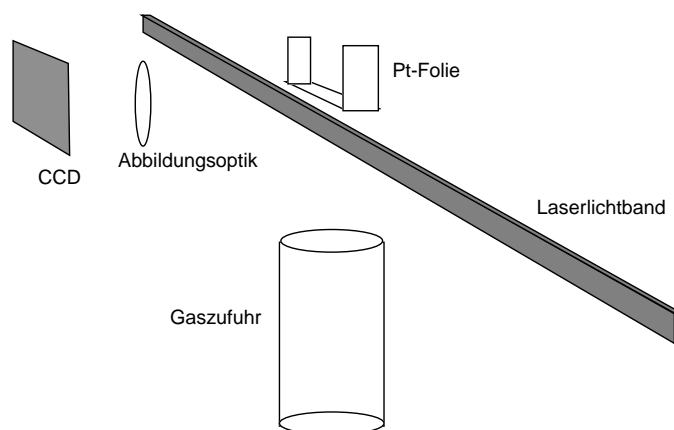


Abbildung 4.8: Detail des experimentellen Aufbaus für die laser-induzierte Fluoreszenz.

Als Katalysator dient eine polykristalline Platinfolie der Größe 3,3 mm x 20 mm x 0,025 mm und einer Reinheit von 99,95 %. Sie wird in der Vakuumkammer auf einem Manipulator montiert, der ihre vertikale, d. h. in Richtung der Gasströmung erfolgende Verschiebung ermöglicht und gleichzeitig als Zuleitung für den elektrischen Heizstrom dient. Das Frischgas wird durch ein 20 mm durchmessendes Rohr, das 30 mm unter der Folie endet, in die Kammer geleitet. Seine Zusammensetzung wird mittels rechnergesteuerter Durchflußmesser kontrolliert.

Das senkrecht zum Lichtband beobachtbare Fluoreszenz-Signal wird durch ein Objektiv mit Quarzlinsen (Nikon UV quartz 4,5, $f = 105$ mm) auf eine ICCD (intensified charge-coupled device)-Kamera (Princeton Instruments ICCD, 386 x 578 pixels) gelenkt. Die Hintergrundstrahlung der heißen Platinfolie wird hierbei durch ein Bandpaßfilter mit einer Durchlässigkeitsbandbreite von 20 nm um ein Maximum von 305 nm herum unterdrückt. Die Belichtungsdauer der ICCD-Kamera liegt bei 1,5 μ s, was ungefähr der doppelten Lebensdauer des angeregten Zustandes unter diesen experimentellen Bedingungen entspricht. Zur Auswertung werden typischerweise bis zu 300 Einzelmessungen gemittelt, wobei die Homogenität des Lichtbandes unter Zuhilfenahme einer zweiten CCD-Kamera kontrolliert wird.

4.3 Modell und Simulation

4.3.1 Zündkriterien

Bevor in diesem Abschnitt die für die detaillierte Simulation notwendigen Erhaltungsgleichungen vorgestellt werden, soll hier auf notwendige Bedingungen für die heterogene Zündung eingegangen werden.

Die Beantwortung der Frage, ob ein System zündet oder nicht, hängt von der Wärmebilanz und der involvierten chemischen Kinetik ab. Eine praktische Forderung an das System ist, daß die Wärmeverluste durch Ableitung und Strahlung nicht größer sein dürfen als die gemeinsam durch elektrische Heizung und chemische Wärmefreisetzung erzielbare Zufuhr von Wärme an den Katalysator. Der hier gewählte experimentelle Aufbau stellt dieses sicher.

Zur Wärmebilanz des Katalysators tragen drei Komponenten bei: die Wärmefreisetzung durch chemische Reaktionen Q_c , die Wärmezufuhr durch elektrischen Strom Q_e und Verluste in Form von Strahlung und Wärmeleitung in das umgebende Gas sowie in die Halterung des Katalysators Q_l . Im stationären Fall gilt

$$Q_l = Q_c + Q_e. \quad (4.6)$$

Die im weiteren Verlauf dieses Kapitels vorgestellten Experimente weisen Zündtemperaturen von 350 (für Wasserstoff) bis zu 800 K (für Methan) auf. Unter diesen Bedingungen ist der Wärmeverlust durch Strahlung klein verglichen mit den Wärmeverlusten in das den Katalysator umgebende Gas und die Halterungen. Die Verluste folgen dann dem Newtonschen Wärmeleitungsgesetz

$$Q_l = \lambda(T - T_0), \quad (4.7)$$

wobei λ der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient, T die Temperatur des Katalysators und T_0 die Temperatur des Gases in seiner unmittelbaren Umgebung ist. Der chemische Beitrag zur Wärmebilanz ist proportional zum Geschwindigkeitskoeffizienten

$$Q_c \equiv \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.8)$$

mit der Aktivierungsenergie E_a der Reaktion. In Abb. 4.9 repräsentiert die Kurvenschar T_0 bis T_5 den Wärmeleitungsverlust Q_l für verschiedene elektrische Heizleistungen, während die S-förmige Kurve den Beitrag durch die chemischen Reaktionen Q_c kennzeichnet.

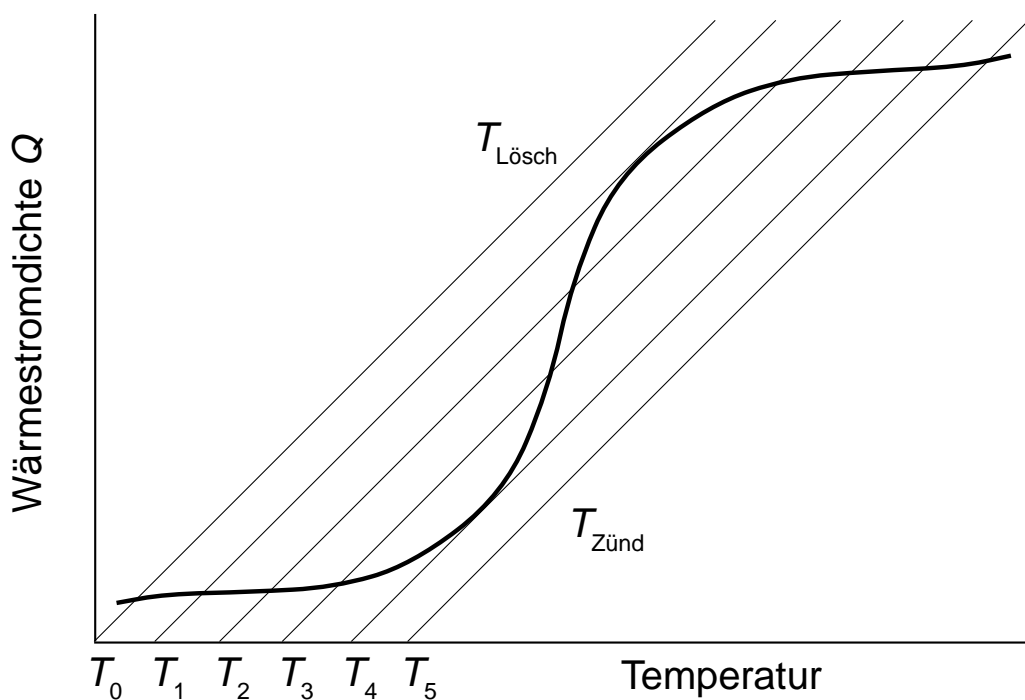


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Kriteriums für Zündung und Verlöschen [174].

Ein System, bei dem ein ungeheizter Katalysator von einer inerten Gasphase umgeben ist, wird durch den Nullpunkt des Koordinatensystems in Abb. 4.9 markiert. Die Katalysator-temperatur für diesen nicht-reaktiven Fall steigt in Abhängigkeit von der Heizleistung an und wird durch die Schnittpunkte der Kurven T_1 bis T_5 mit der Abszisse markiert. Für diese vereinfachte Darstellung wird ein temperaturunabhängiger Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ unterstellt. In Abhängigkeit vom gewählten Inertgas ändert sich λ und damit die Steigung der Kurvenschar. Im reaktiven Fall tritt jeweils noch ein durch Gl. (4.8) beschriebener Anteil hinzu, der die Katalysator-temperatur bis zum jeweiligen Schnittpunkt der Kurven für Q_c und Q_l erhöht.

Betrachtet man die Ableitungen von Q_l und Q_c nach der Temperatur, so sind diese in Abb. 4.9 am Berührungspunkt beider Kurven für T_4 identisch. Das ist gemäß der Definition von Semenov bzw. Frank-Kamenetskii

$$\left(\frac{dQ_c}{dT}\right) = \left(\frac{dQ_l}{dT}\right) \quad (4.9)$$

die Temperatur, bei der Zündung erfolgt [178,179]. Nach Eintritt der Zündung sollte gemäß Gl. 4.8 ein fortgesetzt steiler Anstieg der Kurve für Q_c zu beobachten sein, bis die Aktivierungsenergie E_a in der gleichen Größenordnung wie der Term RT ist. Wie weiter unten noch für die verschiedenen Systeme im Detail gezeigt wird, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der heterogenen Zündung die Desorption des Brennstoffs oder Sauerstoffs vom anfänglich vollständig bedeckten Katalysator. Die Aktivierungsenergie hierfür liegt zwischen 60 und 200 kJ/mol, so daß für Q_c ein Erreichen des oberen Astes der S-förmigen Kurve erst bei Temperaturen von über 6000 - 20000 K zu erwarten wäre. Daß dieses schon viel früher (typischerweise 100 bis 500 K über der Zündtemperatur) eintritt, ist eine Folge der Transportlimitierung des Systems nach der Zündung. Q_c ist zwar proportional zum Geschwindigkeitskoeffizienten, hängt aber auch von der Verfügbarkeit der Reaktanten ab, die nach der Zündung in unmittelbarer Nähe des Katalysators durch die endliche Diffusionsgeschwindigkeit sehr klein werden kann.

Die Schnittpunkte des unteren Astes der S-förmigen Kurve für Q_c mit der Kurvenschar für Q_l werden für Temperaturen T_i mit $i \leq 3$ als stabil bezeichnet, während die Erfüllung der Frank-Kamenetskii-Bedingung Gl. 4.9 zu einem instabilen Punkt des Systems führt. Dort erfolgt ein Phasenübergang, die Zündung, und damit der Wechsel auf den oberen Ast der Q_c -Kurve. Es sind aber auch Bedingungen erreichbar, bei denen keine heteroge Zündung beobachtet werden kann. Bei Mischungen, die sehr brennstoffarm oder -reich sind, besteht die Möglichkeit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in dem hier betrachteten Temperaturbereich stets klein bleibt. Q_c weist hier keinen steilen Anstieg auf und die Frank-Kamenetskii-Bedingung wird zu keinem Zeitpunkt erfüllt. Alle Schnittpunkte zwischen Q_c und Q_l sind damit stabil und ein Phasenübergang wird nicht beobachtet. Bezogen auf Abb. 4.2 bedeutet dies einen graduellen Anstieg der Katalysatortemperatur von Bereich 1 zu Bereich 4 ohne den Sprung zwischen Bereich 2 und 3. Solche Übergänge, bei denen keine Zündtemperatur bestimmt werden kann, werden auch experimentell beobachtet.

Nach der Zündung kann die elektrische Heizleistung am Katalysator wieder reduziert werden, was in Abb. 4.9 das Durchlaufen der Kurvenschar von T_5 hinzu T_0 bedeutet. Hier können nun drei Fälle unterschieden werden. Typischerweise wird die Frank-Kamenetskii-Bedingung zwischen Q_c und Q_l für eine Kurve $T_{i,l}$ kleiner als die für die Zündung notwendige $T_{i,z}$ erfüllt. Dieses entspricht der häufig beobachtbaren Hysterese für heterogene Zünd- und Verlöschprozesse. Des weiteren besteht die Möglichkeit, daß die Frank-Kamenetskii-Bedingung auch bis hinunter zu T_0 nicht erfüllt wird. In diesem Fall ist das System autotherm. Die dritte Möglichkeit stellt den umgekehrten Fall des im letzten Absatz diskutierten graduellen Übergangs zwischen dem oberen und unteren Ast der Q_c -Kurve dar. So wie dort keine Zündung beobachtet werden konnte, ist auch das Verlöschen in diesem System ein kontinuierlicher Prozeß.

Abschließend soll noch der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Start- und Endtemperatur der Zündung betrachtet werden. Wird die Strömungsgeschwindigkeit des Gases erhöht, so steigt der Wärmeverlust durch das vermehrt an der Folie vorbeiströmende Gas an. Hieraus folgt eine größere Steigung der Wärmeverlustkurven, woraus wiederum ein Anstieg der Zündtemperatur resultiert. Nach der Zündung ist der Umsatz an der Oberfläche transportlimitiert. Infolge einer höheren Strömungsgeschwindigkeit steigt die Wärmeproduktion durch Oberflächenreaktionen an, da der Austausch von Reaktanten und Produkten zwischen Gasphase und Oberfläche begünstigt wird. In [174] wird für Erhöhung der Gasdurchflusses – und damit der Strömungs-

geschwindigkeit – um 20 % ein Anstieg der Folientemperatur nach der Zündung um 20 K beobachtet. Gleichzeitig führt diese Variation der Strömungsverhältnisse nicht zu einer beobachtbaren Änderung der Zündtemperatur. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird angesichts dieser schwachen parametrischen Abhängigkeit auf die systematische Variation der Strömungsgeschwindigkeit verzichtet.

4.3.2 Modellierung der Staupunktströmung

Die senkrecht auf die Katalysatorfolie gerichtete Strömung, die in dem gerade beschriebenen experimentellen Aufbau auftritt, wird als Staupunktströmung bezeichnet (siehe Abb. 4.10). Sie zeichnet sich dadurch aus, daß durch Anwendung der Grenzschichttheorie [180] die in Kapitel 2 vorgestellten Navier-Stokes-Gleichungen aus ihrer allgemeinen dreidimensionalen Formulierung in eine einfachere Form überführt werden können. Die gewählte Geometrie und die daraus folgende Vereinfachung des Gleichungssystems durch Dimensionsreduktion führt zu erheblich kürzeren Rechenzeiten, was wiederum die Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen in der Gasphase erst ermöglicht.

Konzentriert man unter Vernachlässigung jeglicher Randeffekte das Interesse auf den Zentralbereich der Folie, so sind der Abstand von dieser sowie die Zeit die verbleibenden unabhängigen Variablen des Systems. Die abhängigen Variablen (Dichte, Impuls, Temperatur und die Massenbrüche aller Gasphasenspezies) hängen in dieser Formulierung nicht mehr von der radialen Koordinate ab. Eine detaillierte Diskussion der bei dieser Vereinfachung verwendeten Näherungen findet sich in [14, 181, 182]. Das so formulierte Randwertproblem wurde erstmals von Evans und Greif [183] sowie Kee et al. [184] diskutiert.

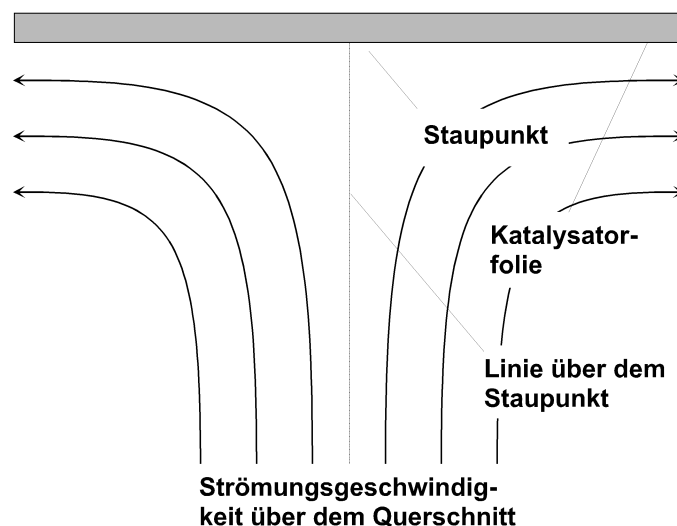


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Staupunktströmung über der katalytisch aktiven Oberfläche.

Die Gleichungssystem entspricht dem, welches bei laminaren Gegenstromdiffusionsflammen Anwendung findet [22, 185]. Das Rechenggebiet erstreckt sich von der Oberfläche des Katalysators

($y = 0$) bis zum Gaseinlaß ($y = L$). Zusätzlich zur Grenzschichtnäherung wird eine Stromfunktion

$$\phi(x, y) = xF(y) \quad (4.10)$$

eingeführt. Der radiale Druckgradient $H = \frac{\partial p}{\partial y}$ ist konstant und wird als Eigenwert des Systems bestimmt. Mit dem Ausdruck

$$G = \frac{\partial F}{\partial y} \quad (4.11)$$

resultiert der folgende Satz von Gleichungen:

Kontinuität

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} = \frac{\partial \rho v}{\partial y} - \rho G - \frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (4.12)$$

Impuls

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial G}{\partial y} \right) - v \frac{\partial G}{\partial y} - G^2 - \frac{H}{\rho}, \quad (4.13)$$

Temperatur

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - v \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{1}{\rho c_p} \sum_i c_{p,i} j_i \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{1}{\rho c_p} \sum_i h_i r_i \quad \text{und} \quad (4.14)$$

Massenbruch Y_i der Spezies i

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i^m \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right) - v \frac{\partial Y_i}{\partial y} - \frac{D_i^T}{\rho} \frac{\partial \ln T}{\partial y} - \frac{r_i}{\rho} \quad (4.15)$$

mit $\rho =$ Dichte, $t =$ Zeit, $v =$ Strömungsgeschwindigkeit in y -Richtung, $p =$ hydrostatischer Druck, $\mu =$ dynamische Viskosität, $c_p =$ spezifische Wärme bei konstantem Druck, $T =$ Temperatur, $\lambda =$ Koeffizient der Wärmeleitung, $r =$ chemische Bildungsgeschwindigkeit in Masseneinheiten, $Y_i =$ Massenbruch, $j_i =$ Diffusionsstrom, $D_i^m =$ modifizierter binärer Diffusionskoeffizient, $D_i^T =$ Thermodiffusionskoeffizient; der Index i bezeichnet die i te chemische Spezies in der Gasphase).

Das System wird durch das ideale Gasgesetz (2.13) geschlossen. Die Simulation der Gasphase ist eng mit den Eigenschaften der Oberfläche und dem darauf ablaufenden Mechanismus gekoppelt. Infolgedessen werden die Randbedingungen des Gasphasenproblems für die Simulation heterogener Reaktionssysteme, verglichen mit denjenigen homogener Systeme, deutlich komplizierter. Gemeinsam mit den Gasphasenrandbedingungen [22] und den in Abschnitt 2.3 hergeleiteten Oberflächenrandbedingungen 2.20, 2.27 und 2.25 resultiert ein differential-algebraisches System. Es wird mittels parabolischer Diskretisierung durch finite Differenzen im Raum und einer linearen Diskretisierung in der Zeit in ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem überführt, das durch den Extrapolationssolver LIMEX integriert werden kann [25, 26].

Die transienten Vorgänge in der Gasphase während Zündung und Verlöschen bedingen erhebliche Änderungen der Konzentrationsprofile und des Temperaturverlaufs, so daß die Verteilung der Gitterpunkte entsprechend angepaßt werden muß. Das adaptive Gitter wird so gewählt, daß in Bereichen, in denen die Profile der Temperatur und ausgewählter Konzentrationen (z. B. des OH-Radikals oder der Wasserstoffatome) starke Gradienten und Krümmungen aufweisen, die Gitterpunktzahl hoch ist. Bei jeder Veränderung des Gitters werden nur Gitterpunkte zum alten Gitter hinzugefügt oder daraus entfernt, nicht jedoch eine ganz neue Verteilung der Gitterpunkte vorgenommen. Dieses Vorgehen führt zu einer geringeren Störung der Lösung und verbessert das Konvergenzverhalten. Die Interpolation auf das neue Gitter erfolgt mittels stückweise monotoner Hermischer Polynome [186, 187]. Dieses Verfahren vermeidet Oszillationen, wie sie bei der Verwendung von Splines zur Interpolation häufig auftreten.

Für den Vergleich experimenteller und numerischer Ergebnisse ist eine Ergänzung der Randbedingung für die Temperatur (Gl. 2.27) um einen Term, der den Wärmeverlust durch Leitung in die Halterungen der Folie beschreibt (siehe Gl. 2.47 aus Abschnitt 2.3), notwendig. Die Parameter dieses Terms werden durch Anpassung der berechneten an die gemessene Oberflächentemperatur einer Platinfolie im Stickstoffstrom bestimmt [174].

4.4 Das Wasserstoff-Sauerstoff-System

4.4.1 Oxidation an Platin

Die Oxidation von Wasserstoff an einem Platinkatalysator zählt neben der katalytischen Oxidation von CO zu den bestuntersuchten heterogenen Reaktionssystemen. Neben grundsätzlichen Fragen bezüglich des detaillierten Ablaufs der beteiligten Reaktionsschritte sind hier aber auch Anwendungsaspekte zu sehen.

Schon im Jahr 1823 nutzte Döbereiner [2] die katalytische Wirkung des Platins für die Konstruktion eines Gasfeuerzeuges. Durch die Einwirkung von Säure auf Zink gebildeter Wasserstoff wird hierbei über fein verteiltes Platin geleitet, das sich auf Grund der dort stattfindenden Reaktionen bis zur Rotglut erwärmt und so den Wasserstoff entzündet. Eine Variante dieses System kann auch in größeren Brennern Anwendung finden. Dieses ist von Interesse, da die Verbrennung von Wasserstoff als eine mögliche Alternative zum Einsatz fossiler Brennstoffe diskutiert wird. Hierbei sind die Züandsicherheit sowie die Stabilität der Verbrennung interessante Fragen. Die adiabatische Flammentemperatur für Mischungen von Wasserstoff und Luft ist 2380 K [10]. Die Bildung von thermischem NO über den Zeldovich-Mechanismus, d. h. der Reaktion von O-Atomen mit dem Stickstoff der Luft als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt, stellt hierbei ein Problem dar. Hier kann die katalytisch gestützte Verbrennung nutzbar gemacht werden. Strömt eine Mischung aus Wasserstoff und Luft durch ein Platinnetz, so läuft die Reaktion dort ohne Bildung einer Flamme ab. Die freiwerdende Reaktionsenergie erhitzt das Platin, welches wiederum die Energie als Strahlung abgeben kann. Das Temperaturniveau kann so unterhalb der für die thermische NO-Bildung kritischen Marke von 1800 K gehalten werden.

Im folgenden werden Ergebnisse der Simulation für die katalytische Zündung von Gemischen aus Wasserstoff und Sauerstoff an Platin und Palladium vorgestellt. Anhand des verwendeten

kinetischen Modells und dieser Rechenergebnisse werden experimentelle Befunde über den Ablauf der heterogenen Zündung interpretiert und die Abhängigkeit des Zündverhaltens von der Gemischzusammensetzung diskutiert. Die Einströmgeschwindigkeit ist in allen Fällen 8 cm/s bei 300 K und atmosphärischem Druck.

Abbildung 4.11 zeigt eine Gegenüberstellung der gemessenen und simulierten Oberflächentemperatur einer Platinfolie als Funktion des elektrischen Stromes, der durch sie geleitet wird. Die Gasmischung besteht aus je 2,95 % Wasserstoff und Sauerstoff verdünnt mit 94,1 % Stickstoff ($\alpha = 0,5$ und $\delta = 0,059$), so daß ohne eine zusätzliche elektrische Heizung der Platinfolie keine Zündung beobachtet wird. Vor der Zündung wird die Temperatur durch diese elektrische Widerstandsheizung bestimmt, wohingegen während und nach der Zündung die Wärmefreisetzung durch die Oberflächenreaktionen einen erheblichen Beitrag leistet. Das Einsetzen der Zündung ist deutlich am plötzlichen Anstieg der Oberflächentemperatur identifizierbar.

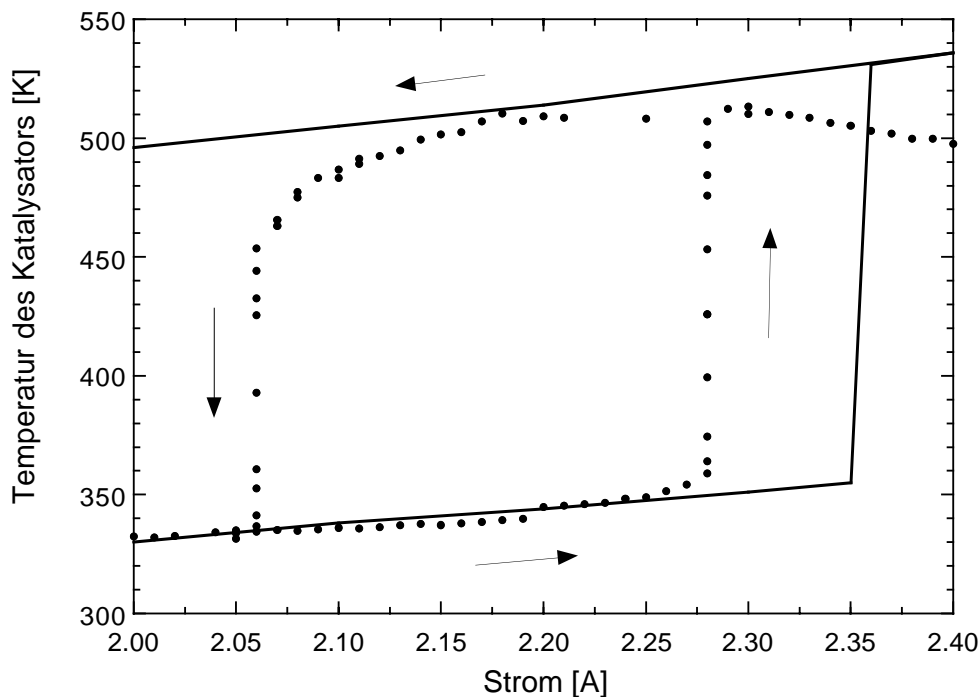


Abbildung 4.11: Gemessene (•) und berechnete (Linie) Zünd- und Verlöschkurve für die Oxidation von Wasserstoff auf Platin ($\alpha = 0,5$) [174].

Der beobachtete Verlauf der Zündung wird verständlich, wenn die simulierte Bedeckung der Oberfläche im Detail betrachtet wird (siehe Abb. 4.12). Vor der Zündung ist die Oberfläche mit Wasserstoffatomen bedeckt, so daß eine dissoziative Adsorption von molekularem Sauerstoff und damit die Bildung adsorbierter OH-Moleküle als Zwischenstufe zum leicht desorbierenden Wasser nicht möglich ist. Die langsame schrittweise Erhöhung der Folientemperatur durch zunehmende Stromzufuhr bewirkt die Verschiebung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts für Wasserstoff auf die Seite der Desorption. So freiwerdende Oberflächenplätze können von molekularem Sauerstoff zur dissoziativen Adsorption genutzt werden. Bei dem hier benutzten

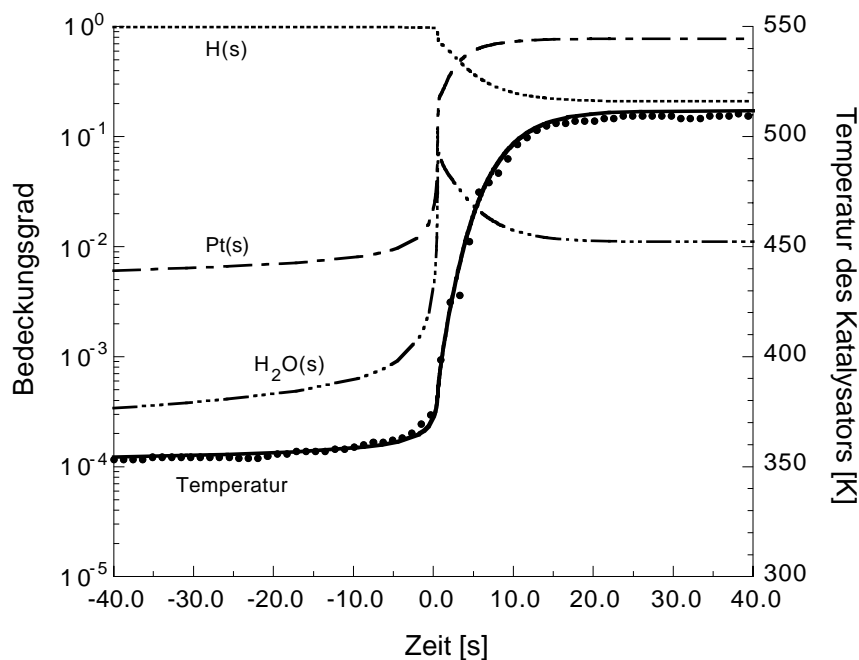


Abbildung 4.12: Simulation des Bedeckungsgrades und der Katalysatortemperatur während der katalytischen Zündung eines $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisches auf einer Platinfolie ($\alpha = 0,5$) und Vergleich mit experimentellen Temperaturverlauf (\bullet). Der Nullpunkt der Zeitachse wurde auf den Zündbeginn festgesetzt [174, 188].

Mean-Field-Modell, d. h. der Annahme einer zufälligen Verteilung der Adsorbate, findet die geometrische Bedingung der Notwendigkeit zweier benachbarter Plätze für die Sauerstoffadsorption keine Berücksichtigung. Dieses Problem wird in Kapitel 5 im Detail diskutiert und eine andere Vorgehensweise vorgestellt, die diesen Mangel nicht aufweist.

Die Sauerstoffatome bilden mit den schon vorher adsorbierten Wasserstoffatomen OH-Radikale, die einerseits durch Reaktion mit einem weiteren Wasserstoffatom oder durch Reaktion mit einem anderen OH-Radikal Wasser bilden, wobei beim zweiten Reaktionspfad zusätzlich ein Sauerstoffatom frei wird. Das einmal gebildete Wasser desorbiert auf Grund der niedrigen Desorptionsenergie von 40 kJ/mol unter den gegebenen Bedingungen nach kurzer Zeit.

Die Reaktionswärme der Wasserbildung führt zu einer weiteren Aufheizung der Oberfläche, wodurch wiederum Wasserstoffatome desorbieren und damit zusätzliche freie Plätze für die Adsorption von Sauerstoff bereitstellen. Einmal adsorbierte Sauerstoffatome desorbieren hingegen nur in vernachlässigbarem Ausmaß, da die Aktivierungsenergie für diesen Schritt bei 213 kJ/mol verglichen mit nur 67 kJ/mol für Wasserstoff liegt. Die so initiierte Reaktionskette beschleunigt sich zunehmend selber, was zur Zündung führt. Die freiwerdende Reaktionswärme heizt die Folie zusätzlich zur Erwärmung durch den Strom, wodurch die Folientemperatur sehr schnell um 130 - 140 K ansteigt. Hierdurch wird die unmittelbar nach der Zündung aufgebaute Bedeckung durch Wasser von ca. 7 % auf unter 1 % abgebaut.

Während vor der Zündung auf der Oberfläche nicht genügend freie Adsorptionsplätze vorhanden sind, ist jetzt die überwiegende Zahl der Platinatome unbesetzt, so daß in der Nähe der

Oberfläche befindliche Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle ungehindert adsorbieren können. Die durch Adsorption und anschließende Reaktion an der Oberfläche in der Folie entstandenen Konzentrationsgradienten in der Gasphase werden durch molekularen Transport wieder ausgeglichen, der damit für die Reaktion limitierend wird. Die heterogene Zündung bedingt damit einen Übergang von einem kinetisch kontrollierten Zustand in ein transportlimitiertes Regime.

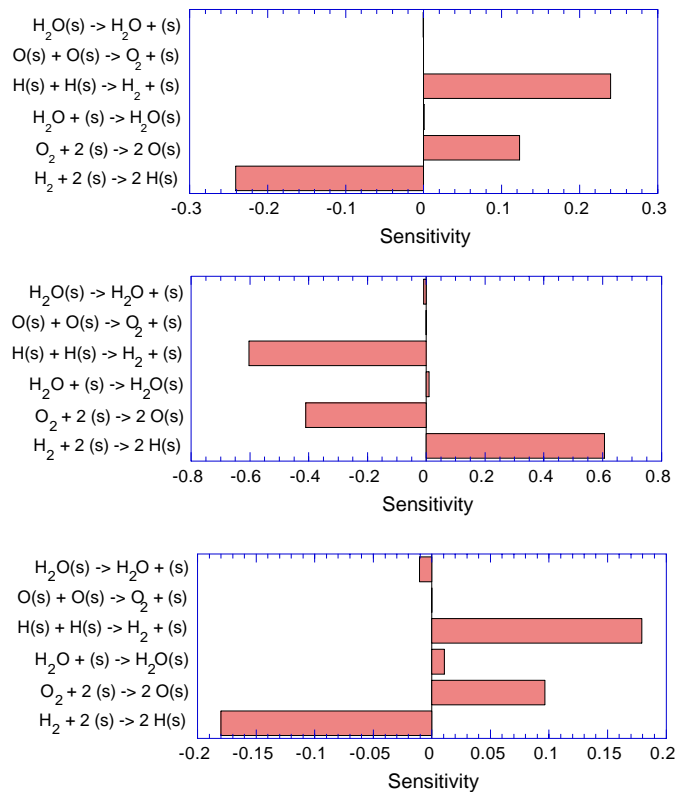


Abbildung 4.13: Normierte Sensitivitätskoeffizienten für die Wasserbildung vor, während und nach der Zündung ($\alpha = 0,5$).

Die Sensitivitätsanalyse dieses Beispiels bezüglich der Temperatur sowie der Bildung von Wasser stützt die gerade vorgestellte Interpretation. Das auf der Oberfläche gebildete Wasser desorbiert schnell und kann so zur Beschreibung des globalen Oxidationsprozesses dienen. Die Abhängigkeit des Zündprozesses von der Adsorptions-Desorptions-Kinetik der Reaktanten bedingt, daß unmittelbar vor der Zündung die Wasserstoffdesorption (Bildung freier Oberflächenplätze) und die Sauerstoffadsorption (Bildung von $\text{OH}(s)$) die Wasserbildung begünstigt, während eine verstärkte Wasserstoffadsorption blockierend wirkt. Die Sauerstoffdesorption ist für den Zündprozeß wegen ihrer hohen Aktivierungsenergie nicht von Bedeutung, wie auch die Wasserbildungsreaktionen keinen Einfluß hierauf haben (oberes Teilbild in Abb. 4.13). Das mittlere Teilbild beschreibt die Situation während des Temperaturanstiegs beim Einsetzen der Zündung, der mit einer signifikanten Abnahme der Wasserstoffbedeckung einhergeht und den Übergang ins Transportlimit kennzeichnet. Hiermit ist ein Vorzeichenwechsel des Sensitivitätskoeffizienten für die Adsorption von Wasserstoff verbunden. Die Erhöhung der Geschwindigkeit der Wasserstoffadsorption führt zu einer zunehmenden Wasserbildung, während eine übermäßige Sauerstoffadsorption die notwendigen freien Oberflächenplätze zu stark dezimieren würde. Beim

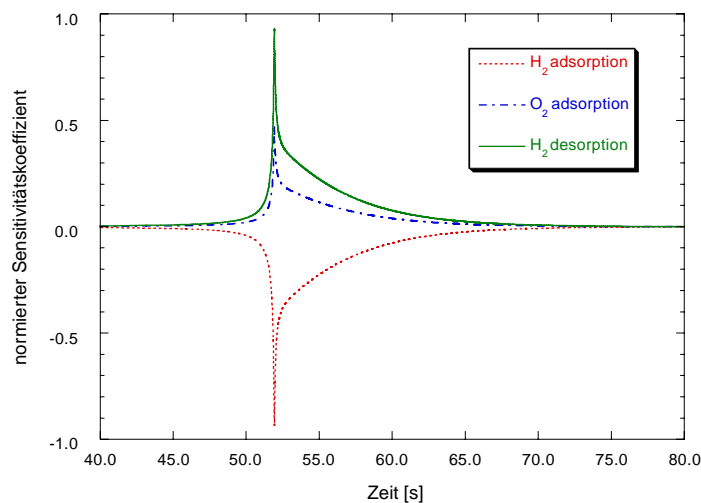


Abbildung 4.14: Normierte Sensitivitätskoeffizienten der Zündtemperatur als Funktion der Zeit ($\alpha = 0,5$).

Erreichen der maximalen Oberflächentemperatur nach der Zündung würde eine Zunahme der Wasserstoffbedeckung die weitere Wasserbildung hemmen. Nach der Zündung wird der gesamte Oxidationsprozeß – wie bereits diskutiert – nicht mehr durch die chemische Kinetik, sondern durch Transportprozesse bestimmt. Die Lösung reagiert empfindlich auf Veränderungen der Diffusionskoeffizienten (hier nicht gezeigt). Für die Zündtemperatur zeigt eine entsprechende Sensitivitätsanalyse (Abb. 4.14) den dominierenden Einfluß der Adsorptions-Desorptions-Kinetik von Wasserstoff und Sauerstoff (siehe auch [102]).

Die Abb. 4.15, 4.16 und 4.17 zeigen die zeitliche Entwicklung der Temperatur sowie der Gasphasenmassenbrüche von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser als Funktion des Abstandes von der Platinfolie. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht dem in Abb. 4.12. Nach jeder Erhöhung der Stromzufuhr ist die Simulation, entsprechend den experimentellen Schritten von 0,01 A alle 15 s, bis zum jeweiligen Gleichgewichtszustand gerechnet worden. Zum Zeitpunkt der Zündung ($t = 0$ s) liegt die Oberflächentemperatur bei 355 K und die Temperatur in der Gasphase nimmt über 10 mm zum Einströmkanal hin bis auf die Frischgastemperatur von 300 K ab (Abb. 4.15). Aus den Profilen der Reaktantenmassenbrüche (Abb. 4.16) ist erkennbar, daß auch schon vor der eigentlichen Zündung ein geringer Verbrauch an Wasserstoff und Sauerstoff bei gleichzeitiger Bildung kleiner Wassermengen (Abb. 4.17) eintritt. Die kinetische Hemmung der Oberflächenreaktionen bedeutet nicht, daß in der Nähe der Zündtemperatur keine Reaktionen stattfinden. Innerhalb der ersten drei Sekunden nach der Zündung bilden sich auf Grund des sehr schnellen Erreichens des Transportlimits steile, danach weitgehend gleichbleibende Gradienten für Reaktanten und Produkte in der Gasphase oberhalb des Katalysators aus. Die Einstellung des Temperaturprofils hingegen nimmt deutlich länger in Anspruch. Dieses trägt zum einen der geringen, aber im Vergleich mit der Gasphase doch erheblichen Wärmekapazität der Platinfolie und besonders ihrer Halterungen Rechnung. Zum anderen wird während dieser Zeit die zwischenzeitliche Bedeckung der Platinoberfläche durch Wasser abgebaut, was einen Teil der durch die Oberflächenreaktion freigesetzten Energie verbraucht. Nach ca. 15 s sind keine weiteren Veränderungen der betrachteten Profile in der Gasphase beobachtbar, womit die

bei den Experimenten gewählte Wartezeit zwischen der Erhöhung der Stromstärke noch einmal gerechtfertigt wird.

Variiert man die Zusammensetzung des reaktiven Teils der Gasphase, so zeigt sich mit zunehmendem Wasserstoffanteil ein monotoner Anstieg der Zündtemperatur. In Abb. 4.18 werden experimentell ermittelte Zündtemperaturen simulierten Daten gegenübergestellt. In der folgenden Diskussion wird diese Änderung der Gasphasenzusammensetzung und ihre Auswirkung auf die Oberflächenbedeckung näher betrachtet. Bei den Experimenten [174] kann die relative Wasserstoffkonzentration α zwischen 0,28 und 0,7 variiert werden. Für α kleiner 0,28 setzt die Zündung schon bei Raumtemperatur ein, während für Werte größer 0,7 die Zündtemperaturen auf Grund der flachen Steigung nicht mehr bestimmt werden können. Die entsprechenden Grenzen für die simulierte Zündung liegen bei 0,32 und 0,75.

Der Grund für dieses Verhalten ist in der Variation der Bedeckung des Katalysators als Funktion von α zu suchen. Bis hinunter zu $\alpha = 0,12$ ist der Katalysator anfänglich mit Wasserstoff bedeckt, bei noch kleineren α hingegen mit Sauerstoff. Bei den vorliegenden Experimenten kann immer von einer reinen Wasserstoffanfangsbedeckung ausgegangen werden, da nach der Reinigung der Folie und vor Beginn einer neuen Messung stets mit Wasserstoff gespült wird. Wird ohne Zufuhr elektrischer Energie durch zunehmende Zumischung von Sauerstoff α auf 0,28 gesenkt, wird ein Teil der schon bei Zimmertemperatur desorbierenden Wasserstoffatome nicht mehr durch Wasserstoff, sondern durch Sauerstoff ersetzt. Durch die exotherme Reaktion von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen an der Oberfläche zu OH und weiter zu Wasser wird diese

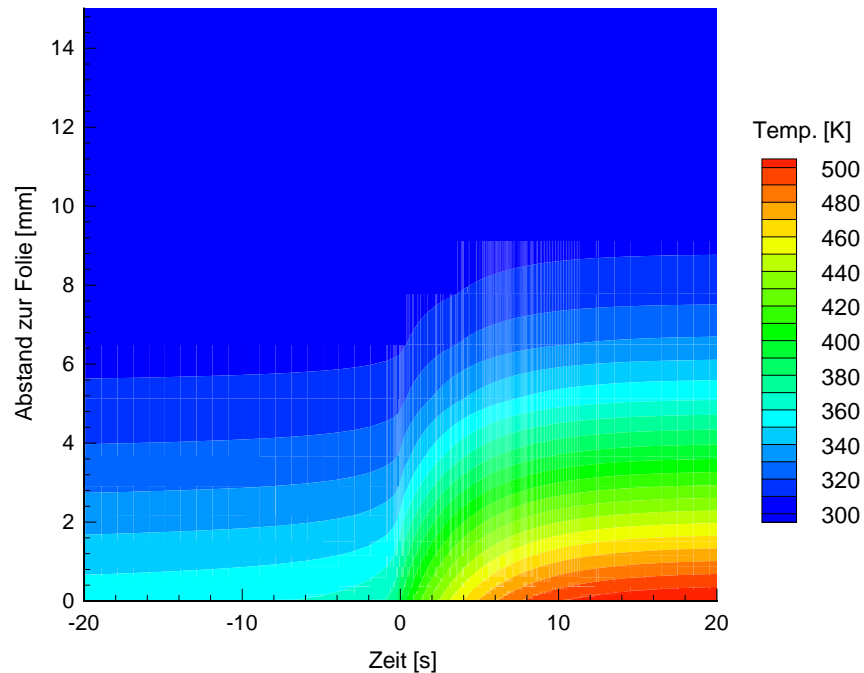


Abbildung 4.15: Simulierte Entwicklung der Temperatur als Funktion der Zeit und des Abstands von der Folie ($\alpha = 0,5$) [188].

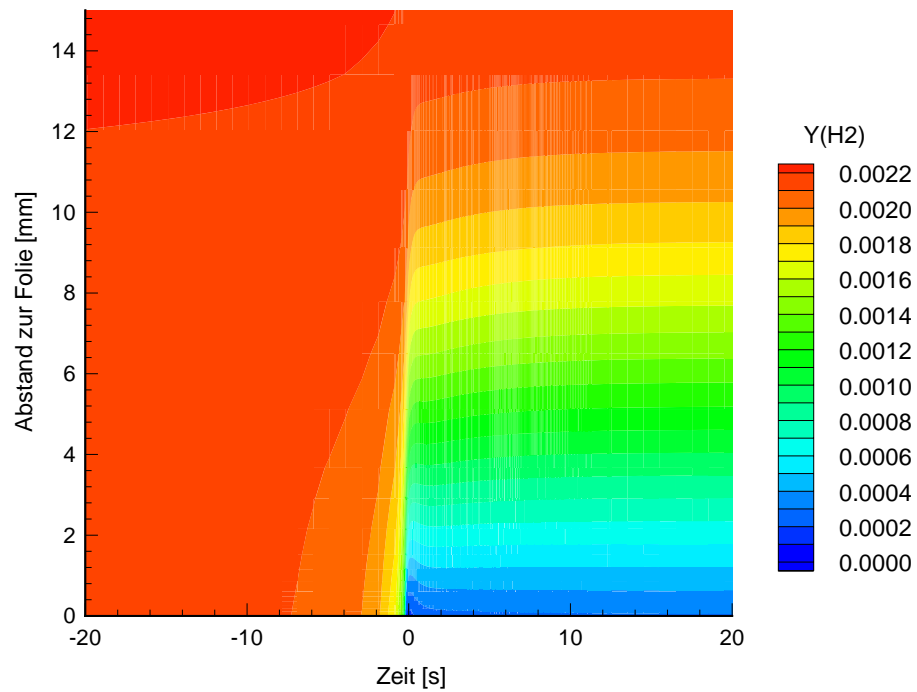
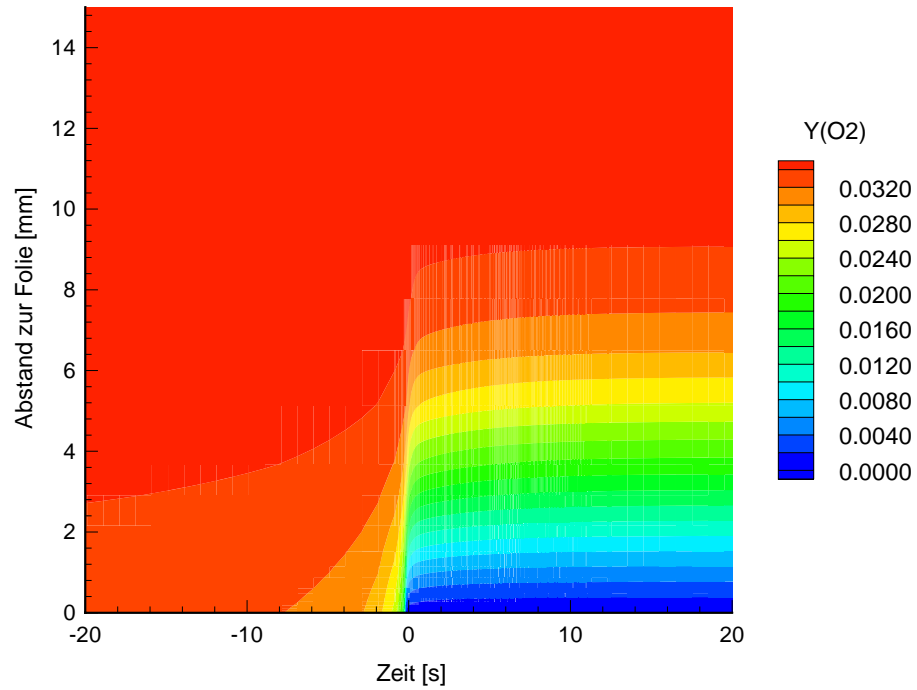


Abbildung 4.16: Simulierte Massenbrüche von Sauerstoff und Wasserstoff als Funktion der Zeit und des Abstands von der Folie ($\alpha = 0,5$) [188].

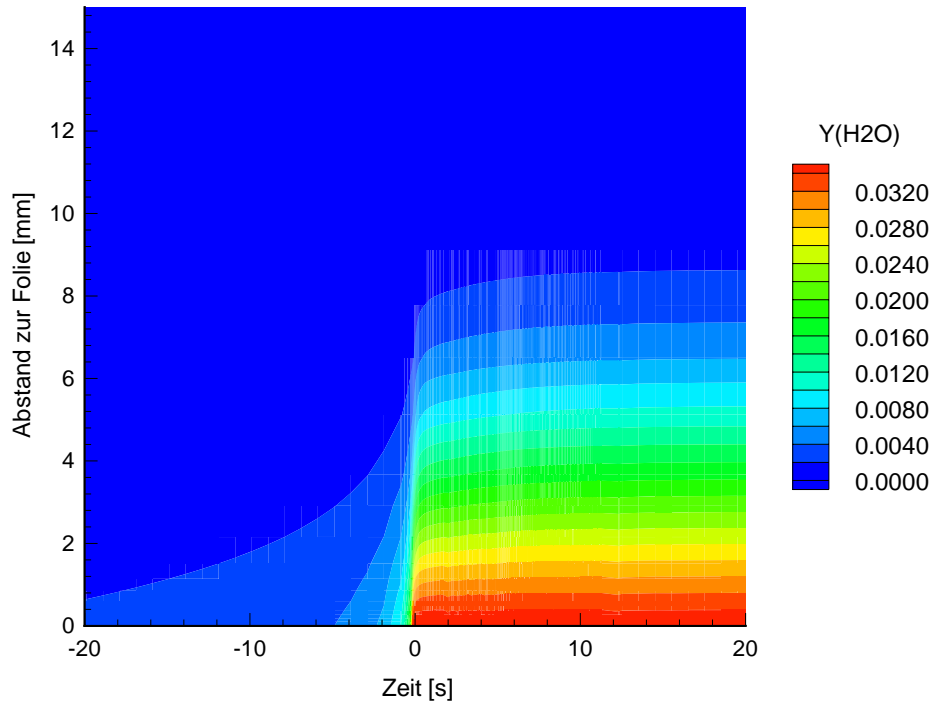


Abbildung 4.17: Simulierter Massenbruch von Wasser als Funktion der Zeit und des Abstands von der Folie ($\alpha = 0,5$) [188].

erwärmt, was, wie schon weiter oben dargelegt, zu einer sich selbst beschleunigenden Reaktion und schließlich zur Zündung führt (Kurve *b* in Abb. 4.18).

Die folgenden beiden Abb. 4.19 und 4.20 zeigen die zeitliche Entwicklung der Oberflächenbedeckung und Katalysatortemperatur in der Nähe der unteren und oberen Zündgrenze für $\alpha = 0,33$ und $0,67$. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht der letzten Erhöhung der Stromstärke.

Auf Grund seines größeren Haftkoeffizienten ist Wasserstoff selbst im Falle eines deutlichen Unterschusses in der Gasphase für $\alpha = 0,33$ die dominierende Spezies auf der Oberfläche. Während der Zündung fällt diese Bedeckung rapide auf unter ein Prozent ab. Trotz seiner höheren Diffusionsgeschwindigkeit in der Gasphase steht nach der Zündung an der Oberfläche nicht mehr hinreichend Wasserstoff zur Wasserbildung zur Verfügung. Infolgedessen bilden das OH-Radikal sowie der im Überschuss vorliegende Sauerstoff mit 75 bzw. 21 % die überwiegende Bedeckung der Oberfläche. Diese erhebliche OH-Bedeckung nach der Zündung kann mittels Sensitivitätsanalyse als Folge des Zerfalls readsorbierten Wassers erklärt werden [102]. Die Menge adsorbierten Wassers zeigt bei Einsetzen der Zündung ein kleines Maximum, fällt danach aber auf einen deutlich kleineren Gleichgewichtswert ab.

Für $\alpha \geq 0,62$ tritt der Wechsel der Oberflächenbedeckung von Wasserstoff zu Sauerstoff während und nach der Zündung nicht mehr auf. Dieser Wert liegt unter dem stöchiometrischen Wert von

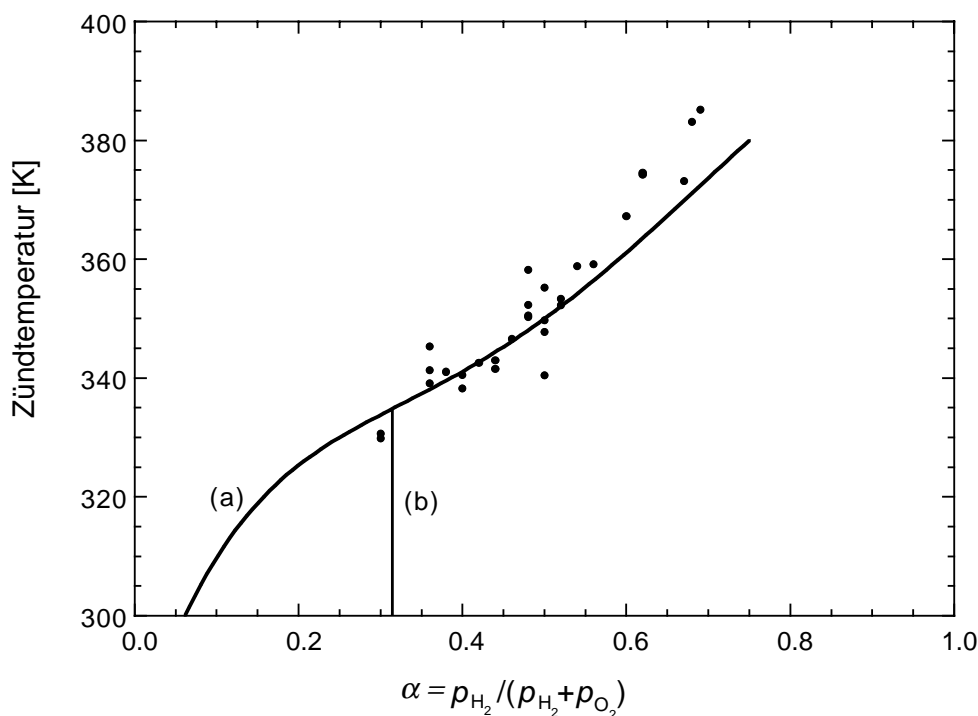


Abbildung 4.18: Gemessene und berechnete Zündtemperatur als Funktion der Gemischzusammensetzung für die Wasserstoffoxidation auf Platin ($\delta = 0,059$) [189].

$\alpha = 0,67$, da die höhere Adsorptionswahrscheinlichkeit und die schnellere Diffusion von Wasserstoff den Sauerstoffüberschuß in der Gasphase kompensieren (siehe Abb. 4.20). Die Wasserstoffbedeckung verringert sich nur vorübergehend während der Zündung und verbleibt danach bei fast 80 %. Vor der Zündung ist ein langsamer Anstieg der Bedeckung durch OH-Moleküle und Sauerstoffatome zu beobachten, die aber danach schnell wieder abfällt. Das System ist bei dieser Gasphasenzusammensetzung noch stärker limitiert in Bezug auf Sauerstoff als schon bei $\alpha = 0,5$. An der Oberfläche verfügbarer Sauerstoff wird umgehend zu Wasser umgesetzt.

Der monotone Anstieg der Zündtemperatur mit dem Wasserstoffgehalt ist eine direkte Konsequenz aus dem Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht der vor der Zündung auf der Oberfläche dominierenden Spezies. Wie gerade gezeigt, ist dieses hier – außer für sehr kleine Werte von α – der Wasserstoff. Im Falle einer geringen Wasserstoffkonzentration in der Gasphase werden freiwerdende Oberflächenplätze mit höherer Wahrscheinlichkeit durch Sauerstoff besetzt, was letztendlich zur Zündung führt. Bei zunehmender Wasserstoffkonzentration jedoch nimmt die Wahrscheinlichkeit der Wiederbesetzung freier Plätze durch Wasserstoff zu, so daß die Oberfläche zunehmend mehr elektrisch geheizt werden muß, bevor hinreichend viel adsorbierter Sauerstoff zur Zündung verfügbar ist.

Für Gasmischungen mit $\alpha \geq 0,7$ werden durch Desorption von Wasserstoff freiwerdende Oberflächenplätze fast ausschließlich wieder durch Wasserstoff besetzt. Hierdurch steht selbst bei elektrischer Heizung zu wenig Sauerstoff zur Verfügung, um für eine Zündung hinreichend viel Wärme freizusetzen. Der Übergang von einer ausschließlich mit Wasserstoff bedeckten Oberfläche zu einer mit einer größeren Zahl an freien Plätzen erfolgt, wie schon in Abschnitt 4.3.1

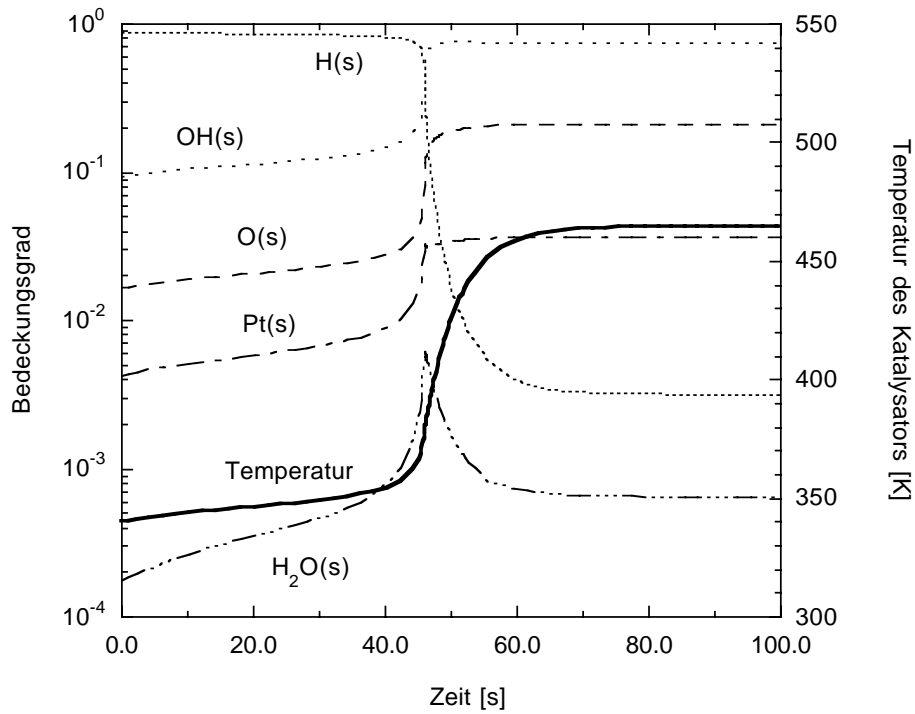


Abbildung 4.19: Simulation des Bedeckungsgrades und der Katalysatorortemperatur während der katalytischen Zündung eines $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisches auf einer Platinfolie ($\alpha = 0,33$).

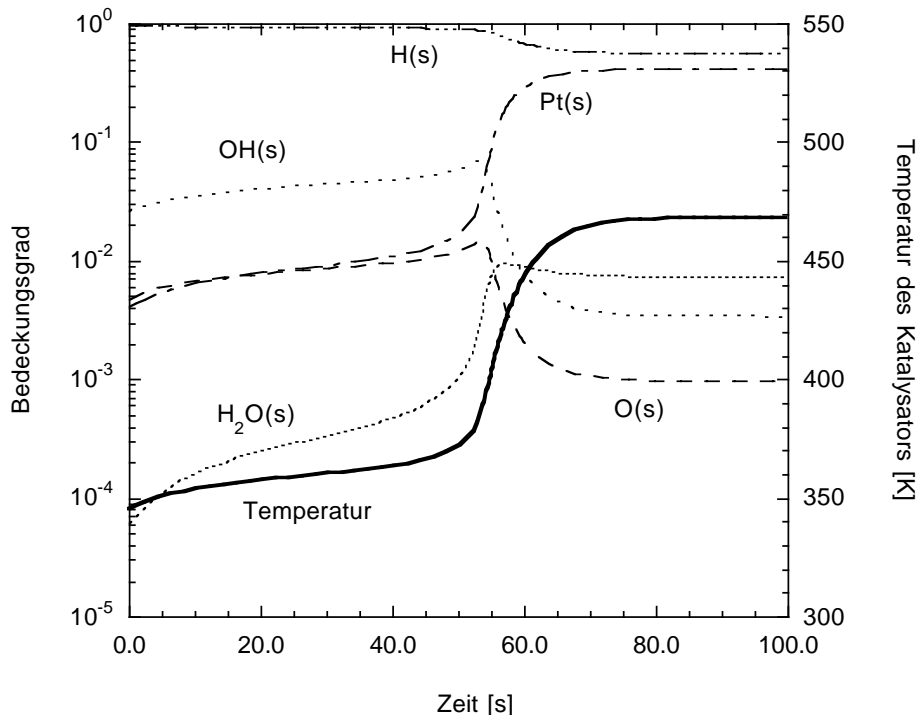


Abbildung 4.20: Simulation des Bedeckungsgrades und der Katalysatorortemperatur während der katalytischen Zündung eines $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisches auf einer Platinfolie ($\alpha = 0,67$).

diskutiert, nicht mehr sprunghaft, sondern in Form eines kontinuierlichen Prozesses, der die Bestimmung einer Zündtemperatur nicht mehr erlaubt.

Eine Betrachtung der Differenz zwischen der Oberflächentemperatur zu Beginn der Zündung mit derjenigen nach der Zündung vermittelt ein Maß für die Intensität der in Gang gekommenen Oberflächenreaktionen (siehe hierzu die analoge Abb. 4.28 für die Wasserstoffoxidation auf Palladium). Die maximale Wärmefreisetzung – und damit der maximale Temperaturanstieg – sollte für eine stöchiometrische Mischung mit $\alpha = 0,67$ beobachtet werden. Dieses Maximum tritt jedoch bei $\alpha = 0,45$ auf, während für die stöchiometrische Mischung kein signifikanter Temperaturanstieg mehr feststellbar ist. Die Ursache für diese Verschiebung des Reaktionsmaximums ist in der erheblich schnelleren Diffusion des Wasserstoffs zu suchen. Der Übergang zu einem transportkontrollierten Regime während der Zündung und die daraus resultierenden Konzentrationsgradienten der Reaktanten in der Gasphase bewirken unterschiedliche Zusammensetzungen der Gasphase im Frischgas und in unmittelbarer Nähe des Katalysators. Die Frischgaszusammensetzung mit $\alpha = 0,45$ entspricht einer ungefähr stöchiometrischen Mischung in unmittelbarer Nähe des Katalysators, wodurch der scheinbare Widerspruch zwischen Beobachtung und chemischer Erwartung aufgehoben ist.

Abschließend soll hier noch auf einen Unterschied zwischen Experiment und Rechnung in der eingangs dieses Abschnitts vorgestellten Abb. 4.11 eingegangen werden. Nach Erreichen des oberen Astes der Zündkurve wird der der Folie zur Heizung zugeführte elektrische Strom schrittweise wieder reduziert. Hierdurch verlischt die Oberflächenreaktion schließlich, und die Folientemperatur sinkt wieder auf ihren Ausgangswert ab (Symbole in Abb. 4.11). Die Ursache ist wiederum eine Verschiebung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts für Wasserstoffs, hier aber zur Seite der Adsorption, so daß die Oberfläche wieder dominierend mit Wasserstoffatomen bedeckt und damit für eine Adsorption von Sauerstoff nicht zugänglich ist.

Die Stromstärke, bei der die Reaktion verlischt, ist deutlich kleiner als jene, die zur Zündung notwendig ist, da die durch Oberflächenreaktionen freigesetzte Reaktionswärme dazu beiträgt, genügend freie Oberflächenplätze bereitzuhalten. Experimentell ist hier somit die bereits oben erwähnte Hysterese zu beobachten.

Die Linie in Abb. 4.11 stellt die Ergebnisse einer korrespondierenden Rechnung für Zündung und Wiederverlöschen dar. Die Zündtemperatur liegt in beiden Fällen bei 355 K, jedoch wird bei der Simulation kein Verlöschen nach Beendigung der Stromzufuhr beobachtet (autothermes Verhalten). Dieses kann auf die Veränderung der polykristallinen Platinfolie während des Experiments zurückgeführt werden. Für andere Werte für α wird in Übereinstimmung mit dem Experiment auch bei der Simulation Verlöschen beobachtet.

4.4.2 Gasphasenmessungen zur Wasserstoffoxidation an Platin

Die zur Bestimmung der Oberflächentemperatur während der Zündung gemachten Messungen werden um Experimente ergänzt, bei denen mit Hilfe der Ramanspektroskopie in der Gasphase über der Platinfolie Temperatur- und Molenbruchprofile für Wasserstoff, Sauerstoff sowie Wasser gemessen werden [174].

Unter den gegebenen Temperaturbedingungen ist die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sau-

erstoff zu Wasser auf die Katalysatoroberfläche beschränkt. Die im letzten Abschnitt schon angesprochenen, durch die Oberflächenreaktionen und unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten entstehenden Konzentrationsgradienten in der Gasphase sind mit der Ramanspektroskopie direkt meßbar. Die Ausdehnung der Grenzschicht über dem Katalysator, in der diese Gradienten beobachtbar sind, hängt von der Frischgasgeschwindigkeit ab. Details zu diesen Ergebnissen und ihre Diskussion finden sich bei [174], so daß hier nur eine Zusammenfassung gegeben werden soll.

Beim Vergleich der Ergebnisse dieser Ramanmessungen mit Rechnungen zeigen sich die Grenzen des verwendeten räumlich eindimensionalen Modellierungsansatzes für die Gasphase. Die experimentell bestimmten Temperaturen in der Gasphase liegen für eine 5 mm breite Folie um mehr als 200 K niedriger als die berechneten. Auch die Grenzschicht und damit die räumliche Ausdehnung dieser Profile ist bei den Experimenten wesentlich kleiner. Während dort die Gradienten innerhalb von 2 mm oberhalb der Folie verschwinden, erstrecken sich die berechneten Gradienten bis zu 10 mm in die Gasphase hinein. Die Beschränkung der Modellierung einer Staupunktströmung auf eine Linie senkrecht zur Stauebene basiert auf der Annahme einer seitwärts unendlich ausgedehnten Katalysatorfläche. Für Folien mit einer Breite von nur 5 mm können die Randeffekte offensichtlich nicht vernachlässigt werden.

Messungen an 10 und 20 mm breiten Folien zeigen eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation, so daß die weiteren Ramanexperimente über 20 mm breiten Folien durchgeführt werden. Die Verwendung noch breiterer Folien ist auf Grund der Dimensionen des Strömungskanals sowie der dann notwendigen Stromstärken für die elektrische Heizung der Folie nicht möglich.

Die Abbildungen 4.21 und 4.22 geben Molenbruch- und Temperaturprofile in der Gasphase für zwei Mischungen ($\alpha = 0,3$ und $0,5$) wieder. Die Oberflächentemperatur für $\alpha = 0,3$ ist 723 K und für $\alpha = 0,5$ 800 K. Für beide Gemischzusammensetzungen ist trotz der breiten Folie zu beobachten, daß der simulierte Temperaturgradient in der Gasphase flacher ist als der gemessene. Die Übereinstimmung für die Molenbruchprofile von Wasser- und Sauerstoff ist zufriedenstellend, während der Wasseranteil in der Simulation systematisch um einen Faktor zwei höher berechnet als experimentell beobachtet wird.

Während die Ramanspektroskopie zur Messung stabiler Spezies genutzt wird, erlaubt die laserinduzierte Fluoreszenz auch die Bestimmung von OH-Radikalen als Zwischenprodukt der Wasserbildung bei der Wasserstoffoxidation. Diese desorbieren bei Temperaturen von 900 - 1200 K in meßbarem Umfang von der Oberfläche des Katalysators in die ihn umgebende Gasphase. Auf Grund des sehr reaktiven Charakters des OH-Radikals müssen diese Messungen unter Niederdruckbedingungen bei 1,3 - 13 mbar durchgeführt werden, da die Radikale sonst durch Reaktion mit anderen Gasphasenmolekülen in der unmittelbaren Nähe des Katalysators schnell verbraucht würden und so nur sehr schlecht oder garnicht meßbar wären.

Die räumliche gemessene und berechnete Verteilung der OH-Radikale oberhalb des Katalysators wird in Abb. 4.23 als Funktion der Temperatur gezeigt. Druck und Wasserstoffgehalt der Mischung bei dieser Messung sind 1,3 mbar bzw. $\alpha = 0,1$. Berechnete und gemessene Molenbrüche sind unabhängig voneinander auf den jeweiligen Wert bei 1 mm Abstand und 1300 K Oberflächentemperatur normiert. Diese Normierung wird auch bei den folgenden beiden Ab-

bildungen beibehalten. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist bei allen Oberflächentemperaturen für oberflächennahe Bereiche gut. Zum äußeren Rand des Lichtbandes hin wird die Abweichung größer, was zum einen aus der geringeren Intensität des dort zur Verfügung stehenden Fluoreszenzsignals folgt. Andererseits greift hier das gleiche Argument, das schon bei den Ramanmessungen die Abweichungen für größere Entfernungen vom

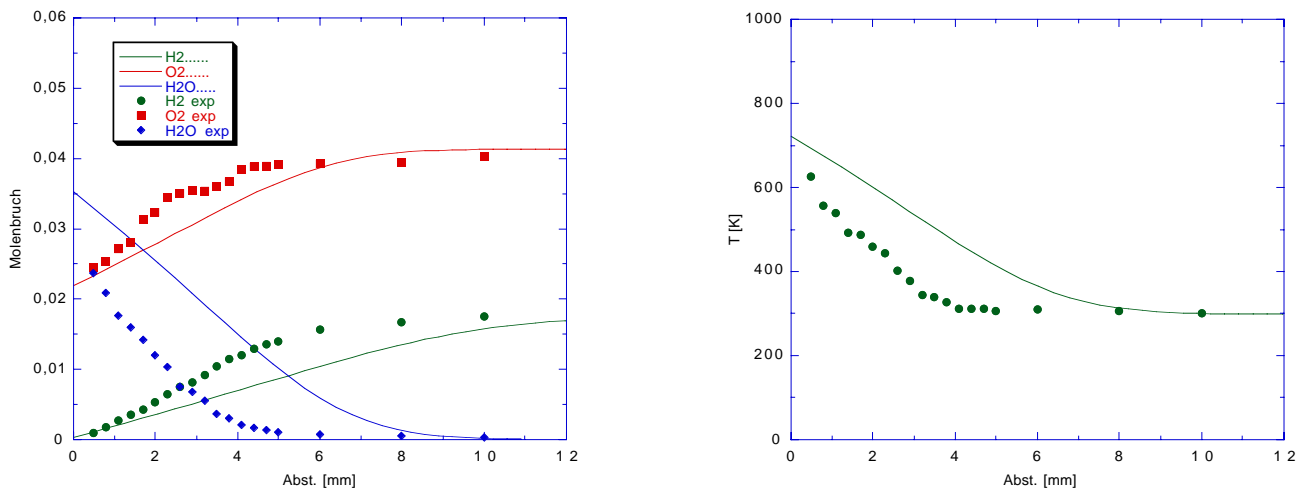


Abbildung 4.21: Gemessene und berechnete Molenbruch- und Temperaturprofile in der Gasphase nach der Zündung eines $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisches über einer Platinfolie (Oberflächentemperatur 723 K, $p = 1$ bar, $\alpha = 0,3$, $\delta = 0,06$).

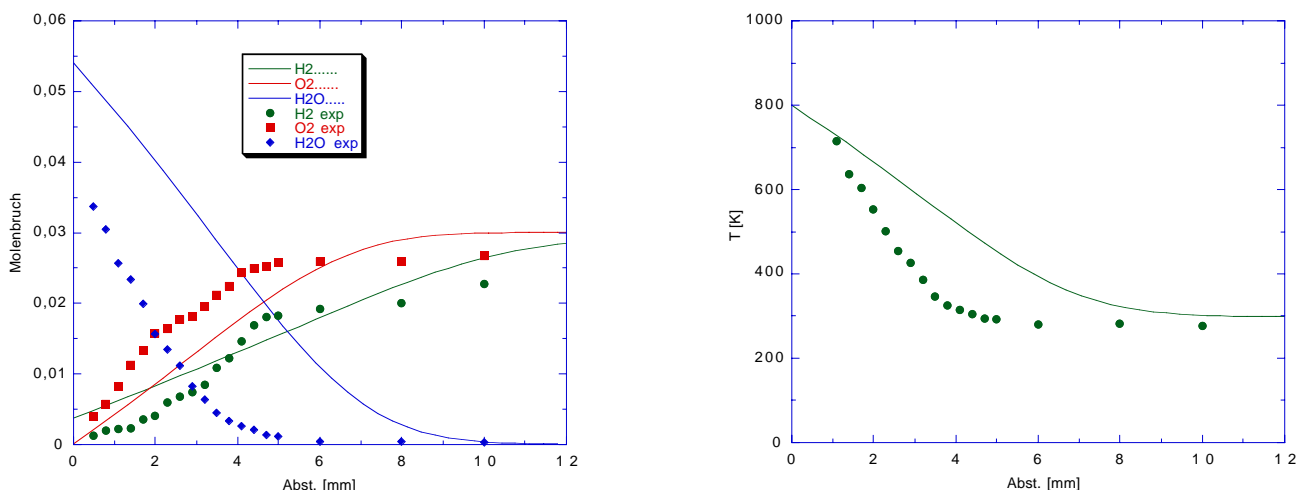


Abbildung 4.22: Gemessene und berechnete Molenbruch- und Temperaturprofile in der Gasphase nach der Zündung eines $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisches über einer Platinfolie (Oberflächentemperatur 800 K, $p = 1$ bar, $\alpha = 0,5$, $\delta = 0,06$).

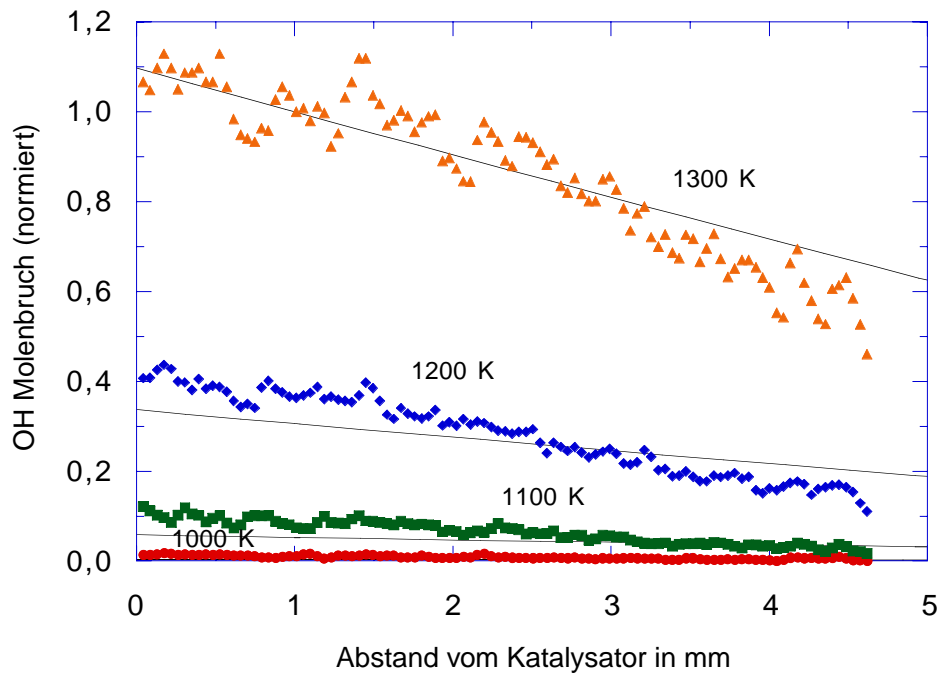


Abbildung 4.23: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Molenbruchprofile in der Gasphase als Funktion der Oberflächentemperatur nach der Zündung eines H_2/O_2 -Gemisches über einer Platinfolie ($p = 1,3$ mbar, $\alpha = 0,1$).

Katalysator erklärt: Bei der hier verwendeten Folie mit einer Breite von 3 mm ist der Einfluß von Randeffecten auf die Messung mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche nicht vernachlässigbar, womit die Gültigkeit der Grenzschichtgleichungen hier beschränkt wird.

Abbildung 4.24 gibt die Abhängigkeit gemessener und gerechneter OH-Molenbruchprofile vom Gesamtdruck wieder. Die Oberflächentemperatur ist in allen Fällen 1300 K, der Wasserstoffanteil in der Gasphase 10 %. Während für einen Druck von 2,6 mbar – mit der gerade gemachten Einschränkung für oberflächenferne Bereiche – eine gute Übereinstimmung für einen großen Teil des Meßbereichs sichtbar ist, wird die Abweichung bei 0,26 mbar schon im oberflächennahen Bereich deutlich. Hier wird der Gültigkeitsbereich der Navier-Stokes-Gleichungen verlassen, da die mittlere freie Weglänge die Größenordnung von Millimetern erreicht und damit die Gasphase nicht mehr als kontinuierlich angesehen werden darf. Schließlich wird in Abb. 4.25 noch die Gasphasenzusammensetzung als Parameter betrachtet. Oberflächentemperatur und Druck werden hierbei konstant bei 1300 K bzw. 1,3 mbar belassen. Hier ergibt sich für alle betrachteten Werte von α eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, daß der vorgestellte detaillierte Mechanismus für die Oberflächenreaktionen der Wasserstoffoxidation an Platin in der Lage ist, über einen weiten Parameterbereich die gegebenen experimentellen Daten verlässlich zu reproduzieren. Für die weiter unter folgendende Simulation der Oxidation von Methan an Platin wird er unverändert als Teilmechanismus verwendet.

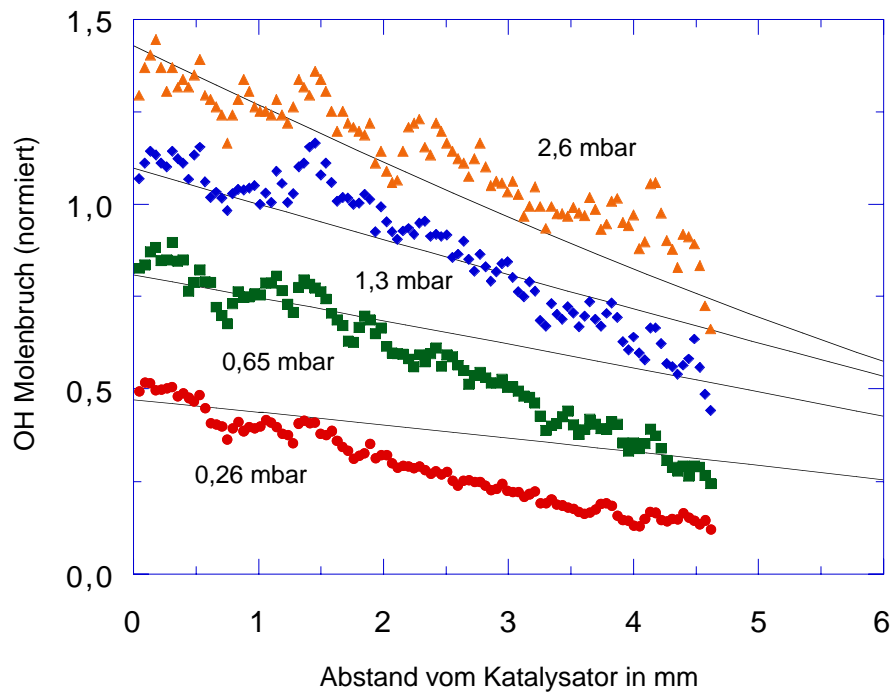


Abbildung 4.24: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Molenbruchprofile in der Gasphase als Funktion des Drucks nach der Zündung eines H_2/O_2 -Gemisches über einer Platinfolie ($T = 1300 \text{ K}$, $\alpha = 0,1$).

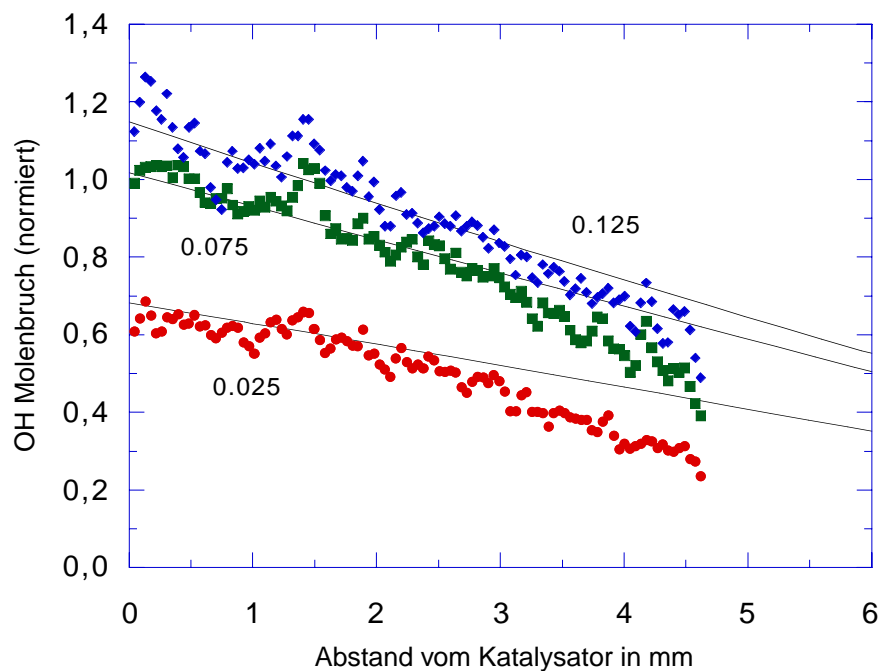


Abbildung 4.25: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Molenbruchprofile in der Gasphase als Funktion des Wasserstoffgehalts nach der Zündung eines H_2/O_2 -Gemisches über einer Platinfolie ($p = 1,3 \text{ mbar}$, $T = 1300 \text{ K}$).

4.4.3 Oxidation an Palladium

Ergänzend zu den experimentellen und rechnerischen Ergebnissen zur Oxidation von Wasserstoff auf Platin sollen hier auch solche für Palladium vorgestellt und diskutiert werden. δ ist in allen Fällen wiederum 0,059, d. h. der gemeinsame Volumenanteil von Wasserstoff und Sauerstoff ist 5,9 % verdünnt mit 94,1 % Stickstoff im Frischgas. Aus Abb. 4.26 ist ersichtlich, daß

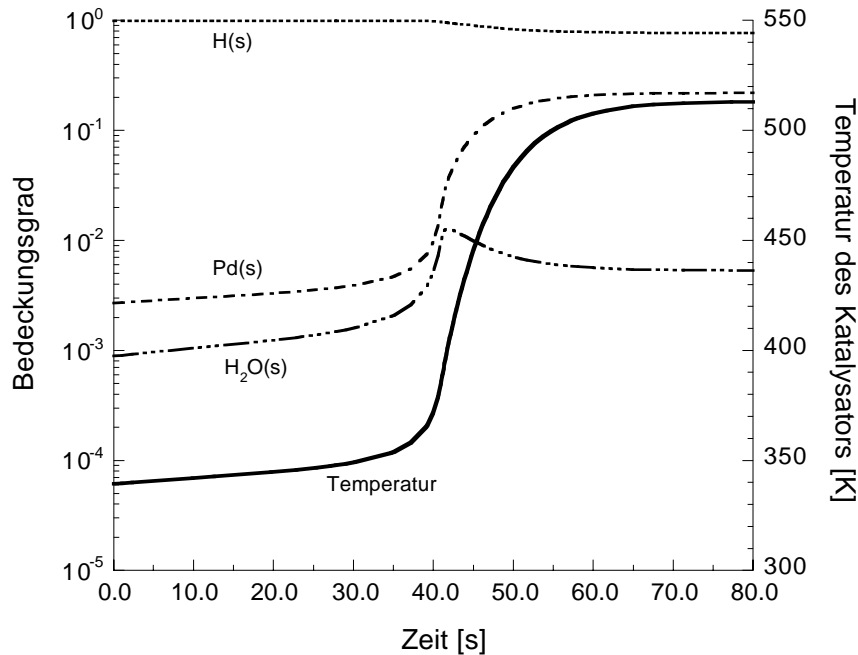


Abbildung 4.26: Simulation des Bedeckungsgrades und der Katalysator-temperatur während der katalytischen Zündung eines $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisches auf einer Palladiumfolie ($\alpha = 0,50$, $\delta = 0,059$) [36].

die Zündtemperatur für die Wasserstoffoxidation auf Palladium wenige Kelvin niedriger ist als auf Platin (siehe auch Abb. 4.12). Diese Absenkung der Zündtemperatur wird durch eine im Vergleich zu Platin leichte Verschiebung des Verhältnisses der Haftwahrscheinlichkeiten von H_2 und O_2 zugunsten von O_2 hervorgerufen. Nach der Zündung ist für $\alpha = 0,5$ im Palladiumfall die Oberfläche stärker mit Wasserstoff bedeckt als bei Platin, wofür der größere Haftkoeffizient für H_2 auf Palladium verantwortlich ist. Der Anteil freier Oberflächenplätze Pd(s), der während der Zündung von 1 auf fast 20 % steigt, reicht zur Aufrechterhaltung des Oxidationsprozesses aus. Der Temperaturanstieg auf ca. 510 K während der Zündung ist dem für Platin vergleichbar, was daraus folgt, daß die globale Reaktionsgeschwindigkeit nach der Zündung durch den Gasphasentransport bestimmt wird und die unterschiedlichen Bedeckungsgrade keine Auswirkungen zeigen.

In Abb. 4.27 werden die experimentell als Funktion der Frischgaszusammensetzung ermittelten Zündtemperaturen berechneten Werten gegenübergestellt. Für gleiche α weist Palladium durchweg geringfügig niedrigere Zündtemperaturen als Platin auf (siehe Abb. 4.18), wobei dieser Unterschied zur unteren Zündgrenze hin anwächst. Wie schon für Platin zeigt die Wasserstoffoxidation auf Palladium für $\alpha \leq 0,32$ ein bistabiles Verhalten. Geht die Simulation für solche

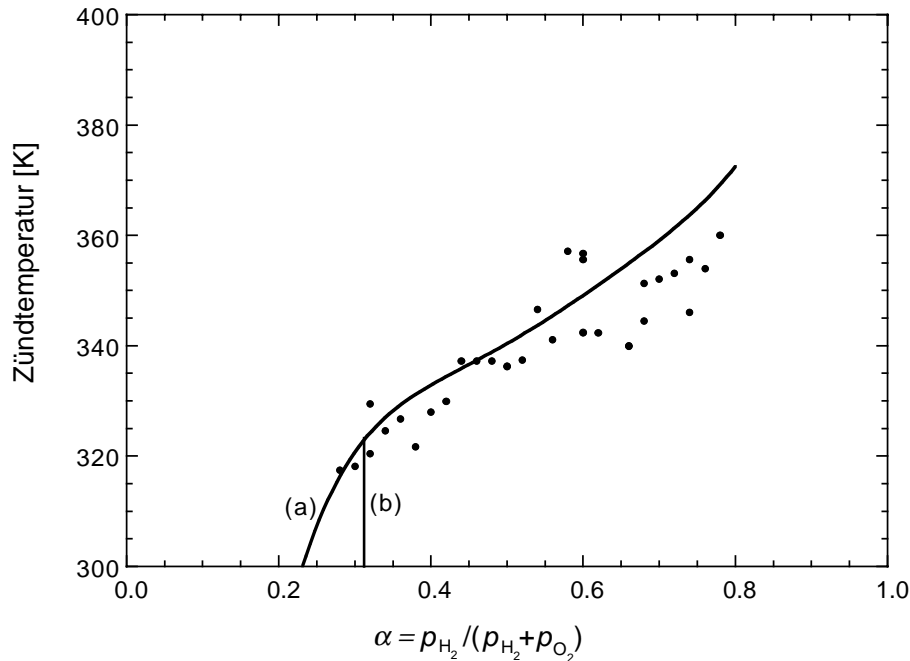


Abbildung 4.27: Gemessene und berechnete Zündtemperatur als Funktion der Gemischzusammensetzung für die Wasserstoffoxidation auf Palladium ($\delta = 0,059$) (die Kurven a und b werden im Text erläutert) [189].

α -Werte von einer wasserstoffbedeckten Oberfläche aus, so kann auch ohne zusätzliche elektrische Heizung eine Zündung für Werte von $\alpha \leq 0,23$ beobachtet werden (Zweig a in Abb. 4.27). Die geringe, schon bei Raumtemperatur zu beobachtende Desorption von Wasserstoff erlaubt auch beim Palladium die Adsorption von Sauerstoff und damit den Start der Reaktionen an der Oberfläche. Der im Vergleich zum Wasserstoff kleinere Haftkoeffizient des Sauerstoff wird bei kleinen α durch den hohen Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase kompensiert. Oberhalb von $\alpha = 0,23$ reicht diese Kompensation alleine aber nicht mehr aus. Zur heterogenen Zündung ist dann die elektrische Heizung der Palladiumfolie notwendig.

Verglichen mit den Haftkoeffizienten von Wasserstoff und Sauerstoff auf Platin ($S(\Theta)_{\text{Pt}}^{\text{H}_2} = 0,046\Theta_{\text{Pt}}$ bzw. $S(\Theta)_{\text{Pt}}^{\text{O}_2} = 0,07\frac{300\text{ K}}{T}\Theta_{\text{Pt}}^2$) sind die entsprechenden Werte für Palladium um fast eine Größenordnung höher ($S(\Theta)_{\text{Pd}}^{\text{H}_2} = 0,7\Theta_{\text{Pd}}^2$ bzw. $S(\Theta)_{\text{Pd}}^{\text{O}_2} = 0,4\Theta_{\text{Pd}}^2$). Dieser Unterschied bewirkt die Ausweitung des Bereiches, in dem Zündung ohne Fremdheizung zu beobachten ist, von $\alpha = 0,12$ bei Platin hin zu $\alpha = 0,23$ bei Palladium.

Die sofortige heterogene Zündung einer anfänglich sauerstoffbedeckten Palladium-Oberfläche (Zweig b in Abb. 4.27) ist, wie schon bei Platin, bis zu $\alpha = 0,32$ feststellbar. Dieses folgt auch hier aus dem höheren Haftkoeffizienten von Wasserstoff und seiner viel höheren Beweglichkeit auf der Oberfläche verglichen mit Sauerstoff. Beides erlaubt dem Wasserstoff auch auf einer fast vollständig mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche Adsorptionsplätze zu finden und die Zündung zu initiieren. Oberhalb von $\alpha = 0,32$ sind sowohl Platin als auch Palladium wasserstoffbedeckt und es bedarf elektrischer Heizung zur Zündung.

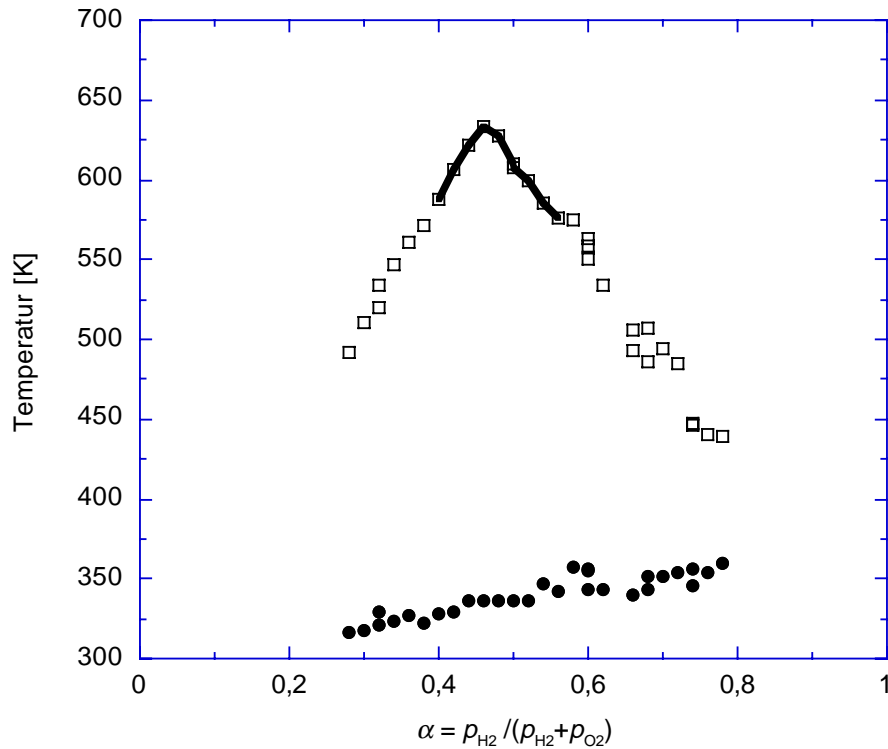


Abbildung 4.28: Zünd- (Kreise) und Zündendtemperatur (Rechtecke) als Funktion der Gemischzusammensetzung für die Wasserstoffoxidation auf Palladium ($\delta = 0,059$). Die durchgezogene Linie markiert den Gemischbereich, für den autothermes Verhalten beobachtet wird [174].

Wie schon für Platin wird auch für Palladium (Abb. 4.28) die maximale Wärmefreisetzung an der Oberfläche – und damit der größte Temperatursprung bei der Zündung – nicht für eine stöchiometrische Frischgaszusammensetzung ($\alpha = 0,67$), sondern für eine fast equimolare Mischung mit $\alpha = 0,46$ beobachtet. Die Begründung ist auch hier wieder die deutlich höhere Diffusivität des Wasserstoffs verglichen mit Sauerstoff, die zu der erwarteten oberflächennahen Stöchiometrie von $\alpha = 0,67$ führt.

4.5 Das Kohlenmonoxid-Sauerstoff-System

Die Oxidation von CO auf Edelmetallkatalysatoren ist eines der bestuntersuchten heterogenen Reaktionssysteme und kann als Prototyp des Langmuir-Hinshelwood-Pfades (siehe Abb. 3.2) betrachtet werden [1]. Die Bedeutung des CO als unerwünschtem Produkt unvollständiger Verbrennung und die Notwendigkeit seiner oxidativen Entfernung z. B. durch Dreiwegekatalysatoren in Kraftfahrzeugen zeigt auch die technische Bedeutung eines detaillierten Verständnisses der an der Edelmetalloberfläche ablaufenden Reaktionen.

Neben diesem technischen Aspekt ist dieses System auch von prinzipiellem wissenschaftlichen Interesse, da unter bestimmten Bedingungen das Auftreten von zeitlich-räumlicher Strukturbildung und oszillierenden Reaktionsgeschwindigkeiten [63, 166–170] beobachtet wird. Für einen Überblick über die aktuelle Literatur und analytische Arbeiten zu diesem Thema sei auf [171] verwiesen.

Aus dem großen Interesse an der Oxidation des Kohlenmonoxids resultieren, verglichen mit vielen anderen Oberflächenreaktionen, sehr gut bekannte kinetische und thermodynamische Daten. Diese sind aber, wie für viele heterogene Reaktionen, unter Hochvakuumbedingungen an Einkristallen gewonnen worden. In diesem Abschnitt werden die in Abschnitt 3.7.2 zusammengestellten Daten genutzt, um eine Reihe von Experimenten an polykristallinen Folien, die bei Drücken zwischen 1 mbar und 1 bar durchgeführt wurden, zu simulieren und damit sowohl die Druck- als auch die Materiallücke zu überbrücken.

Da die herkömmlichen Methoden der Oberflächenanalytik nicht unter den technisch relevanten Druckbedingungen eingesetzt werden können, wird am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg die nichtlinear-optische Methode der Summenfrequenzerzeugung (Sum-Frequency Generation, SFG) zum bindungsplatzspezifischen Nachweis von adsorbierten Spezies eingesetzt. Diese Methode wird im Ultrahochvakuum gegen eine klassische Oberflächenmethode, die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), kalibriert. Die Summenfrequenzerzeugung erlaubt die Beobachtung der CO-Oxidation auf Platin-Einkristallen wie auch polykristallinen Platinfolien bei Atmosphärendruck, wobei auch der Nachweis von über ihre Molekülschwingungen unterscheidbaren CO-Oberflächenspezies, die sich auf verschiedenen Bindungsplätzen (Terrassen, Stufen und Kanten) befinden, möglich ist.

Die Reaktions- und Transportvorgänge in der Gasphase werden, wie schon im vorherigen Abschnitt über die katalytische Verbrennung von Wasserstoff, durch die Navier-Stokes Gleichungen modelliert. Die gewählte experimentelle Anordnung sowohl für die Untersuchungen mit der polykristallinen Folie als auch dem Platin(111)-Einkristall basiert auf einer Staupunktströmung, so daß für die Modellierung der Gasphase ein räumlich eindimensionaler Ansatz hinreichend ist. Für alle Experimente und Rechnungen, über die in diesem Abschnitt berichtet wird, beträgt die Gasgeschwindigkeit 1,6 m/s in einem Abstand von 4 cm von der Oberfläche. Die Modellierung der Zünd- und Verlöschexperimente basiert wiederum auf dem Mean-Field-Ansatz für die Oberflächenreaktionen. Für die Simulation räumlich aufgelöster Prozesse auf der Oberfläche mit einem Monte-Carlo-Verfahren wird auf die Beschreibung und Ergebnisse in Kapitel 5 verwiesen.

Experimentell wird mittels SFG an einem Platin-Modellkatalysator adsorbiertes Kohlenmonoxid in einem weiten Druck- und Temperaturbereich ($p = 10^{-10} - 10^3$ mbar und $T = 90 - 800$ K)

nachgewiesen. Hierbei werden sowohl das CO-Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht als auch die katalytische CO-Oxidation untersucht. Die gewonnenen Datensätze erlauben eine eingehende Validierung der Simulation. Insbesondere wird das Verhalten der CO-Oxidation auf einer defektreichen Platin(111)-Oberfläche untersucht. Dabei zeigt sich, daß Simulationen, welche auf dem in der Literatur etablierten Mechanismus für eine ideale Platin(111)-Oberfläche beruhen, lediglich Teilaspekte der experimentellen Daten wiedergeben können. Erst der Einschluß strukturabhängiger kinetischer Daten erlaubt die Reproduktion der experimentellen Befunde.

Details des experimentellen Aufbaus für die SFG-Messungen werden in [16, 172, 173] beschrieben. Hier soll nur kurz das Prinzip des Verfahrens erläutert werden. Die Summenfrequenzerzeugung ist ein nichtlinear optischer Prozeß zweiter Ordnung, bei dem das Licht eines abstimmbaren Infrarotlasers (ω_{IR} in Abb. 4.29) mit dem eines im Sichtbaren strahlenden Festfrequenzlasers (ω_{vis}) an einer Grenzfläche überlagert wird. In Medien ohne Zentralsymmetrie (und solche sind Grenzflächen zwischen Festkörper und Gasphase) entsteht hieraus ein gerichtetes kohärentes und monochromatisches Summenfrequenzsignal, dessen Intensität u. a. von der Bedeckung dieser Grenzschicht mit einem Adsorbat abhängt. Bei geeigneter Kalibrierung des Signals – z. B. über die oben genannte thermische Desorptionsspektroskopie – können molekulspezifische Aussagen über die zeitliche Entwicklung von Bedeckungsgraden als Funktion von Druck und Oberflächentemperatur gemacht werden. Hierbei ist die Signalstärke linear von der Bedeckung abhängig.

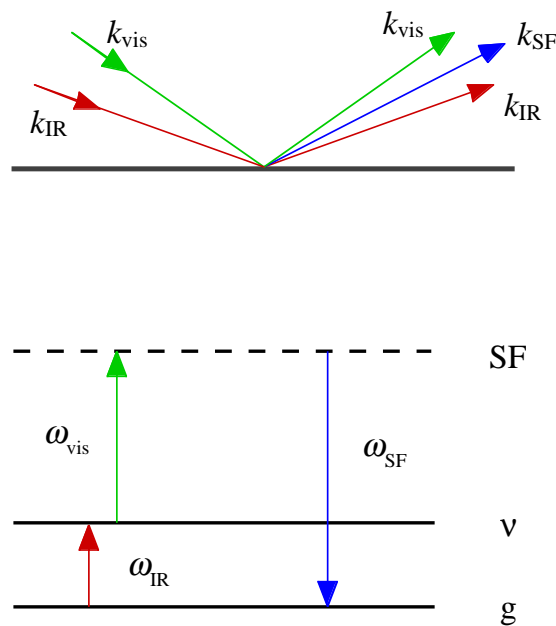


Abbildung 4.29: Prinzip der Summenfrequenzgenerierung.

Durch intensive Reinigung der Platinfolie wird eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sichergestellt. Die Folien werden in mehreren Zyklen mit einem hochenergetischen Argon-Ionenstrahl gesputtert und anschließend bei 1000 K einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Nach dem letzten Sputtern wird die Probe nochmals auf 750 K geheizt, abgekühlt und eingesetzt. Weitere Details zu dieser Prozedur finden sich in [16, 173].

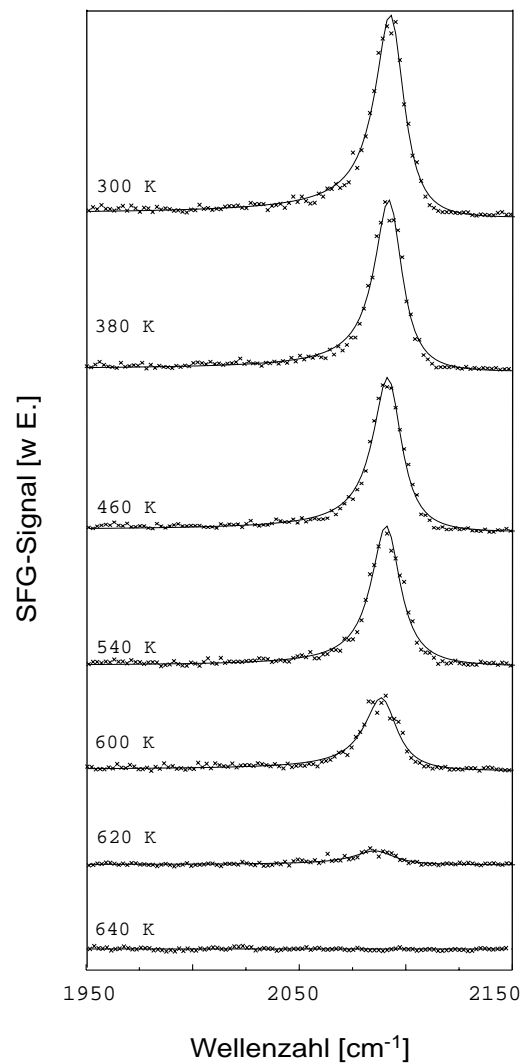


Abbildung 4.30: Temperaturabhängigkeit des SFG-Signals auf einer polykristallinen Platinfolie; $p_{\text{CO}} = 1$ mbar [173].

Abbildung 4.30 zeigt die Ergebnisse eines SFG-Experiments für das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht von CO ($p_{\text{CO}} = 1$ mbar) auf einer polykristallinen Platinfolie mit der Oberflächentemperatur als Parameter. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Signalstärke, bis schließlich bei 700 K kein CO mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann. Gleichzeitig verschiebt sich das Signalmaximum zu kleineren Wellenzahlen [173]. Diese Verschiebung wird auch für höhere CO-Drücke beobachtet. Abbildung 4.31 stellt die Ergebnisse für Messungen mit einem CO-Druck in der Gasphase von 1 und 10 mbar gegenüber. Mit zunehmendem Druck – und damit einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Desorption und Adsorption zugunsten der Adsorption – steigt die Temperatur, bis zu der noch CO auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann, an. Das Absinken der Wellenzahl mit steigender Oberflächentemperatur wird hiervon nicht beeinflusst.

Ein erster Versuch, die zeitliche Entwicklung des Bedeckungsgrades für dieses Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht unter Verwendung des Reaktionsmechanismus aus Abschnitt 3.7.2 zu

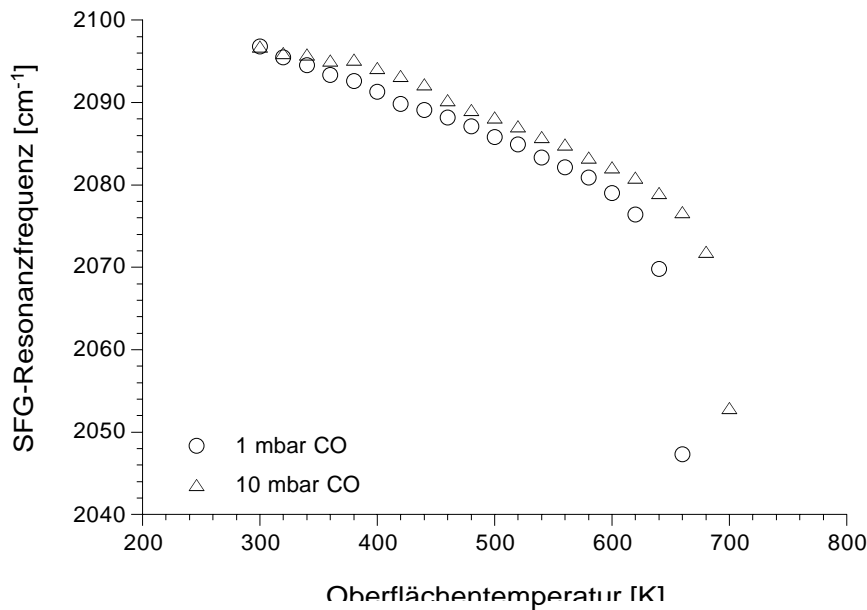


Abbildung 4.31: Temperatur- und Druckabhängigkeit des SFG-Signalmaximums auf einer polykristallinen Platinfolie.

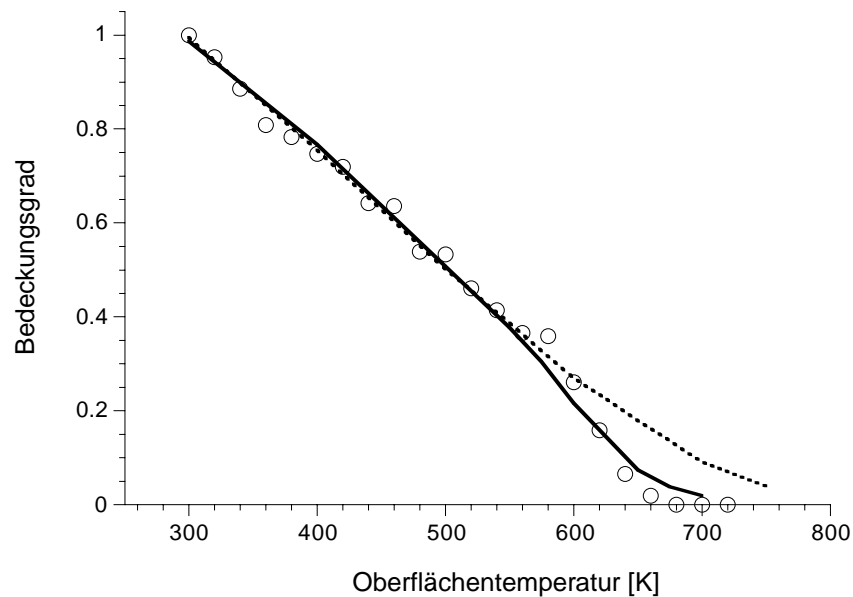


Abbildung 4.32: Experimentelle (Symbole) und berechnete temperaturabhängige Bedeckungsgrade (durchgezogene Linie: zwei Oberflächenplatzarten; gepunktete Linie: eine Oberflächenplatzart) zum Adsorption-Desorptionsgleichgewicht von CO.

simulieren, ergibt die unterbrochene Linie in Abb. 4.32. Während für Temperaturen zwischen 300 und 560 K eine sehr gute Übereinstimmung erzielt wird, prognostiziert das Modell für höhere Temperaturen eine deutlich höhere CO-Bedeckung, als experimentell beobachtet werden kann. Zur Interpretation dieses Ergebnisses wie auch der Beobachtungen aus Abb. 4.30 bzw. 4.31 muß der Oberflächenmechanismus verfeinert werden. Abbildung 4.33 bietet eine solche Ver-

feinerung und Erklärung an. Der Mean-Field-Ansatz mit seinen kinetischen Daten verwendet für die Desorption des CO eine einzige Aktivierungsenergie, die lediglich vom Bedeckungsgrad beeinflusst wird. Die Platinfole weist aber sehr viele Defektstellen auf. D. h. daß neben den der Pt(111)-Fläche entsprechenden Terrassenplätzen sich auf ihr auch eine größere Zahl von Stufen-, Ecken- und Inselplätzen findet. Ein CO-bedecktes Platinatom hat in Abhängigkeit von seiner Lage auf der Oberfläche eine unterschiedliche Koordinationszahl. Die Zahl der unmittelbar benachbarten Platinatome sinkt von neun für Terrassenatome bis hin zu nur noch fünf im Falle von Inselatomen. Die unterschiedlichen Umgebungen bewirken eine Änderung der Bindungsverhältnisse zwischen dem CO-Molekül und seinem Platinatom wie auch der CO-Bindung selber. Ein Maß für die Stärke der CO-Bindung ist die Wellenzahl der SFG-Resonanz. Auf den Terrassenplätzen ist die CO-Pt-Bindung weniger stark als auf den Inselplätzen mit einem graduellen Anstieg für Kanten- und Eckenplätze. Komplementär hierzu ist die Abnahme der Stärke der CO-Molekülbindung von Terrassen- hin zu Inselplätzen, was an der Abnahme der Wellenzahl der SFG-Resonanz erkennbar ist.

Die experimentellen Daten aus Abb. 4.30 und 4.31 können dahingehend gedeutet werden, daß mit zunehmender Temperatur zuerst die schwächer gebundenen CO-Moleküle von den Terrassenplätzen desorbieren. Da solche Adsorptionsplätze in der Überzahl sind (Teilrekonstruktion der polykristallinen Folie zur Pt(111)-Fläche), sinkt das beobachtbare Resonanzmaximum des SFG-Signals zuerst nur langsam ab. Bei Temperaturen oberhalb von 560 - 600 K sind die Terrassenplätze weitgehend adsorbatfrei und das gemessene Resonanzsignal fällt schnell auf den Wert der Inseladsorbate. Oberhalb dieser Temperatur desorbieren auch die auf den Inselplätzen fester gebundenen CO-Moleküle, bis schließlich bei 660 bzw. 700 K das Signal ganz verschwindet.

Die Simulation dieser experimentellen Einsicht bedarf einer Modifikation des Reaktionsmechanismus. Es werden zwei verschiedene Arten Platinatome in den detaillierten Mechanismus ein-

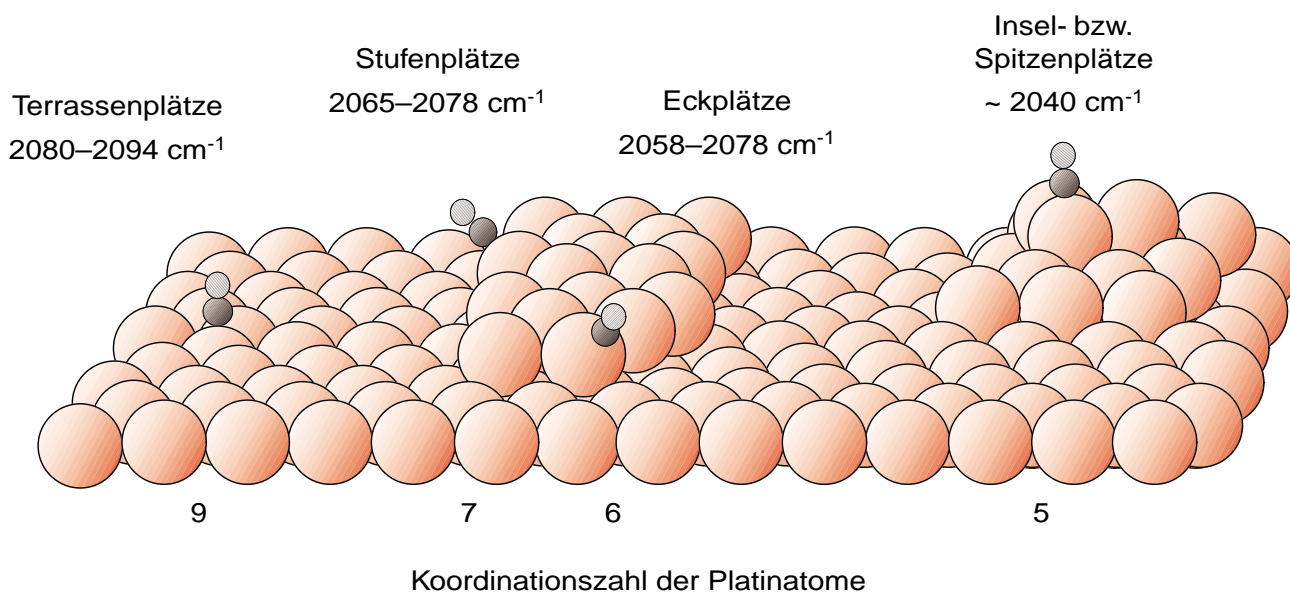


Abbildung 4.33: Wellenzahlen des SFG-Signalmaximums von CO auf Platin für verschiedene Adsorptionsplätze.

geführt, die durch unterschiedliche Aktivierungsenergien für die Desorption des CO von ihnen gekennzeichnet sind. Auf den Terrassenplätzen, die 80 % der Platinatome ausmachen sollen, besitzt die CO-Desorption eine bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie von 50 - 115 kJ/mol, während diese auf den restlichen 20 % der Platinatome bedeckungsunabhängig 130 kJ/mol beträgt. Der Frequenzfaktor ist für beide Fälle 10^{14} . Weitere Änderungen am Mechanismus werden nicht vorgenommen. Die durchgezogene Linie in Abb. 4.32 gibt das Ergebnis der Simulation unter Verwendung dieses Mechanismus wieder. Mit diesem modifizierten Mechanismus können die experimentellen Daten über den gesamten Temperaturbereich sehr gut reproduziert werden, wobei die Wahl des Verhältnisses von Terrassen- zu Inselplätzen hierbei der entscheidende Faktor ist.

Mit einer Mischung aus 2 mbar CO und 4 mbar O₂ verdünnt mit 14 mbar N₂ wird in diesem System auch die CO-Oxidation untersucht. Die gerade vorgestellten kinetischen Daten des Mechanismus werden hierfür beibehalten. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.34 zu sehen. Es kann wiederum eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt werden. Experimentell ist hier nur eine geringfügige Abnahme der SFG-Resonanzfrequenz mit steigender Temperatur zu beobachten. Dieses ist mit der höheren Reaktivität der CO-Moleküle auf den Kanten-, Eck- und Inselplätzen erklärbar. Hierdurch reagieren diese zuerst mit Sauerstoff zu CO₂ und desorbieren. Das SFG-Signal bleibt somit über fast den gesamten Temperaturbereich durch die große Zahl der Terrassenplätze bestimmt. Da die schwerer desorbierenden Insel-CO-Moleküle im reaktiven Fall schon frühzeitig durch Oxidation von der Oberfläche erfernt werden, ist hier bereits bei 620 K keine Oberflächenbedeckung mehr detektierbar.

Für die gleiche Mischung wird auch der Massenstrom des desorbierenden CO₂ im Experiment

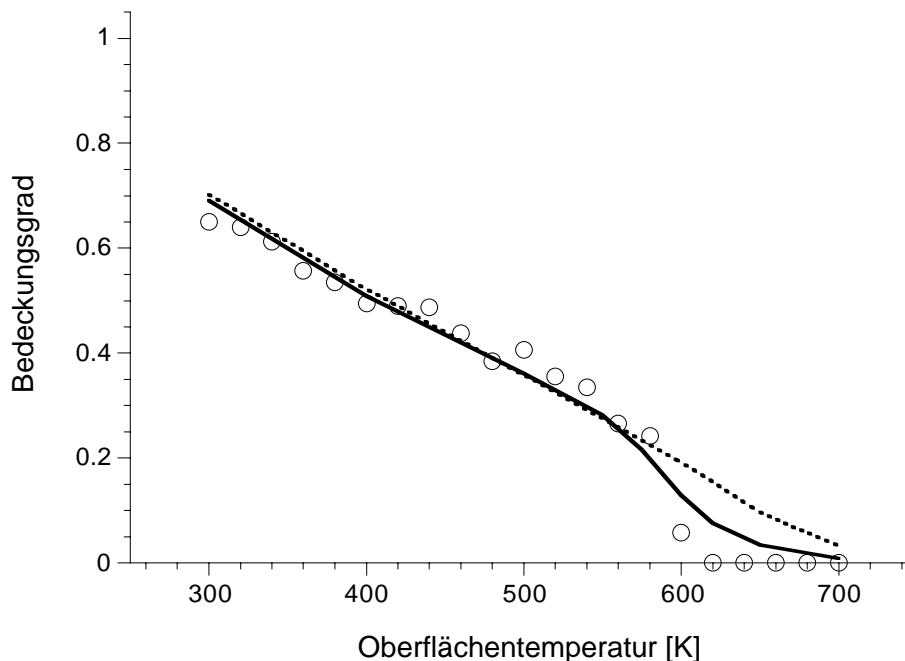


Abbildung 4.34: Experimentelle (Symbole) und berechnete temperaturabhängige Bedeckungsgrade (durchgezogene Linie: zwei Oberflächenplatzarten; unterbrochene Linie: eine Oberflächenplatzart) zur CO-Oxidation.

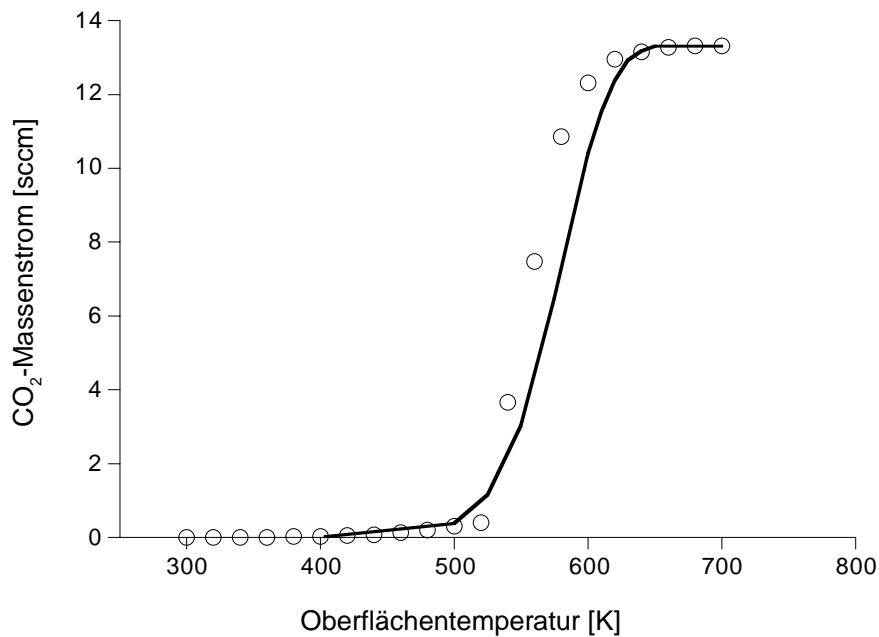


Abbildung 4.35: Experimenteller (Symbole) und berechneter CO_2 -Massenstrom von der Oberfläche bei der CO-Oxidation.

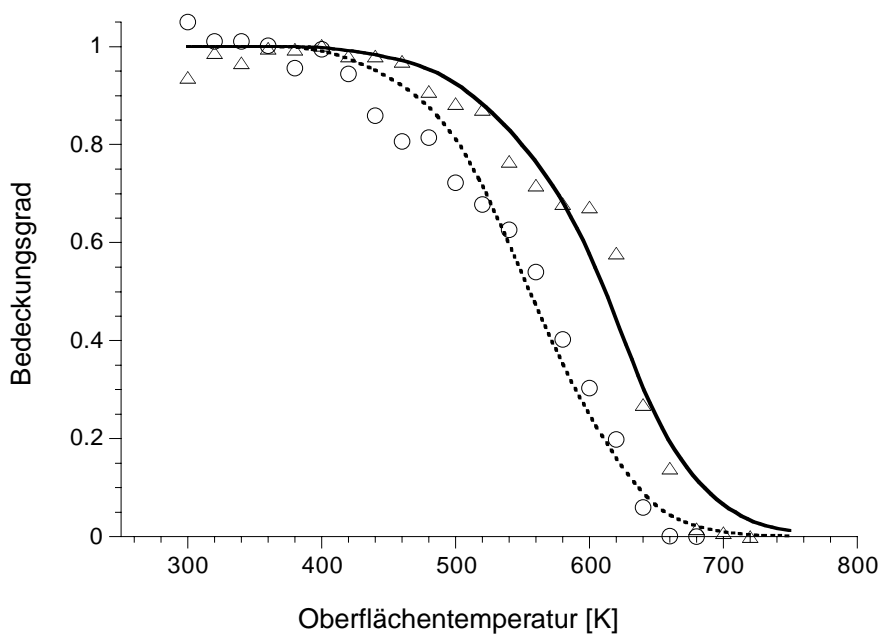


Abbildung 4.36: Experimentelle (\circ : 1 mbar, \triangle : 10 mbar CO) und berechnete temperaturabhängige Bedeckungsgrade (durchgezogene Linie: 10 mbar, gepunktete Linie: 1 mbar CO) zum Adsorption-Desorptionsgleichgewicht von CO.

bestimmt und mit numerischen Ergebnissen verglichen (siehe Abb. 4.35). Der experimentelle Anstieg dieser Größe erfolgt bei einer um ca. 20 K niedrigeren Oberflächentemperatur, aber insgesamt gesehen ergibt sich auch hier eine befriedigende Übereinstimmung.

Das Verhältnis von Terrassen- zu Inselplätzen ist bereits oben als wichtiger Parameter für die erfolgreiche Simulation erwähnt worden. Beim Vergleich der Simulationsergebnisse für das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht bei 1 und 10 mbar erweist sich das 80/20-Verhältnis als nicht geeignet, beide experimentellen Kurven gleich gut zu reproduzieren. Erst ein Verhältnis von 62 zu 38 % und eine Verschiebung des Bereichs der Aktivierungsenergie für die CO-Desorption von 50 - 115 auf 60 - 120 kJ/mol führt zu einer befriedigenden Übereinstimmung für beide Gasphasendrucke (siehe Abb. 4.36). Dieses Anpassen zweier Parameter stellt eine unbefriedigende Situation dar, die aber erst gelöst werden kann, wenn experimentelle Informationen über die realen Zahlenverhältnisse von Terrassen- zu Inselplätzen verfügbar werden.

4.6 Das Methan-Sauerstoff-System

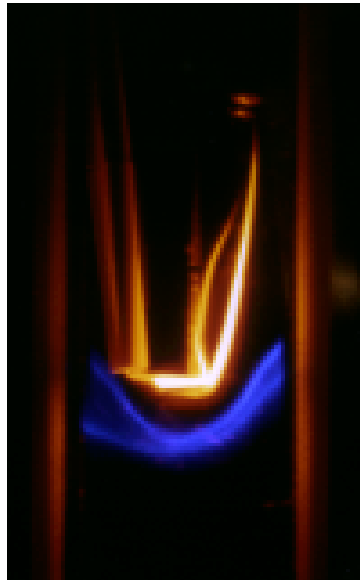


Abbildung 4.37: Katalytisch stabilisierte Methan-Luft-Flamme über einer Platinfolie [174].

Unter dem Gesichtspunkt der technischen Anwendung ist Methan als Hauptbestandteil von Erdgas der wichtigste Brennstoff für die katalytische Verbrennung. Auf Grund seines C/H-Verhältnisses besitzt Methan im Hinblick auf die Kohlendioxidfreisetzung verglichen mit Erdöl oder Kohle deutliche Vorteile; die Verbrennung in einer freien Flamme kann aber immer noch eine erhebliche Menge an Stickoxiden freisetzen. Die Bildung von NO erfolgt beim Methan überwiegend über den thermischen Pfad, d. h. während der Verbrennung gebildete O-Atome brechen die sehr stabile Dreifachbindung der Stickstoffmoleküle auf (Zeldovich-Mechanismus). Diese Reaktion läuft in nennenswertem Maße erst bei Temperaturen oberhalb von 1700 - 1800 K ab. Die katalytische Verbrennung von Methan erlaubt die deutliche Absenkung der Temperatur um mehrere hundert Grad, so daß der thermische Bildungsmechanismus des NO keine Rolle mehr spielt. Das Einbringen katalytisch aktiver Stoffe (z. B. in Form platinbeschichteter Drahtnetze) in Gasbrenner findet technisch bereits Anwendung. In diesen Brennern wird keine freie

Flamme mehr ausgebildet, sondern der Gasumsatz läuft an bzw. in unmittelbarer Nähe der katalytisch aktiven Oberfläche ab. Ein erheblicher Teil der Reaktionswärme wird als Strahlung vom Katalysator an die Umgebung abgegeben.

Als Beispiel für die Möglichkeit der Kombination heterogener und homogener Verbrennung zeigt Abbildung 4.37 eine in Strömungsrichtung vor der Platinfolie stabilisierte Methan-Luft-Flamme. Diese Flamme ist heterogen durch Zufuhr elektrischer Energie zur Folie gezündet worden. Im Anschluß daran führte die weitere Erhöhung der Stromstärke zur homogenen Zündung. Die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases mit einer leicht unterstöchiometrischen ($\Theta = 0,45$) Methan-Luft-Flamme liegt bei 10,89 cm/s. Im homogen gezündeten Zustand wird der gesamte Brennstoff in der Flamme umgesetzt. Die Platinfolie und ihre Aufhängung leuchten gelb-rot, während die Flamme selber blau ist. Zu beiden Seiten sind die begrenzenden Glasscheiben durch rötliche Lichtreflexe erkennbar.

Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse experimenteller und numerischer Arbeiten beziehen sich wiederum auf den in Abb. 4.1 vorgestellten experimentellen Aufbau. Es werden Ergebnisse sowohl für stickstoffverdünnte Methan-Sauerstoff-Mischungen als auch für Methan-Luft-Mischungen vorgestellt. Im Falle der Methan-Luft-Mischungen wird neben der heterogenen Zündung und Verbrennung auch die anschließende homogene Zündung untersucht. Alle Experimente und Rechnungen werden für atmosphärischen Druck und eine Frischgasgeschwindigkeit von 8 cm/s durchgeführt.

4.6.1 Stickstoffverdünnte Methan-Sauerstoff-Mischungen

Abbildung 4.38 zeigt Simulationsergebnisse zum Zünd- und Verlöschverhalten einer durch Stickstoff verdünnten Methan-Sauerstoff-Mischung ($\alpha = 0,5$, $\delta = 0,059$) an Platin. Verglichen mit der entsprechenden Kurve für die Oxidation von Wasserstoff (Abb. 4.11) ist hier eine deutlich größere Differenz zwischen den Temperaturen für Zündung und Verlöschern erkennbar. Die Oberflächentemperatur kann durch Reduktion des Heizstroms nach der Zündung um ca 300 K abgesenkt werden, bevor die heterogenen Reaktionen zum Erliegen kommen.

Die zeitaufgelöste Entwicklung der Oberflächenbedeckung für diesen Zündprozeß ist in Abb. 4.39 zu sehen. Im Gegensatz zu den entsprechenden Zündexperimenten für Wasserstoff und CO – dort ist die Oberfläche vor den Zündung mit dem Brennstoff bedeckt – ist für die Methanoxidation eine Bedeckung durch Sauerstoff festzustellen. Erst bei Erreichen der Zündtemperatur stehen genügend freie Oberflächenplätze zur Adsorption des Methans zur Verfügung. Nach seiner Adsorption verliert ein Methanmolekül durch eine Abfolge schneller Abspaltungen seine Wasserstoffatome. Der resultierende Kohlenstoff wird in zwei weiteren Schritten über das Zwischenprodukt CO zum umgehend desorbierenden Produkt CO₂ oxidiert. Nach der Zündung bildet CO mit ca. 80 % den dominierenden Teil der Oberflächenbedeckung. Bei einer auf die Zündung folgenden Reduktion der elektrischen Heizung der Platinfolie bleibt die Oberfläche so lange reaktiv und damit in der Lage, Methan zu CO₂ zu oxidieren, bis sie durch eine vollständige Bedeckung mit CO vergiftet wird.

Die Sensitivitätsanalyse bezüglich der Zahl freier Oberflächenplätze unmittelbar vor der katalytischen Zündung identifiziert die kontrollierenden Reaktionen (siehe Abb. 4.40). Das

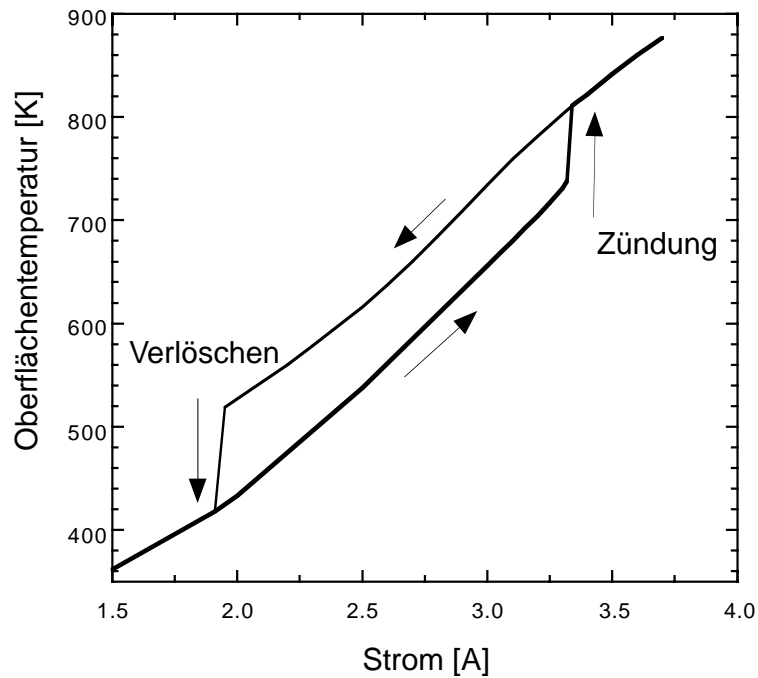


Abbildung 4.38: Berechnete Zünd- und Verlöschkurve für die Oxidation von Methan auf Platin ($\alpha = 0,5$, $\delta = 0,059$).

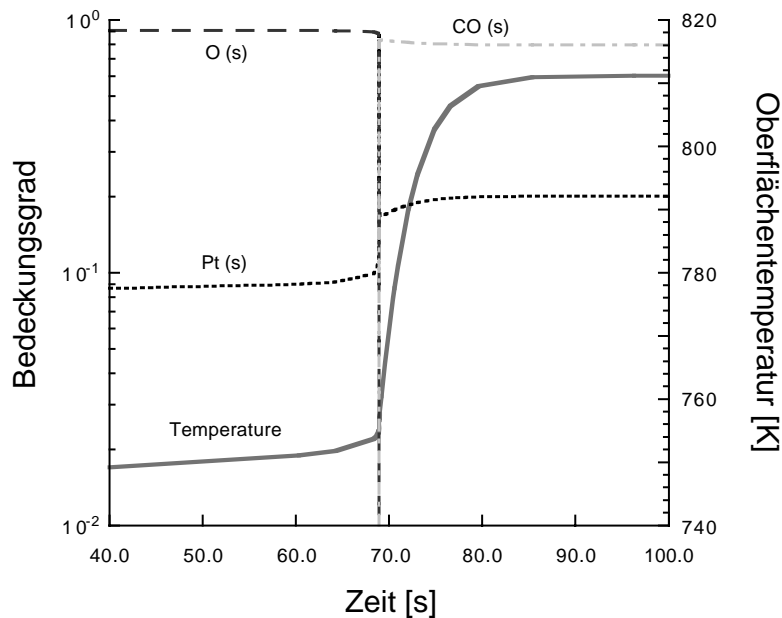


Abbildung 4.39: Simulation des Bedeckungsgrades und der Katalysatortemperatur während der katalytischen Zündung eines $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisches auf einer Platinfolie ($\alpha = 0,5$, $\delta = 0,059$).

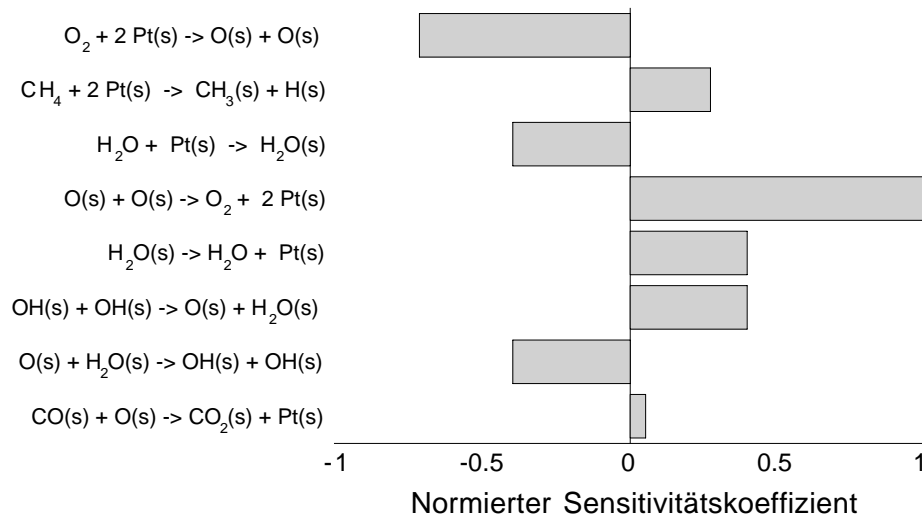


Abbildung 4.40: Sensitivität der Zahl freier Oberflächenplätze unmittelbar vor der katalytischen Zündung eines $CH_4/O_2/N_2$ -Gemisches auf einer Platinfolie ($\alpha = 0,5$, $\delta = 0,059$) [36].

Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht des Sauerstoffs ist der bestimmende Faktor für die Zündung. Darüberhinaus begünstigt die Adsorption von Methan die Erhöhung der Zahl freier Oberflächenplätze durch die Reaktionsfolge Adsorption, Oxidation und Produkt-Desorption. Die Readsorption von Wasser und dessen folgende heterogene Spaltung stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden Hinreaktionen, so daß hier ein Einfluß der Thermodynamik über die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen zu beobachten ist. Nach der Zündung sind stets genügend freie Oberflächenplätze für eine fortgesetzte Reaktion verfügbar, so daß das System durch den molekularen Transport der Gasphase limitiert wird. Dieser Übergang führt, wie auch beim Wasserstoff, zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten in der Gasphase (Abb. 4.41). Im Unterschied zur Oxidation von Wasserstoff unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten hier nur geringfügig, so daß die Zusammensetzung in der Nähe der Oberfläche weitgehend derjenigen in der Gasphase entspricht. Für die hier betrachtete brennstoffreiche Mischung ($\alpha = 0,5$) wird der Sauerstoff an der Oberfläche vollständig umgesetzt und ist damit die limitierende Gasphasenkomponente nach der Zündung.

Bei stickstoffverdünnten Methan-Sauerstoff-Gemischen kann für Zusammensetzungen von $0,28 \leq \alpha \leq 0,96$ heterogene Zündung beobachtet werden (siehe Abb. 4.42). Für magere Mischungen kann keine Zündtemperatur mehr bestimmt werden, da der Übergang zwischen nicht-gezündetem und gezündetem Zustand kontinuierlich – entsprechend der Beobachtung für große Werte von α bei der Zündung von Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen – erfolgt. Methan wird aber auch unter diesen Bedingungen katalytisch umgesetzt.

Die Zündtemperatur ist über den gesamten Mischungsbereich deutlich höher als für die Zündung entsprechender Gemische von Wasserstoff oder CO. Die Oberflächenbedeckung durch Sauerstoff vor der Zündung bewirkt eine – im Vergleich zu Wasserstoff oder CO – umgekehrte Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Gemischzusammensetzung. Beide Beobachtungen folgen aus der Notwendigkeit, daß zur Einleitung der Zündung hinreichend viele freie Oberflächenplätze

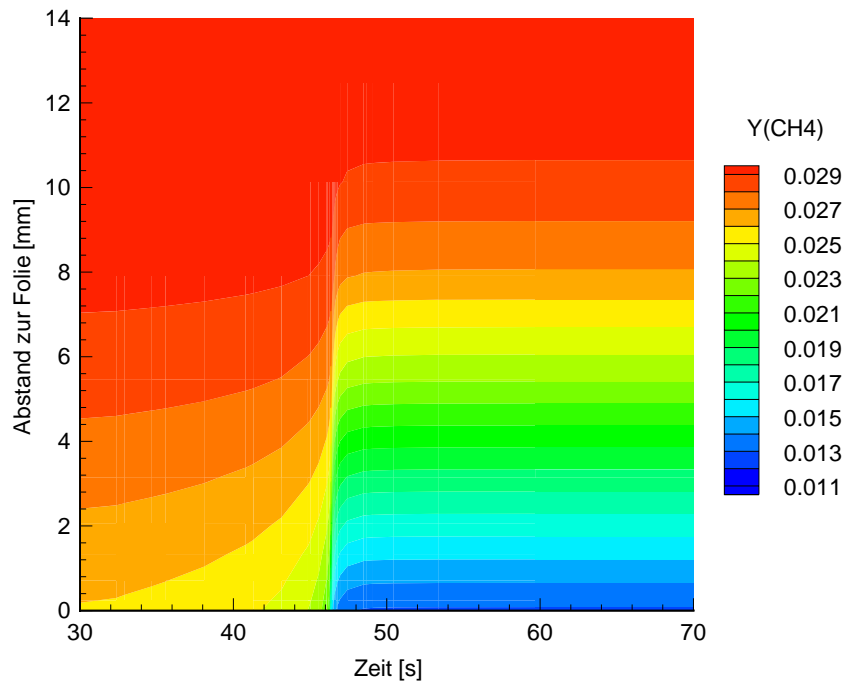
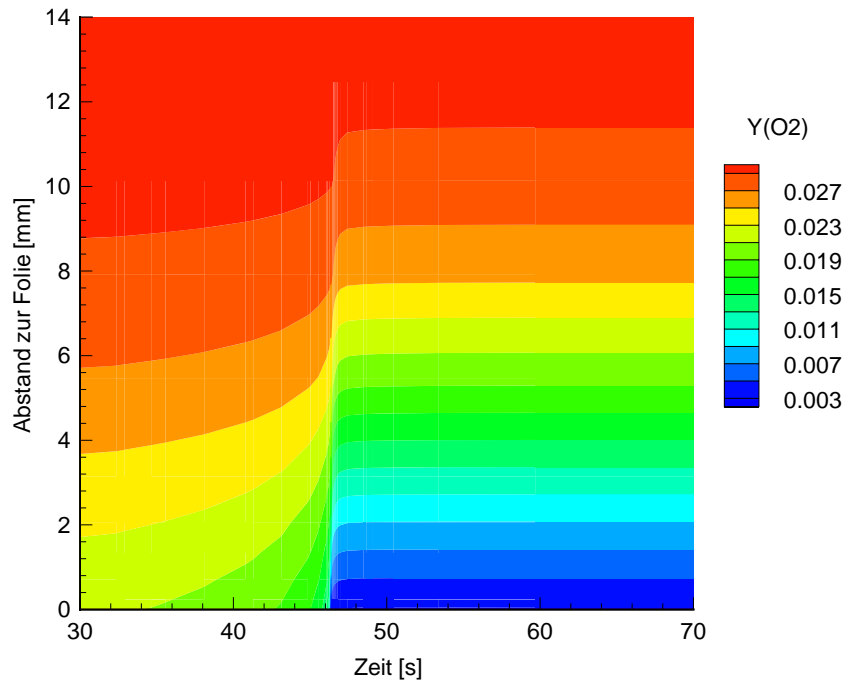


Abbildung 4.41: Simulierte Massenbrüche von Sauerstoff und Methan während der katalytischen Zündung eines $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisches ($\alpha = 0,5$, $\delta = 0,059$) auf einer Platinfolie als Funktion der Zeit und des Abstands von der Folie [36].

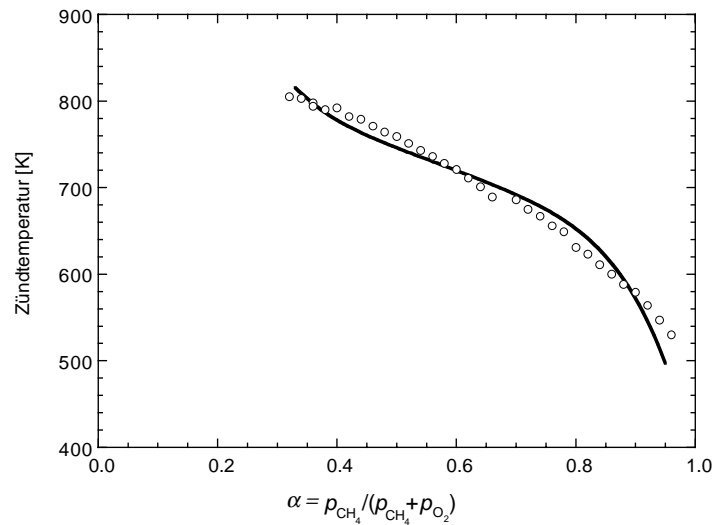


Abbildung 4.42: Experimentelle und simulierte Zündtemperaturen als Funktion der Gemischzusammensetzung für die Methanoxidation auf Platin ($\delta = 0,059$) [36].

verfügbar sein müssen, d. h. die Sauerstoffatome müssen in hinreichender Zahl von der Platinoberfläche desorbieren. Die hohe Aktivierungsenergie dieses Schritts ist verantwortlich für die hohen Zündtemperaturen, während die Gemischabhängigkeit der Zündtemperatur aus dem Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht für Sauerstoff resultiert. Für kleine α ist die Wahrscheinlichkeit der Readsorption durch Sauerstoff größer als die der Adsorption von Methan. Mit zunehmendem Brennstoffgehalt des Frischgases steigt die Chance, daß freie Oberflächenplätze durch Methan besetzt werden können, so daß die zur Zündung notwendige externe Energiezufuhr durch elektrische Heizung sinkt.

4.6.2 Methan-Luft-Mischungen

Stark stickstoffverdünnte Mischungen aus Methan und Sauerstoff können auf Grund ihres hohen Anteils an Ballastgas nicht durch fortgesetzte Erhöhung der Folientemperatur mittels elektrischer Heizung homogen gezündet werden. Die Schmelztemperatur von Platin liegt bei 2055 K, jedoch schon vorher werden die an der Folie angeschweißten Platindrähte für Stromzuleitung und Temperaturmessung unbrauchbar. Dieses Problem bleibt bei der Verwendung von Methan-Luft-Mischungen beherrschbar.

Im folgenden werden zuerst einige Simulationsergebnisse für stöchiometrische Mischungen aus Methan und Luft mit einer Frischgasgeschwindigkeit von 10,9 cm/s in einer Entfernung von 6,1 cm vom der Platinfolie gezeigt. Das Mischungsverhältnis von Methan und Luft ist 0,095, entsprechend $\alpha = 0,33$ und $\Theta = 0,5$.

Unter diesen Bedingungen wird die Zündung bei einer Katalysatortemperatur von 815 K beobachtet. Der Nullpunkt der Zeitachse in Abb. 4.43 entspricht dem Moment der letzten Erhöhung des Heizstromes. Vor der Zündung ist die Oberfläche wiederum mit Sauerstoffatomen bedeckt, deren teilweise Desorption Voraussetzung für die Einleitung der Zündung ist, welche 16 s nach

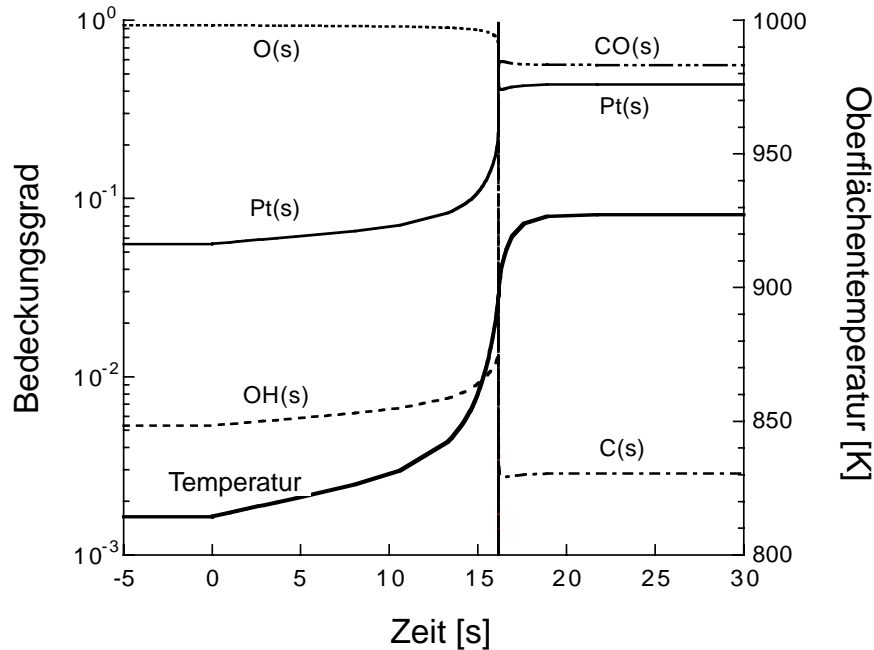


Abbildung 4.43: Simulation des Bedeckungsgrades und der Katalysatortemperatur während der katalytischen Zündung einer stöchiometrischen Methan/Luft-Mischung auf einer Platinfolie [175].

der Stromstärkeänderung eintritt. Wie auch für die stickstoffverdünnten Mischungen ist die Oberfläche nach der Zündung zu ca. 60 % mit CO bedeckt, während fast alle restlichen Platinatome für Reaktionen zur Verfügung stehen. Der Umsatz an der Oberfläche wird somit nur durch die Verfügbarkeit der Reaktanten und damit der Effektivität des Gasphasentransports kontrolliert.

Abbildung 4.44 zeigt die Ausbildung eines steilen Gradienten für den Gasphasenmolenbruch des Methans in der Nachbarschaft der Folie während der Zündung, der danach erhalten bleibt. Auf Grund der ähnlichen Diffusionskoeffizienten von Methan und Sauerstoff sind in diesem Fall der stöchiometrischen Mischung beide Reaktanten limitierend für die heterogene Reaktion.

Eine weitere Steigerung der Stromzufuhr zur Folie nach Eintreten der heterogenen Zündung führt schließlich zur homogenen Zündung und der Ausbildung einer Flamme in Strömungsrichtung vor dem Katalysator. Dieser Übergang ist für eine magere Methan-Luft-Mischung mit einem Methananteil von 7 % entsprechend $\alpha = 0,26$ und $\Theta = 0,42$ in Abb. 4.45 gezeigt. Der Übergang beginnt ca. 1,2 s nach der letzten Erhöhung der Stromstärke. Der starke Gradient des Gasphasenmolenbruchs für Methan (oberes Bild in Abb. 4.45) zieht sich von der Oberfläche in die Gasphase zurück und markiert dort die Lage der Flammenfront. Für die vorgegebene magere Mischung wird Methan dort vollständig verbraucht. Die Entwicklung der Temperatur ist im unteren Bild wiedergegeben. Während im oberen Bild die Folie im Vordergrund liegt, ist für die Temperatur aus Gründen der besseren Sichtbarkeit die Ortskoordinate gespiegelt worden, d. h. die Folie liegt hinten. Der Temperaturanstieg in der Flammenfront nach der homogenen Zündung ist klar erkennbar. An der Oberfläche steht kein Brennstoff mehr zur Verfügung, so daß die Temperatur dort nur durch die elektrische Heizung auf einem niedrigeren Niveau, ver-

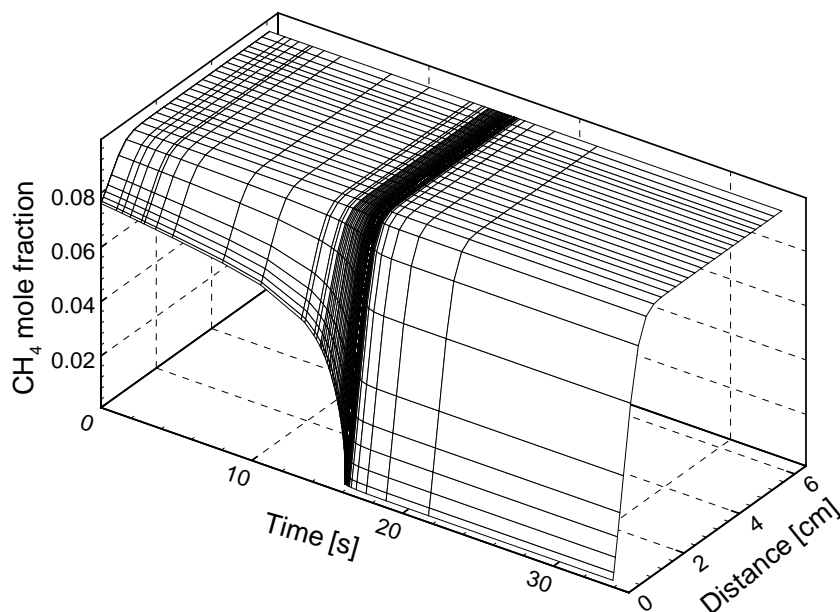


Abbildung 4.44: Simulierter Gasphasenmolenbruch des Methans während der katalytischen Zündung einer stöchiometrischen Methan-Luft-Mischung auf einer Platinfolie als Funktion der Zeit und des Abstandes von der Folie [175].

glichen mit der Flammentemperatur, gehalten wird. Die berechneten heterogenen (815 K für den stöchiometrischen Fall) und homogenen (1300 K für den mageren Fall) Zündtemperaturen stimmen gut mit den folgenden experimentellen Befunden überein.

Abbildung 4.46 vergleicht gemessene Zünd- und Zündendtemperaturen aus zwei Quellen. Vesser und L. D. Schmidt [176] haben darüberhinaus auch den Bereich autothermer Mischungen bestimmt. Die Unterschiede in den gemessenen Temperaturen nach der Zündung können auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Die Temperaturbestimmung bei [176] erfolgte nur mittels Thermoelementen, wohingegen in [174] zusätzlich die Änderung der Folienleitfähigkeit genutzt wird. Darüberhinaus gibt es konstruktive Unterschiede bzgl. der Halterungen und damit der Wärmeableitung von den verschiedenen breiten Folien.

Heterogene Zündung wird in den Grenzen von $\alpha = 0,325$ bis $0,95$ (entsprechend einem Θ zwischen $0,2$ bis $0,9$) beobachtet. Die Daten sind als Funktion von Θ aufgetragen, welches für eine stöchiometrische Mischung von Brennstoff und Sauerstoff den Wert $0,5$ annimmt (siehe 4.5). Aus dieser Abbildung ist noch einmal der deutliche Unterschied zu heterogenen Zündexperimenten mit Wasserstoff auf Platin bzw. Palladium erkennbar. Während hier der maximale Temperatursprung – und damit auch die maximale Wärmefreisetzung – nach der Zündung erwartungsgemäß in der Nähe der stöchiometrischen Mischung beobachtet wird, zeigt eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff diesen Sprung weitab von der Stöchiometrie bei einer äquimolaren Mischung des Frischgases (siehe Abb. 4.28).

Bei einer weiteren Erhöhung der Stromzufuhr nach der Zündung wird für Θ zwischen $0,35$ -

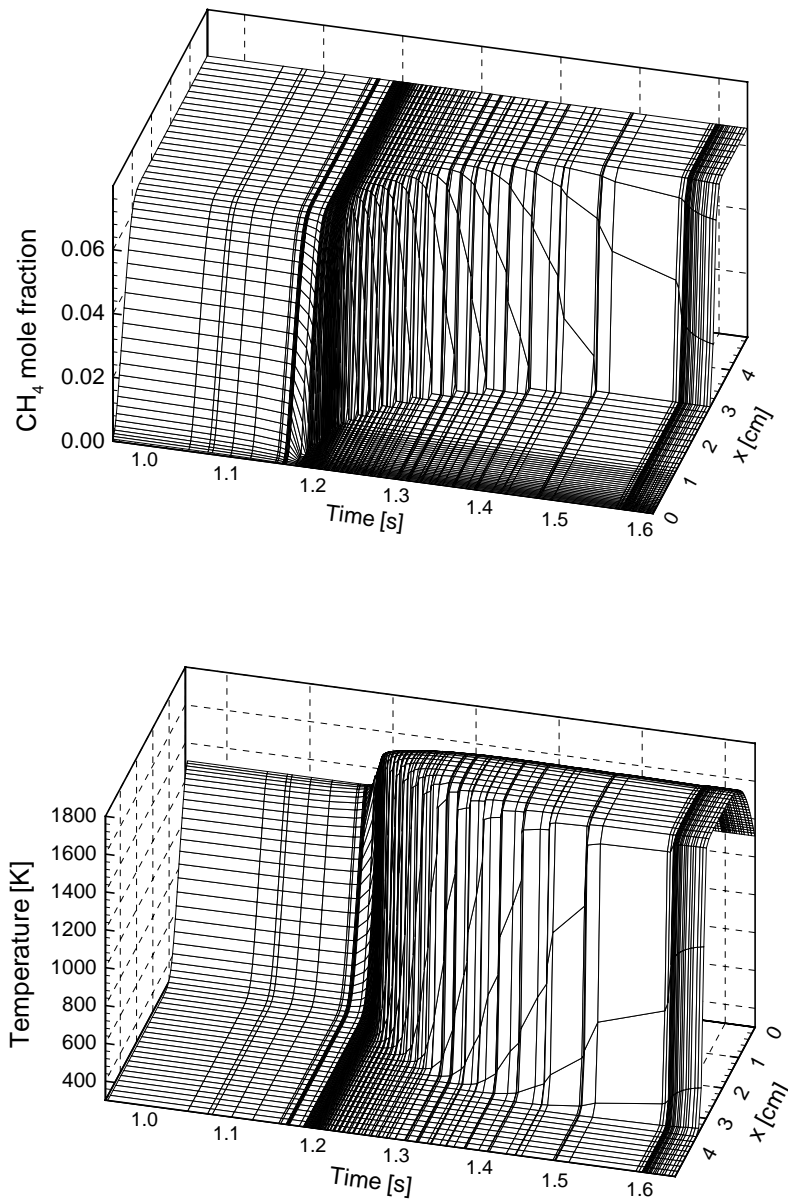


Abbildung 4.45: Simulierte zeitliche Entwicklung der Gasphasenprofile für den Methanmolenbruch und die Temperatur im Falle homogener Zündung eines mageren Methan-Luft-Gemisches ($\alpha = 0,26$ und $\Theta = 0,42$) [175].

0,65 homogene Zündung beobachtet. Unmittelbar nach dieser homogenen Zündung nimmt der Umsatz auf der Folie schlagartig ab, da die Reaktion nun in der Gasphase oberhalb der Folie stattfindet (Abb. 4.47). Ebenso wie die heterogene Zündung zeigt auch die homogene Zündung ein Temperaturmaximum bei $\Theta = 0,5$.

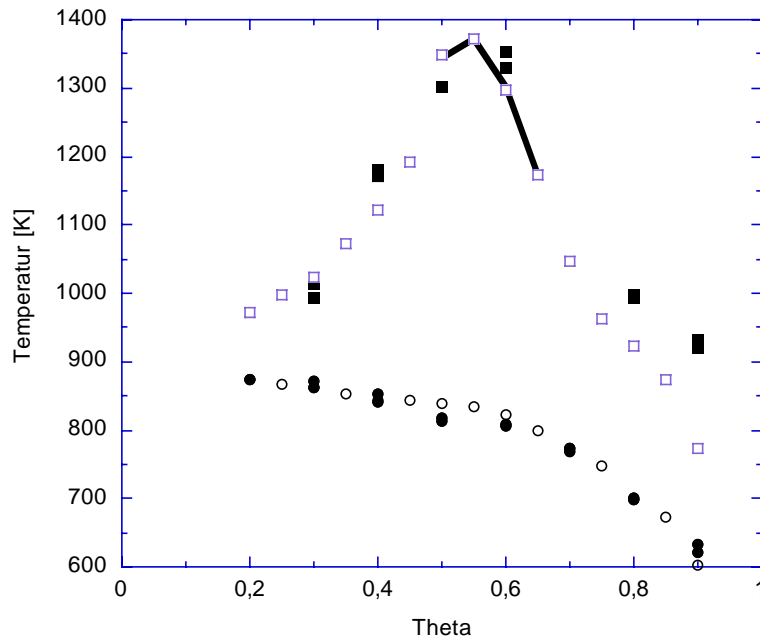


Abbildung 4.46: Zünd- (Kreise) und Zündendtemperatur (Rechtecke) als Funktion der Gemischzusammensetzung Θ für die Oxidation von Methan-Luft-Mischungen auf Platin; die offenen Symbole markieren Ergebnisse von Veser und L. D. Schmidt [176], die gefüllten Symbole die von R. Schmidt [174]; die durchgezogene Linie markiert den Gemischbereich, für den autothermes Verhalten beobachtet wird [176].

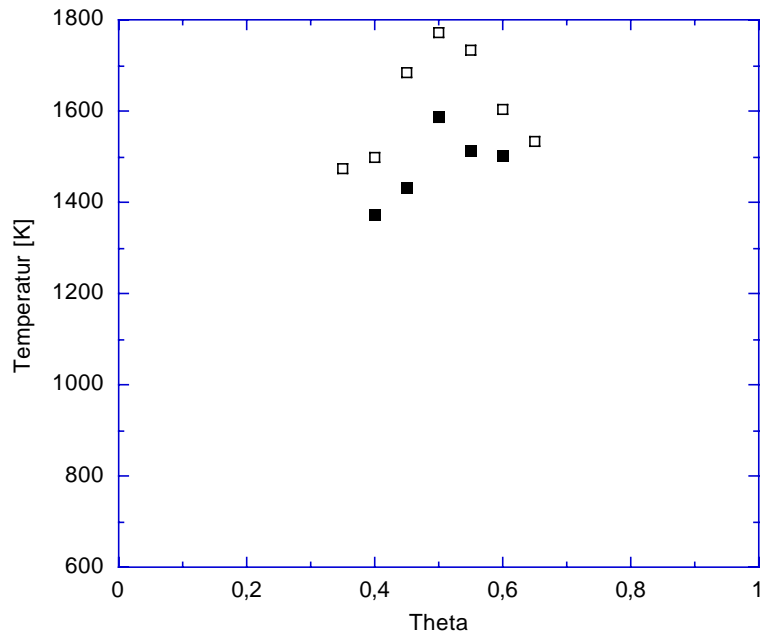


Abbildung 4.47: Temperatur der homogenen Zündung als Funktion der Gemischzusammensetzung Θ für die Methanoxidation auf Platin; die offenen Symbole markieren Ergebnisse von Veser und L. D. Schmidt [176], die gefüllten Symbole die von R. Schmidt [174].

5 Modellerweiterung durch einen Monte-Carlo-Ansatz

5.1 Einleitung

Adsorbate auf einer Festkörperoberfläche bilden ein komplexes dynamisches System. Bei makroskopischer Größe (10^{23} Teilchen pro Mol) ist die Zahl der Freiheitsgrade so groß, daß ein derartiges System nicht mehr exakt behandelt werden kann und infolgedessen auf eine statistische Beschreibung ausgewichen werden muß. Der einfachste dieser Ansätze ist der oben vorgestellte Mean-Field-Ansatz (MF-Modell). Dort wird angenommen, daß die Anordnung der Adsorbate rein zufällig ist und die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen durch Mittelwerte ersetzt werden kann. In Kapitel 4 wurde eine Reihe erfolgreicher Anwendungen der Mean-Field-Näherung zur Beschreibung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse vorgestellt. Dieser Erfolg darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß die MF-Näherung die Korrelationen in der Anordnung der Adsorbate nicht erfaßt, was einer unkritischen generellen Anwendung im Wege steht. Im Falle der CO-Oxidation war es beispielsweise schon notwendig, zwei Arten von Adsorptionsplätzen zu definieren, die die verschiedenen Eigenschaften von Platinatomen auf Terrassen und Inseln beschreiben können. Doch auch mit solchen behelfsmäßigen Erweiterungen des Mean-Field-Ansatzes ist eine detailliertere Beschreibung von z. B. Inselbildungen des Adsorbates auf bestimmten Teilen der Oberfläche des Katalysators nicht möglich.

Die Annahme einer fehlerfreien Kristalloberfläche ist nur eingeschränkt in der Lage, heterogene Reaktionen an realen Oberflächen, die Bereiche verschiedener Kristallschnitte und damit Stufen und Terrassen aufweisen, wiederzugeben. Insbesondere wird diese Annahme nicht der unterschiedlichen Reaktivität der verschiedenen Bereiche gerecht. Auch lokale Veränderungen der Eigenschaften mehrkomponentiger Katalysatoren – beispielsweise durch kleine Beimengungen von Promotoren wie Alkali- oder Erdalkalioxiden im Falle der Ammoniaksynthese an Eisenoxidkatalysatoren – können nicht adäquat beschrieben werden. Darüberhinaus bieten mittlere Bedeckungsgrade nicht die Möglichkeit, bestimmte geometrische Bedingungen für Adsorption, Reaktion oder Desorption zu beschreiben. Als Beispiel sei hier die Notwendigkeit des Vorhandenseins zweier benachbarter freier Platinatome im Falle der Adsorption eines Sauerstoffmoleküls genannt.

Der vereinfachende Mean-Field-Ansatz gleicht in solchen Fällen der Verwendung gemittelter Navier-Stokes-Gleichungen im Falle turbulenter Strömungen. Während für den nicht-reaktiven Fall die gemittelten Gleichungen vielfach akzeptable Ergebnisse ermöglichen, ist die Verwendung gemittelter Konzentrationen und Temperaturen für die Beschreibung reaktiver turbulenter Strömungen nicht geeignet. Ziff et al. [190] stellten eine Monte-Carlo-Beschreibung (MC-Modell) der Oberflächenreaktionen für katalytische Prozesse am Beispiel der Oxidation von CO auf Platin vor. In diesem noch sehr groben Ansatz werden gleiche Reaktionswahrscheinlichkeiten für alle Elementarschritte angenommen. Der Einfluß der Gasphase beschränkt sich auf die Vorgabe der Gaszusammensetzung. Transportprozesse zwischen Katalysatoroberfläche und der Gasphase werden nicht berücksichtigt. Dieser Ansatz ist von mehreren Autoren ausgebaut worden (siehe z. B. [191–193]). Die Wahrscheinlichkeit einzelner Reaktionsschritte wird entsprechend abgeschätzter kinetischer Daten aus Experimenten gewählt, eine realistische Kopplung an die Gasphase findet jedoch auch in diesen Arbeiten nicht statt.

Im folgenden wird ein Monte-Carlo-Ansatz zur Beschreibung der katalytischen Zündung und Verbrennung, gekoppelt an eine detaillierte Beschreibung der Transport- und Reaktionsprozesse in der Gasphase, am Beispiel der CO-Oxidation auf der Pt(100)-Fläche vorgestellt, der die Möglichkeit eröffnet, auf die bisherigen Vereinfachungen zu verzichten. In dieses Kapitel sind zahlreiche Ergebnisse aus [194] eingeflossen.

5.2 Die Modell-Formulierung

5.2.1 Gittergasmodell

In Anlehnung an die mikroskopische Erscheinung einer Festkörperoberfläche wird ein endliches zweidimensionales Gitter betrachtet, dessen Zellen Oberflächenatome des Substrates repräsentieren. Die so spezifizierten Plätze können von Adsorbaten eingenommen werden. Somit ist der Ort eines Adsorbates stets mit einem Oberflächenplatz korreliert; eine solche Konfiguration wird als kommensurabel bezeichnet. Von einer derartigen Adsorbatschicht auszugehen ist dann sinnvoll, wenn die Aktivierungsenergie für die Diffusion auf der Oberfläche größer ist als die laterale Wechselwirkungsenergie zwischen den Adsorbaten. Dies ist bei chemisorbierten Molekülen meist der Fall. Im Gegensatz dazu kann die Anordnung leicht gebundener physisorbierter Teilchen inkommensurabel zu den Oberflächenplätzen sein.

Jeder Platz ist durch einen Index i gekennzeichnet. Der Bedeckungszustand der Oberfläche ist durch einen Vektor \mathbf{n} charakterisiert, dessen i te Komponente die Belegung des i ten Platzes angibt. Durch periodische Randbedingungen wird unter Erhaltung der Translationssymmetrie von diesem endlichen auf ein unendliches System extrapoliert.

5.2.2 Markov-Prozesse

Für die hier gewählte statistische Beschreibung der reaktiven Oberfläche bilden die oben genannten Vektoren \mathbf{n} die Wertemenge einer N_s -dimensionalen Zufallsvariablen \mathbf{N} , wobei N_s die Zahl der betrachteten Oberflächenplätze ist. Die zeitliche Entwicklung der Zufallsvariablen $\mathbf{N}(t)$ heißt stochastischer Prozeß, eine Realisierung $\mathbf{n}(t)$ Trajektorie. Die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t den Zustand \mathbf{n} vorzufinden, wird durch $p_1(\mathbf{n}, t)$ beschrieben.

Betrachtet man eine Folge aufsteigender Zeiten t_i ($i = 1, 2, \dots$), so sind im allgemeinen die Zufallsvariablen $\mathbf{N}(t_i)$ ($i = 1, 2, \dots$) nicht unabhängig voneinander. Die gegenseitige Abhängigkeit ist gerade ein Ausdruck der Dynamik des stochastischen Prozesses. Die bei weitem wichtigsten Prozesse in Physik und Chemie sind die sogenannten Markov-Prozesse. Dies sind Prozesse, welche der Markov-Bedingung

$$p_k(\mathbf{n}_k, t_k | \mathbf{n}_{k-1}, t_{k-1}; \dots; \mathbf{n}_1, t_1) = p_2(\mathbf{n}_k, t_k | \mathbf{n}_{k-1}, t_{k-1}) \quad (5.1)$$

genügen. Die Bedingung (5.1) bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t_k den Zustand \mathbf{n}_k vorzufinden, nur von dem zuletzt eingenommenen Zustand \mathbf{n}_{k-1} zur Zeit t_{k-1} abhängt und nicht von dessen weiterer Vorgeschichte beeinflußt wird.

Die bedingte Wahrscheinlichkeit $p_2(\mathbf{n}, t | \mathbf{n}', t')$ nennt man auch Übergangswahrscheinlichkeit. Ein Markov-Prozeß ist eindeutig durch eine Anfangsverteilung $p_1(\mathbf{n}_0, t_0)$ und seine Übergangswahrscheinlichkeit zu jedem Zeitpunkt festgelegt.

5.2.3 Mastergleichung

Die Mastergleichung ist eine Differentialgleichung zur Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsfunktion. Sie findet bei stochastischen Prozessen Anwendung, bei denen eine Realisierung der Zufallsvariable $\mathbf{N}(t)$ nach einem noch so kleinen Zeitintervall τ mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit im gleichen Zustand verweilt oder mit der komplementären Wahrscheinlichkeit einen anderen Zustand annimmt. Mit dieser zusätzlichen Anforderung an das Kurzzeitverhalten der Übergangswahrscheinlichkeiten läßt sich die Mastergleichung

$$\frac{d}{dt} p_{\mathbf{n}}(t) = \sum_{\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}} [w_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} p_{\mathbf{n}'}(t) - w_{\mathbf{n}'\mathbf{n}} p_{\mathbf{n}}(t)] \quad (5.2)$$

aus der Markov-Bedingung (5.1) herleiten [195, 196]. Hier und im folgenden wird die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t den Zustand \mathbf{n} vorzufinden, als $p_1(\mathbf{n}, t)$ mit $p_{\mathbf{n}}(t)$ bezeichnet. $w_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von \mathbf{n}' nach \mathbf{n} .

Die Mastergleichung läßt sich folgendermaßen interpretieren: Die Änderung der Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t den Zustand \mathbf{n} vorzufinden, setzt sich zusammen aus einem Quellterm (Übergang von \mathbf{n}' nach \mathbf{n}) und einem Senkenterm (Übergang von \mathbf{n} nach \mathbf{n}').

Eine typische Trajektorie eines durch (5.2) beschriebenen Prozesses besteht aus Linien $\mathbf{n}(t) = \text{const.}$, welche von Übergängen unterbrochen werden. Auch chemische Reaktionen können mittels der Mastergleichung beschrieben werden.

5.2.4 Monte-Carlo-Methode

Die Mastergleichung (5.2) kann durch die Simulation von Trajektorien des stochastischen Prozesses gelöst werden. Hierzu wird die zeitliche Entwicklung des Bedeckungszustandes der Oberfläche von Zustand zu Zustand mit gegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten mittels einer Monte-Carlo-Methode simuliert. Die interessierenden statistischen Größen wie Bedeckungsgrade und Bildungsgeschwindigkeiten verschiedener Spezies werden dann durch Mittelung über die Zahl der Oberflächenplätze gewonnen.

Der Algorithmus kann wie im folgenden beschrieben werden [196, 197]. Angenommen, das System befinde sich zur Zeit t im Zustand \mathbf{n} . Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Übergang in irgendeinen anderen Zustand nach dem Zeitintervall τ erfolgt, ist

$$p = u_0(\mathbf{n}) e^{-u_0(\mathbf{n})\tau} dt = f(\tau) dt, \quad (5.3)$$

wobei

$$u_0(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}} w_{\mathbf{n}'\mathbf{n}} \quad (5.4)$$

die totale Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit im Zustand \mathbf{n} ist. Einen stochastischen Zeitschritt τ gemäß der Wahrscheinlichkeitsdichte $f(t)$ erhält man durch Erzeugen einer im Intervall $[0,1]$ gleichverteilten Zufallszahl χ_1 und Lösen von

$$\tau = -\frac{1}{u_0(\mathbf{n})} \ln(\xi_1). \quad (5.5)$$

Im Anschluß daran wird die Zeit durch $t \rightarrow t + \tau$ fortgeschrieben.

Anschließend wird die Reaktion, welche stattfindet, ermittelt. Wenn es N_r verschiedene Reaktionen gibt, so kann man die Übergänge nach dem Reaktionstyp $w_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(i)}$, $i = 1, \dots, N_r$ ordnen, wobei $w_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(i)} \equiv k^{(i)}$ die Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit für die Reaktionen des Typs i sind. Setzt man

$$u_i(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{m} \text{ aus Typ } i} w_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(i)} = N_{\mathbf{n}}^{(i)} k^{(i)}, \quad (5.6)$$

so ist $N_{\mathbf{n}}^{(i)}$ die Zahl der im Zustand \mathbf{n} möglichen Reaktionen des Typs i , und $u_i(\mathbf{n})$ entspricht der makroskopischen Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion i . Die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit ist

$$u_0(\mathbf{n}) = \sum_{i=1}^{N_r} u_i(\mathbf{n}). \quad (5.7)$$

Nun wird eine Unterteilung des Intervalls $[0,1]$ in der Form

$$[0, y_1, \dots, y_j, \dots, 1] \quad (5.8)$$

mit

$$y_j = \frac{1}{u_0(\mathbf{n})} \sum_{i=1}^j u_i(\mathbf{n}) \quad (5.9)$$

vorgenommen, wobei i und j die Reaktionen indizieren. Es wird eine weitere Zufallszahl χ_2 erzeugt und diejenige Reaktion j ausgewählt, welche die Bedingung

$$y_{j-1} \leq \chi_2 < y_j. \quad (5.10)$$

erfüllt.

Abschließend wird ein Zustand \mathbf{m} bestimmt, welcher durch die gewählte Reaktion j aus dem Zustand \mathbf{n} hervorgehen kann. Hierzu wählt man zufällig einen einzelnen Platz (bei einer monomolekularen Reaktion) oder ein Paar benachbarter Plätze (bei einer bimolekularen Reaktion) aus und prüft, ob die Reaktion j dort stattfinden kann. Wenn ja, werden Bedeckungszustand und die Zahlen $N_{\mathbf{n}}^{(i)}$ entsprechend geändert. Sonst wird solange weitergesucht, bis ein Platz oder ein Platzpaar gefunden wird, auf dem die Reaktion stattfinden kann.

5.2.5 Erzeugung von Zufallszahlen

Monte-Carlo-Methoden operieren mit Zufallszahlen; ein Computer als streng deterministische Maschine kann aber keine echten, sondern nur Pseudozufallszahlen erzeugen. Diese sind „nahezu“ unabhängig voneinander und „hinreichend“ gleichverteilt. Die Güte eines Zufallszahlengenerators hängt davon ab, in welchem Maß diese Eigenschaften erfüllt sind. Ein oft verwendeter Algorithmus basiert auf der sogenannten linearen Kongruenzmethode in der Form

$$r_{i+1} = (ar_i + b) \pmod{m}. \quad (5.11)$$

Hierbei sind a, b, m geeignet gewählte ganzzahlige Parameter. Ausgehend von einem Anfangswert, der sogenannten Saatzahl r_0 , liefert die Rekursionsformel (5.11) eine Folge ganzer Zahlen im Intervall $[0, m]$. Nach Division durch m erhält man gleichverteilte Zufallszahlen χ_i im Intervall $[0, 1]$.

Folgen, die mit der gleichen Saatzahl r_0 beginnen, sind stets identisch. Wählt man diese jedoch bei jedem Start beispielsweise nach Datum und Uhrzeit, so erhält man immer neue Zahlenfolgen.

Der in dieser Arbeit verwendete Zufallszahlengenerator [198] arbeitet in zwei Schritten. Zunächst werden etwa 600 Zufallszahlen mit der linearen Kongruenzmethode erzeugt. Diese dienen als Saatzahlen für den im zweiten Schritt zur Anwendung kommenden Fibonacci-Folgen-Generator:

$$\begin{aligned} r &= \chi_{i-11} + \chi_{i-12} \\ \chi_i &= r - \text{real}(\text{int}(r)). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Auf diese Weise können auf einer Workstation des Typs O₂ (Prozessor R5000, 180 MHz Taktfrequenz) des Herstellers Silicon Graphics pro Sekunde über eine Million Zufallszahlen erzeugt werden.

5.3 Kinetische Daten

Für die im folgenden vorgestellten vergleichenden Simulationen basierend auf dem Mean-Field- und dem Monte-Carlo-Modell werden die kinetischen Daten aus Abschnitt 3.7.2 mit den Modifikationen gemäß dem Kisliuk-Modell verwendet. Zum Vergleich der MF- und MC-Ergebnisse werden in beiden Modellen die gleichen kinetischen Parameter benutzt. Im Falle des MC-Modells bedeutet dieses, daß die kinetischen Parameter direkt mit den Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit $k^{(i)}$ gemäß Gleichung (5.6) identifiziert werden können.

5.4 Kopplung der Oberflächenreaktionen an die Gasphase

Der Simulation mit dem MC-Modell liegt ebenfalls die bei der MF-Methode betrachtete Stau-punktströmung in der Gasphase zugrunde. Bei Anwendung des Mean-Field-Modells bilden die Oberflächenbedeckung und die durch ihre Änderung bedingten Massenströme direkt die Randbedingungen für die Lösung der Erhaltungsgleichungen für die Massenbrüche in der Gasphase.

Bei der gekoppelten Simulation von Oberflächenreaktionen mittels des Monte-Carlo-Modells und der reaktiven Gasphasenströmung durch Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen ist die Situation komplizierter. Die Zeitschritte der beiden zum Einsatz kommenden Lösungsverfahren müssen hinreichend klein gewählt werden, so daß sich die Oberflächenbedeckungen einerseits und die Massenbrüche in der Gasphase in unmittelbarer Nähe der Oberfläche andererseits während eines Zeitschritts des jeweiligen Solvers nicht über einen vordefinierten Wert hinaus ändern. Ist dieses erfüllt, so können die Gasphasenmassenbrüche für einen Zeitschritt an der Oberfläche und die Oberflächenbedeckungen für einen Zeitschritt in der Gasphase jeweils als konstant angesehen werden. Im Anschluß an einen Monte-Carlo-Zeitschritt werden die Massenbrüche am ersten Gasphasengitterpunkt über der Oberfläche entsprechend der Massenströme zwischen Oberfläche und Gasphase korrigiert. Daran schließt sich der nächste Zeitschritt in der Gasphase an. Für die im folgenden gezeigten Ergebnisse wird die absolute Änderung eines Massenbruchs am ersten Gasphasengitterpunkt durch $\Delta Y_i < 10^{-5}$ und die relative Änderung durch $\Delta Y_i/Y_i < 5 \cdot 10^{-2}$ beschränkt.

5.5 Ergebnisse

Die Monte-Carlo-Simulation wird auf einem quadratischen 100 x 100-Gitter mit periodischen Randbedingungen ausgeführt. Ein Vergleich mit Rechnungen auf einem 75 x 75-Gitter zeigt bezüglich der Ergebnisse keine signifikanten Unterschiede. Um sicherzustellen, daß die MC-Simulation einen stationären Zustand erreicht hat, wird die simulierte Zeit in jedem Fall mindestens so lang gewählt, wie auch die Mean-Field-Rechnungen betrieben werden (typischerweise bis zu 10 s). Dort wird spätestens nach 1 s Stationarität erreicht. Zu diesem Zeitpunkt liegen für die Monte-Carlo-Rechnungen die Veränderungen der Oberflächenbedeckung innerhalb der Standardabweichung. Die Anzahl der Übergänge, d. h. der Adsorptions-, Desorptions- oder Reaktionsschritte, während der MC-Rechnung liegt im besten Fall bei 10^5 pro Sekunde, der stochastische Zeitschritt bei 10^{-13} bis 10^{-8} s. Bis zum Erreichen der Stationarität werden bis zu 10^{10} Übergänge beobachtet. Die Rechenzeiten des MC-Modells bis zum Erreichen einer simulierten Zeit von 10 s betragen 25 - 30 h auf einer Workstations des Typs O₂ (Prozessor R5000, 180 MHz Taktfrequenz) des Herstellers Silicon Graphics. Die Rechenzeiten entsprechender Simulationen mit dem MF-Modell liegen im Bereich weniger Minuten. Die Randbedingungen sind für alle im folgenden vorgestellten Ergebnisse gleich. Die reaktive Frischgas Mischung besteht aus je 1 mbar CO und O₂ in 998 mbar Stickstoff, die Einströmgeschwindigkeit ist 1 m/s und der Abstand zwischen Gaseinlaß und der Oberfläche beträgt 4 cm. Die Oberflächentemperatur für eine gegebene Simulation bleibt konstant, d. h. es wird keine Bilanzgleichung für die Energie an der Oberfläche gelöst.

In Abb. 5.1 werden Ergebnisse des MF- und MC-Modells bezüglich der zeitlichen Entwicklung der Oberflächenbedeckung (oberes Bild) sowie der Molenbrüche am ersten Gitterpunkt der Gasphase unmittelbar über der reaktiven Oberfläche (unteres Bild) gegenübergestellt. Die Symbole bezeichnen Datenpunkte aus der MC-, die Linien solche der MF-Simulation. Beide Rechnungen gehen von einer anfänglich adsorbatfreien Platinoberfläche aus, die bei konstant 510 K gehalten wird. Bis etwa $5 \cdot 10^{-4}$ s nach Start der Simulation steigt in beiden Fällen die Bedeckung der Oberfläche infolge der Adsorption von CO und Sauerstoff an, was gleichzeitig eine Abnahme des jeweiligen Gasphasenmolenbruchs bewirkt.

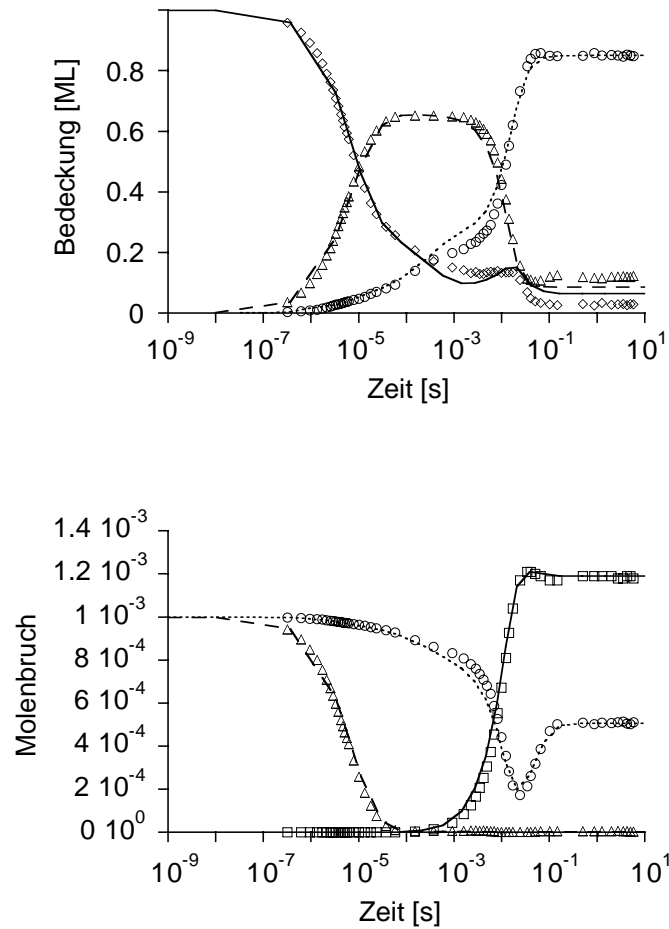


Abbildung 5.1: Oberes Bild: Zeitliche Entwicklung der Oberflächenbedeckung durch CO-Moleküle (MC: \triangle ; MF: gestrichelte Linie) und O-Atome (MC: \circ ; MF: gepunktete Linie) sowie der freien Platinatome (MC: \diamond ; MF: durchgezogene Linie); unteres Bild: Zeitliche Entwicklung der Molenbrüche am ersten Gasphasengitterpunkt für CO (MC: \triangle ; MF: gestrichelte Linie), O₂ (MC: \circ ; MF: gepunktete Linie) und CO₂ (MC: \square ; durchgezogene Linie).

Zu diesem Zeitpunkt wird die Oberflächenreaktion der adsorbierten Teilchen wichtig, was am Anstieg des CO₂-Molenbruchs in der Gasphase erkennbar ist. Durch die Desorption von CO₂ werden jeweils Paare nicht-besetzter Oberflächenplätze verfügbar, die überwiegend durch die Adsorption von O₂ wieder besetzt werden, da die Gasphase in der Nähe der Oberfläche nur noch wenig CO enthält. Im folgenden nimmt die Bedeckung der Oberfläche durch O-Atome bei gleichzeitiger Verringerung der CO-Bedeckung kontinuierlich bis zum Erreichen des stationären Zustands zu. Die verschwindend geringe Bedeckung durch CO ist eine direkte Folge der Transportlimitierung nach der Anfangsphase der Reaktion. Im Vergleich von MC- und MF-Rechnung ist nach ca. 1 ms die Sauerstoffbedeckung im Falle der MC-Rechnung ein wenig niedriger bei gleichzeitig mehr verfügbaren freien Adsorptionsplätzen. Außerdem weist die MC-Rechnung eine höhere Gleichgewichtsbedeckung durch CO auf. Diese Beobachtungen sind mit Hilfe der Daten in Abb. 5.2 erklärbar.

Das obere Bild in Abb. 5.2 zeigt die aus der MC-Simulation erhaltene zeitliche Entwicklung der bedeckungsabhängigen Reaktionswahrscheinlichkeiten. Dieses sind die normalisierten Werte für $N_{\mathbf{n}}^{(i)}$ aus Gl. (5.6). Ihnen gegenübergestellt werden die Erwartungswerte, die aus einer zufälligen Verteilung der Adsorbate abgeleitet sind. Im unteren Bild der Abb. 5.2 wird ein entsprechender Vergleich für die Bedeckung durch CO-Moleküle mit unterschiedlich vielen nächsten Nachbarn N_{nn} (4 und 3, 2 und 1 oder 0) gezeigt.

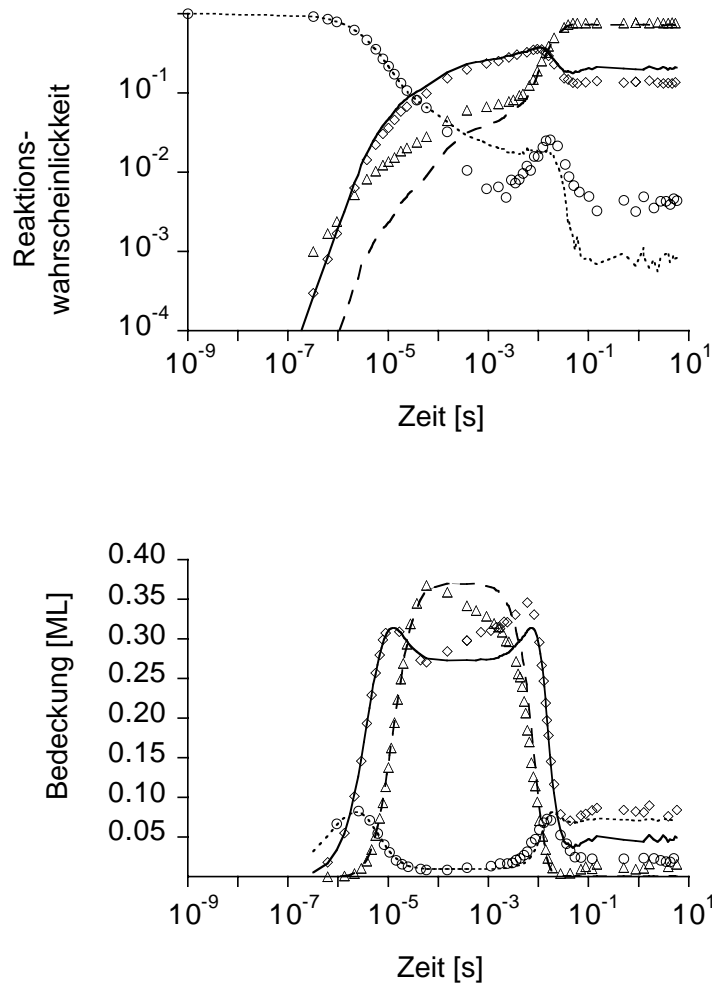


Abbildung 5.2: Oberes Bild: Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeit von Adsorption (MC: \circ ; für ein zufällig verteiltes Adsorbat [RA]: gepunktete Linie) und Desorption (MC: \triangle ; RA: unterbrochene Linie) von Sauerstoff sowie der Reaktion von adsorbiertem CO und O (MC: \diamond ; durchgezogene Linie); unteres Bild: Zeitliche Entwicklung der Bedeckung durch CO mit der Zahl N_{nn} nächstbenachbarter CO-Moleküle als Parameter ($N_{nn} = 3, 4$ MC: \triangle , RA: unterbrochene Linie; $N_{nn} = 1, 2$ MC: \diamond , RA: durchgezogene Linie; $N_{nn} = 0$ MC: \circ , RA: gepunktete Linie).

Die geringere Bedeckung durch Sauerstoffatome nach ca. 1 ms im Falle der MC-Rechnung ergibt sich aus der um einen Faktor kleineren Reaktionswahrscheinlichkeit für die Adsorption (siehe unteres Bild in Abb. 5.2), die wiederum auf der Abweichung der Verteilung der CO-Moleküle auf der Oberfläche von einer zufälligen Verteilung beruht. Diese resultiert aus der Abnahme

der Desorptionsenergie des CO mit zunehmender Zahl nächster Nachbarn. Gleichzeitig steigt die Zahl der CO-Moleküle, verglichen mit einer zufälligen Verteilung, mit wenigen Nachbarn an, was sich wiederum reduzierend auf die Zahl paarweise freier Adsorptionsplätze auswirkt.

Die geringere Reaktionswahrscheinlichkeit an der Oberfläche im Falle der MC-Rechnung für Zeiten größer 0,1 s ist verantwortlich für die höhere Gleichgewichtsbedeckung mit CO. Diese beruht auf der Bildung von CO-Inseln auf der Oberfläche. Die Inselbildung ist an der größeren Zahl von CO-Molekülen mit einem oder zwei Nachbarn und deutlich weniger isolierten CO-Molekülen, verglichen mit einem zufällig verteilten Adsorbat, erkennbar.

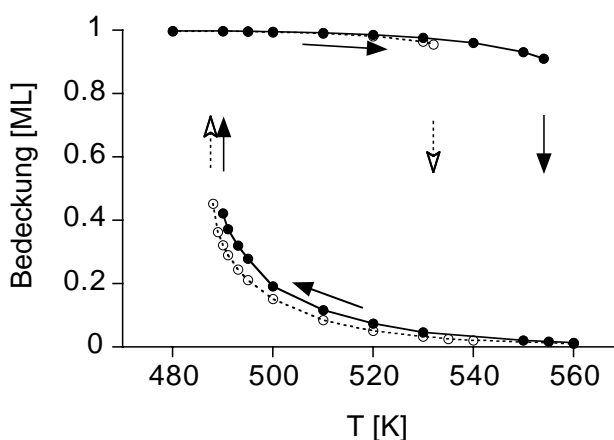


Abbildung 5.3: Gleichgewichtsbedeckung durch CO in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich der Bistabilität. Die Pfeile kennzeichnen den bistabilen Bereich, wobei die offenen Symbole und Pfeile Ergebnisse der Mean-Field-, die gefüllten Symbole und Pfeile die Monte-Carlo-Lösung repräsentieren.

Abbildung 5.3, die die Abhängigkeit der stationären CO-Bedeckung von der Oberflächentemperatur wiedergibt, zeigt die Bistabilität, die das hier untersuchte System auszeichnet. Für einen bestimmten Bereich von Oberflächentemperaturen existieren nebeneinander zwei stabile Zustände: ein nicht-reaktiver („vergifteter“) mit einer überwiegend CO-bedeckten Oberfläche und ein reaktiver Zustand mit dominierender Sauerstoffbedeckung. Im Bereich dieser Bistabilität hängt der jeweils sich einstellende Zustand von den Anfangsbedingungen ab. Beginnt die Simulation mit einer niedrigen Temperatur und einer CO-bedeckten Oberfläche, so verharrt diese in ihrem Zustand bis zum Erreichen des oberen Endes des das bistabile Regime begrenzenden Temperaturbereichs. Eine weitere Erhöhung der Oberflächentemperatur um nur 1 K bewirkt den Umschlag in den sauerstoffbedeckten reaktiven Zustand. Wird von hier aus die Temperatur der Oberfläche abgesenkt, so bleibt die Oberfläche sauerstoffbedeckt bis zur unteren Temperaturgrenze der Bistabilität, dort erfolgt der Umschlag zurück zur Bedeckung mit CO.

Der Temperaturbereich, in dem bistabiles Verhalten beobachtet werden kann, ist für die MC-Simulation gegenüber Rechnungen mit dem MF-Modell deutlich größer. Während bei letzterem der CO-bedeckte Zustand nur für Temperaturen bis 532 K beobachtet wird, erstreckt er sich im Falle der MC-Simulation bis hin zu 554 K. Der Grund für diesen Unterschied ist in einer Überschätzung der Wahrscheinlichkeit für die Adsorption von Sauerstoff bei der MF-

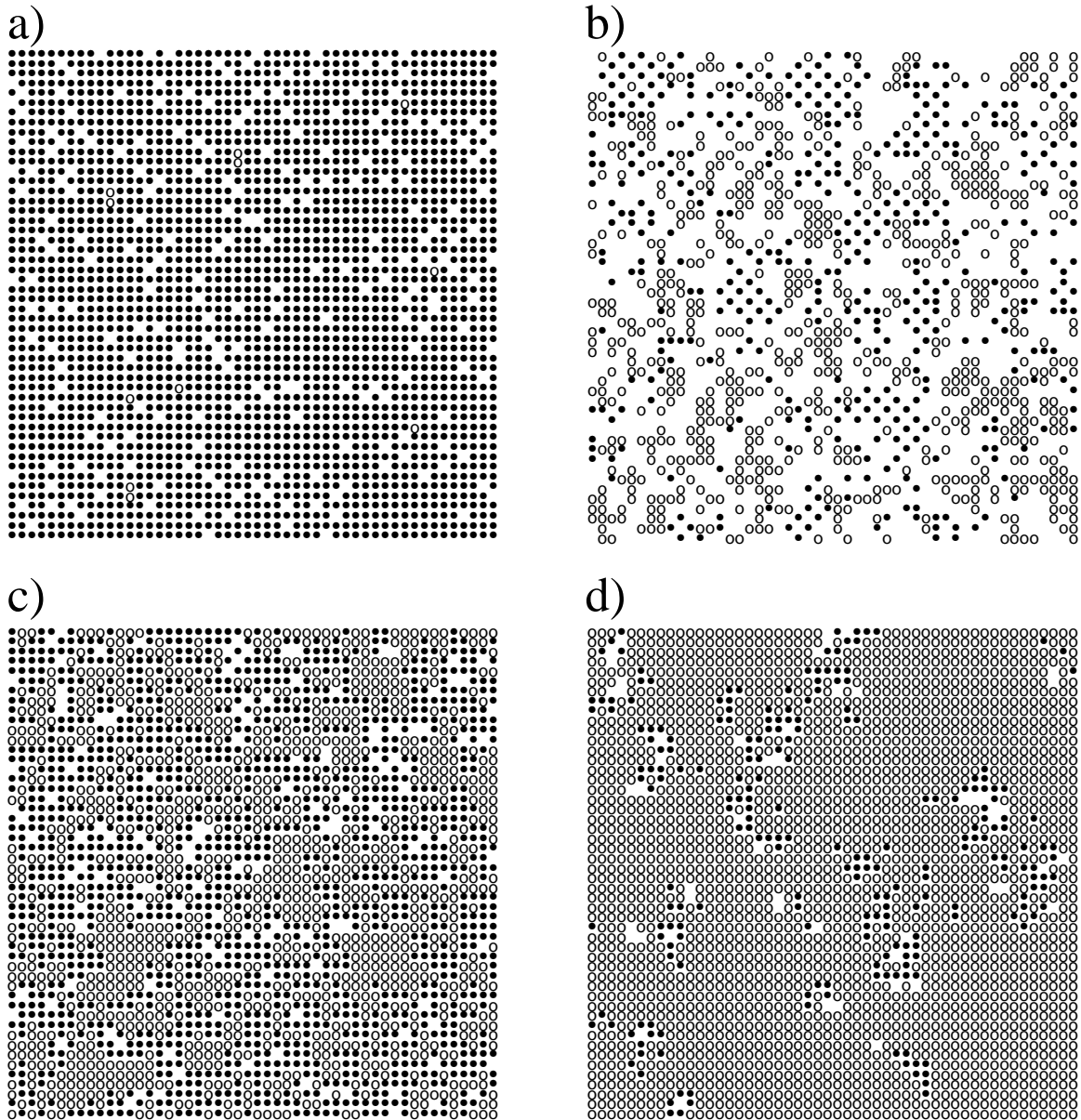


Abbildung 5.4: Momentaufnahmen der Adsorbatverteilung auf einem Teil des 100 x 100-Rechengitters an vier Punkten des Durchlaufs durch die Hysterese. CO-Moleküle sind durch gefüllte, O-Atome durch offene Kreise gekennzeichnet. Bild a) gibt den CO-vergifteten Zustand bei 554 K, Bild d) den reaktiven Zustand bei 510 K wieder. Der durch eine Temperaturerhöhung von a) nach d) bedingte Übergang wird in Bild b), die durch eine anschließende Temperaturabsenkung bedingte Umkehr von d) nach a) in Bild c) dargestellt.

Simulation zu suchen. Die abstoßende Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen – in Form der reduzierten Desorptionsenergie bei vielen nächsten Nachbarmolekülen – bewirkt die teilweise Ausbildung einer 2 x 2-Überstruktur. Diese, in Abb. 5.4b als Schachbrettmuster erkennbaren

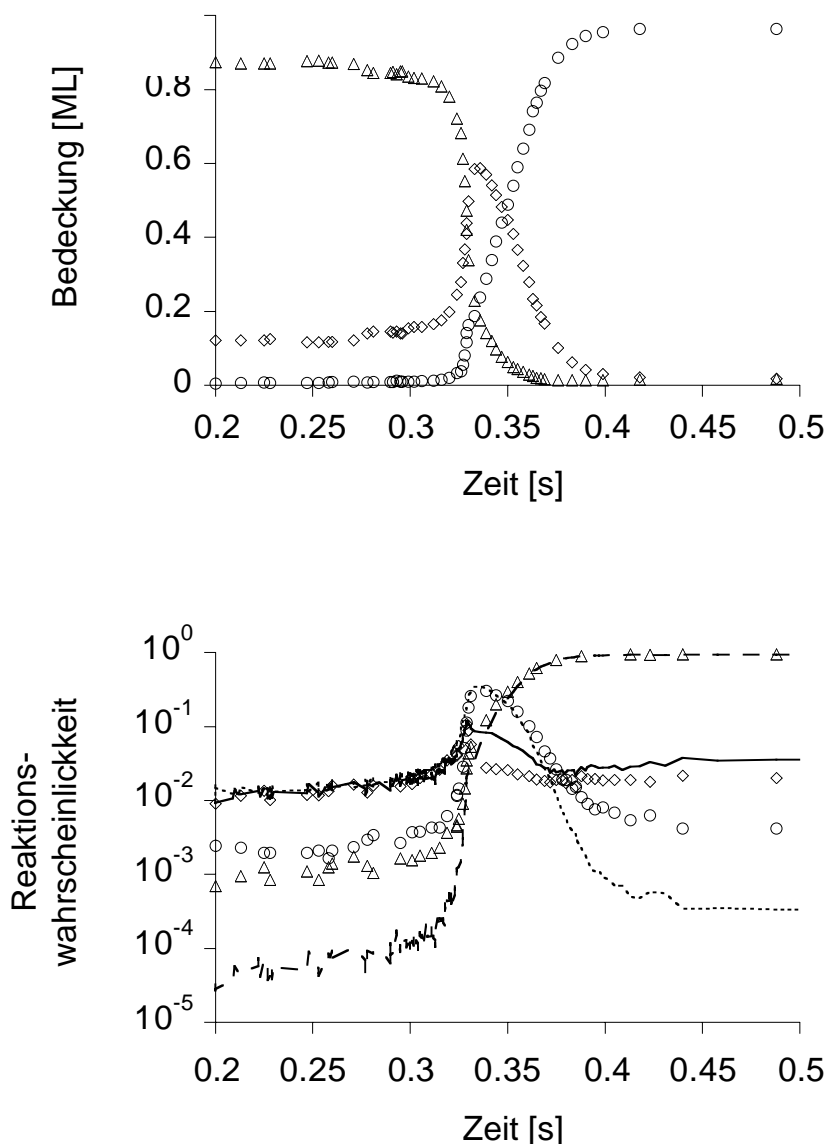


Abbildung 5.5: Zeitliche Entwicklung der Bedeckung (oberes Bild) und Reaktionswahrscheinlichkeiten (unteres Bild) während des Übergangs vom CO-vergifteten (554 K) zum reaktiven (555 K) Zustand der Oberfläche. Die Symbole entsprechen denen in Abb. 5.1 und 5.2.

Bereiche vermindern die Wahrscheinlichkeit, zwei für die Adsorption von Sauerstoff notwendige benachbarte, unbesetzte Platinatome zu finden, um eine Größenordnung verglichen mit der Wahrscheinlichkeit für ein statistisch verteiltes Adsorbat bei 554 K (siehe Ab. 5.5). Am unteren Ende des Temperaturintervalls, in dem Bistabilität beobachtet werden kann (Abb. 5.4c), ist eine solche Strukturbildung hingegen nicht erkennbar; die Temperaturen für den Übergang zwischen reaktivem und vergiftetem Zustand unterscheiden sich für die beiden Modellansätze nur um 2 K.

Die Erhöhung der Oberflächentemperatur von 554 auf 555 K bewirkt den Übergang vom vergifteten, CO-bedeckten in den reaktiven, sauerstoffbedeckten Zustand; bei dieser Temperatur

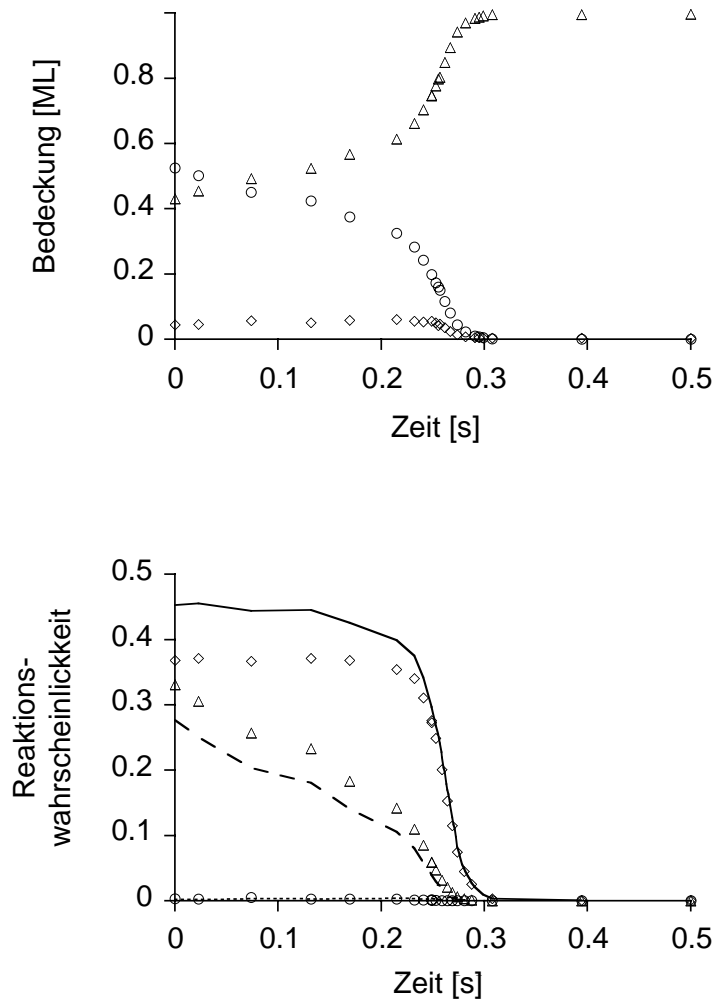


Abbildung 5.6: Zeitliche Entwicklung der Bedeckung (oberes Bild) und Reaktionswahrscheinlichkeiten (unteres Bild) während des Übergangs vom reaktiven (490 K) zum CO-vergifteten (489 K) Zustand der Oberfläche. Die Symbole entsprechen denen in Abb. 5.1 und 5.2.

zündet das System. Das obere Bild von Abb. 5.5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Oberflächenbedeckung. Die Zündung beginnt damit, daß infolge Desorption die CO-Bedeckung abnimmt, bis hinreichend viele benachbarte freie Oberflächenplätze für die Adsorption des Sauerstoff zur Verfügung stehen. Die bei dieser Temperatur sofort ablaufende Reaktion mit anschließender umgehender Desorption des Produkt CO_2 bewirkt nun einen drastischen Anstieg der freien Plätze, die jetzt überwiegend mit Sauerstoff belegt werden – CO steht auf Grund der Transportlimitierung in der Gasphase nicht zur Verfügung –, so daß eine sauerstoffbelegte Oberfläche entsteht.

Während der Zündung entstehen die bereits angesprochenen CO-Inseln mit einer 2×2 -Überstruktur, an deren Rändern Bereiche mit infolge Reaktion freigewordenen Platinatomen existieren (Abb. 5.4b). Die Existenz dieser CO-Inseln führt zu einer Absenkung der Reaktionswahrscheinlichkeit für die Adsorption von Sauerstoff um etwa eine Größenordnung verglichen mit einem zufällig verteilten Adsorbat (unteres Bild in Abb. 5.5). Weiterhin wird, verglichen mit

einer zufälligen Verteilung, die Korrelation der adsorbierten O-Atome unterschätzt, so daß die Wahrscheinlichkeit der Desorption von Sauerstoff im Falle der MC-Simulation vor und während der Zündung um etwa eine Größenordnung höher ist. Die Inselbildung wiederum bewirkt eine um den Faktor drei kleinere Wahrscheinlichkeit für die Reaktion von CO und Sauerstoff. Nach der Zündung bewirkt die Tatsache, daß jede Reaktion mit anschließender Produktdesorption ein Paar benachbarter freier Platinatome hinterläßt, daß die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption von Sauerstoff bei der MC- und MF-Simulation weitgehend gleich ist.

Die Absenkung der Temperatur von 490 auf 489 K bewirkt den Übergang vom reaktiven in den vergifteten Fall und damit das Verlöschen der heterogenen Reaktion. Abbildung 5.6 gibt die zeitliche Entwicklung der Oberflächenbedeckung sowie der Reaktionswahrscheinlichkeiten wieder. Hier können sowohl Sauerstoffinseln als auch weite Bereiche mit zufälliger Verteilung der Adsorbate identifiziert werden. Infolgedessen stimmt der Verlauf der Bedeckung wie auch der Reaktionswahrscheinlichkeiten für die MC-Simulation und die MF-Berechnung unter der Annahme zufällig verteilter Adsorbate weitgehend überein.

5.6 Zusammenfassung

Das hier vorgestellte und in seiner Anwendung am Beispiel der CO-Oxidation auf Platin getestete Monte-Carlo-Modell zur Simulation katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse beschreibt nicht nur die Reaktionen an der Oberfläche, sondern ist darüberhinaus auch an die Simulation der reaktiven Strömung oberhalb des Katalysators gekoppelt. Diese erstmals für detaillierte Reaktionsmechanismen in beiden Phasen vorgenommene Modellierung erlaubt in Erweiterung des Mean-Field-Ansatzes die Beschreibung von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen sowie des Einflusses struktureller Eigenschaften der Oberfläche auf das Reaktionsgeschehen am Katalysator. Ein Einschluß der Wechselwirkungen auf dem Katalysator ermöglicht das Verständnis und die direkte Beschreibung von Korrelationen in der Adsorbatanordnung auf der Oberfläche – eine Fähigkeit, die der Mean-Field-Ansatz nicht bieten kann.

Zwischen den Ergebnissen für Mean-Field- und Monte-Carlo-Ansatz sind z. T. signifikante Unterschiede für die zeitliche Entwicklung der Oberflächenbedeckung als auch für die Gleichgewichtswerte nach der Zündung zu beobachten. Während der Zündung am Katalysator werden mit dem Monte-Carlo-Modell Oberflächenstrukturen sichtbar, die deutlich von einer zufälligen Verteilung, welche die Voraussetzung für die Anwendung des Mean-Field-Ansatzes ist, abweichen. Für andere Situationen, z. B. das Verlöschen der heterogenen Reaktionen, können die Annahmen des Mean-Field-Ansatzes bestätigt werden.

Bei den hier gezeigten Ergebnissen und der derzeit gegebenen Unsicherheit bezüglich der kinetischen Daten sind die Unterschiede zwischen MF- und MC-Ansatz deutlich aber nicht dramatisch. Bei zunehmend genaueren Reaktionsdaten jedoch gewinnt der MC-Ansatz mit seinen umfassenden Möglichkeiten zur Beschreibung struktureller Einflüsse auf das chemische Geschehen an einer katalytisch aktiven Oberfläche an Bedeutung. Die weitere Arbeit an diesem Modellierungsansatz muß den Einschluß verschiedener Oberflächenstrukturen und die Oberflächendiffusion beinhalten. Darüberhinaus ist im Sinne der praktischen Verwertbarkeit des Verfahrens eine deutliche Reduktion der Rechenzeit durch Verfahrensoptimierung und die Parallelisierung dieser Implementierung notwendig.

6 Abscheidung künstlicher Diamantschichten

6.1 Einführung

In Kapitel 4 wurden katalytische Verbrennungsprozesse unter Verwendung des Mean-Field-Ansatzes im Detail behandelt und an Beispielen die Tauglichkeit der entwickelten Modelle und Rechentechniken nachgewiesen. Dieses so bereitgestellte Werkzeug kann aber auch in Gebieten angewendet werden, die weit über das ursprüngliche Entwicklungsziel hinausgehen. Im Falle der katalytischen Verbrennung erfährt der Katalysator, hier Platin oder Palladium, keine Veränderung. Bei einer Vielzahl technischer Anwendungen aber basiert das Verfahren gerade auf einer gezielten Veränderung der chemisch reaktiven Oberfläche. Ein besonderes Beispiel für die Simulation eines solchen, die Oberfläche verändernden heterogenen Reaktionssystems soll in diesem abschließenden, auf den Ergebnissen in [199] beruhenden Kapitel vorgestellt werden.

Von zunehmendem technischem Interesse ist die Abscheidung von Elementen oder Verbindungen aus der Gasphase auf ein Substrat, das entweder aus dem gleichen (homoepitaktisch) oder einem anderen Material (heteroepitaktisch) besteht. Diese Verfahren bilden die Grundlage der Herstellung von Halbleitern, aber auch z. B. des Härtens von Werkzeugen mittels Beschichtung. Ein Sonderfall, der aber aus mehreren Gründen von besonderem Interesse ist, ist die Abscheidung von Diamant, einer Kohlenstoffmodifikation mit herausragenden Materialeigenschaften (siehe Tabelle 6.1). Diamant hat die größte Härte und Wärmeleitfähigkeit aller Stoffe (letztere 4,5 mal so groß im Vergleich zu Kupfer). Durch die große Bandlücke ist er ein sehr guter Isolator und durchsichtig über weite Wellenlängenbereiche. Er ist resistent gegenüber Säuren und Basen und zeigt Gleiteigenschaften, die mit Teflon vergleichbar sind. Diese einzigartigen Eigenschaften machen Diamant interessant für eine Vielzahl von Anwendungen. Die technische Herausforderung liegt hier in der Erzeugung großflächiger Diamantbeschichtungen gleichbleibender Qualität.

Ein erster Durchbruch bei der Erzeugung größerer Mengen künstlicher Diamanten gelang in den fünfziger Jahren mit der Hochdruckhochtemperatursynthese (HPHT-Synthese). Bei diesem Verfahren wird Graphit bei Drücken zwischen 5 und 10 GPa sowie Temperaturen zwischen 1800 und 2300 K unter Anwesenheit von Metallkatalysatoren in Diamant umgewandelt. Auf diese Weise wurden 1990 weltweit etwa 60 Tonnen Diamant hergestellt [32].

Parallel zur HPHT-Synthese wurden Anstrengungen unternommen, Diamant direkt aus der Gasphase bei Drücken (< 1 bar) und Temperaturen abzuscheiden, bei denen Graphit thermodynamisch stabil ist. Wegen der geringen Abscheidungsgeschwindigkeiten [31] ($< 0,1 \mu\text{m/h}$) wurde diesen Versuchen wenig Beachtung geschenkt. Das änderte sich in den achtziger Jahren, in denen entscheidende Fortschritte in der Abscheidungsgeschwindigkeit ($\approx 1 \mu\text{m/h}$) erzielt wurden [200]. Die Aussicht, daß die Diamantabscheidung aus der Gasphase (Diamant-CVD; **C**hemical **V**apour **D**eposition) eine Alternative zum Hochdruckverfahren sein könnte, und vor allem die neuen Möglichkeiten, die die CVD-Methode für die Beschichtungen großer Flächen auf den unterschiedlichsten Materialien wie Silizium, Molybdän, Platin usw. bietet, hat zu intensiver Forschung in allen Bereichen der Diamant-CVD geführt (Übersicht in Referenzen [31–33, 201, 202]). Anwendungen ergeben sich in der Werkzeugbeschichtung, der Mikroelektronik und der Optik.

Kristallstruktur	kubisch-flächenzentriertes Gitter Gitterkonstante $a = 3,57 \text{ \AA}$ Abstand zwischen nächsten Nachbarn $d = 1,55 \text{ \AA}$
Härte	3000–12000 kg/mm ²
Dichte	3,52 g/cm ³
optische Eigenschaften	Brechungsindex $n = 2,42$ transparent im sichtbaren und infraroten Bereich
Bandlücke	5,5 eV
spezifischer Widerstand	$> 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$
thermische Leitfähigkeit	18 W/(cm·K)

Tabelle 6.1: Eigenschaften von Diamant [31].

Diese Anwendungen erfordern hohe Abscheidungsgeschwindigkeiten und die Erzeugung möglichst großer homogener Schichten. In der Mikroelektronik wird außerdem die Abscheidung von Einkristallen verlangt, welche bisher ausschließlich auf Diamantsubstraten hergestellt werden können.

Nur mit einem detaillierten Verständnis der physikalischen und chemischen Prozesse bei der Diamantabscheidung ist es möglich, das Abscheidungsverfahren zu verbessern und den oben genannten Anforderungen gerecht zu werden. Die Simulation stellt dabei ein wichtiges Hilfsmittel dar. Durch Vergleich mit Experimenten können Modelle entwickelt und getestet werden, wobei das Ziel darin besteht, ein Modell zu besitzen, das möglichst viele Experimente „richtig“ beschreibt. Mit diesem Modell lassen sich dann Vorhersagen über optimale Abscheidungsbedingungen treffen.

Das Prinzip des Diamant-CVD-Verfahrens veranschaulicht Abbildung 6.1. Das Frischgas, ein Gemisch aus Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, strömt auf ein Substrat, auf dem sich Diamant abscheidet. Zur Abscheidung muß die Gasphase aktiviert werden. Dies kann durch unterschiedliche Verfahren geschehen [32, 201, 203]. Die vier wichtigsten sind Heißdraht-CVD (HFCVD; **H**ot **F**ilament **C**VD), Flammen-CVD (CACVD; **C**ombustion **A**ssisted **C**VD), Mikrowellen-CVD (MWCVD; **M**icrowave **C**VD) und Plasmajet-CVD, wobei hier das zweite Verfahren im Abschnitt 6.3 ausführlich behandelt wird.

Alle Verfahren arbeiten bei Substrattemperaturen von ungefähr 1000 K und Drücken zwischen 20 mbar und 1 bar. Durch die Aktivierung der Gasphase werden Radikale erzeugt, die zum Substrat diffundieren und das Diamantwachstum bewirken. Beim Heißdraht-, Mikrowellen- und Plasmajetverfahren besteht das Frischgas überwiegend aus Wasserstoff ($\approx 99 \text{ Vol.}\%$) und nur zu einem geringen Anteil ($\approx 1 \text{ Vol.}\%$) aus Kohlenwasserstoffen (meistens CH_4). Bei der Flammen-CVD setzt sich das Frischgas aus Sauerstoff und Brennstoff (meistens C_2H_2) zusammen. Die Flammen sind brennstoffreich mit einem Φ zwischen 1,5 und 2,5 (entsprechend einem Θ zwischen 0,6 und 0,72).

Das Diamantwachstum beginnt mit der Nukleationsphase, in der sich auf dem Substrat die ersten isolierten Diamantkeime bilden. Diese Keime wachsen mit der Zeit unter Bildung eines kontinuierlichen Diamantfilms zusammen. In der zweiten Phase findet anschließend Wachstum von Diamant auf Diamant statt. Über die Nukleationsphase ist wenig bekannt, obwohl sie Ge-

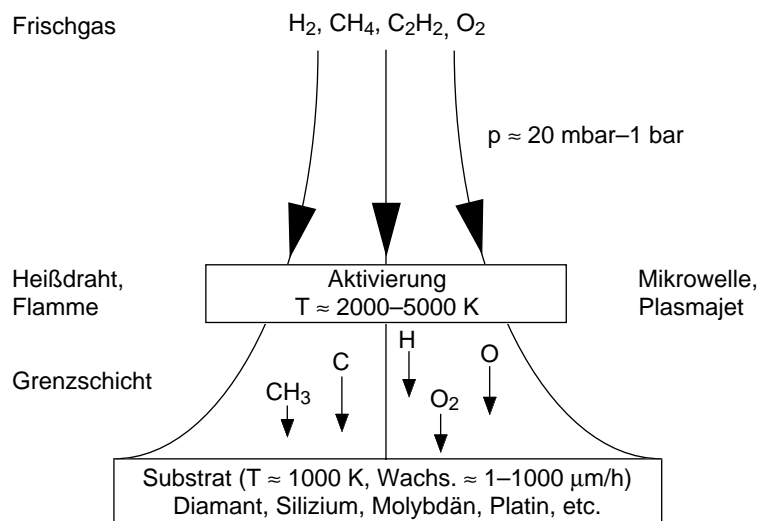


Abbildung 6.1: Prinzip der Diamantabscheidung aus der Gasphase.

genstand intensiver Forschung ist (Übersicht in Referenzen [32,33,202,204]). Auch von einem detaillierten Verständnis der zweiten Phase ist man weit entfernt. Es ist viel über den sogenannten „Precursor“, d. h. über diejenige Spezies in der Gasphase, die zum Diamantwachstum führt, spekuliert worden. Es wurden verschiedene Wachstumsmechanismen mit CH_3 [205–210] und Acetylen [211–214] vorgeschlagen. Es gibt allerdings deutliche experimentelle Hinweise [215–222], daß eine C_1 -Spezies die das Wachstum kontrollierende Komponente darstellt.

6.2 Wachstumsmechanismus

In diesem Abschnitt wird ein Wachstumsmechanismus für die (2×1) -rekonstruierte $\text{C}(100)$ -Oberfläche entwickelt. Er basiert im wesentlichen auf dem CH_3 -Mechanismus von Harris und Goodwin [209]. Allerdings werden Änderungen und Erweiterungen vorgenommen. So wird in dieser Arbeit Wachstum nur an monoatomaren Stufen zugelassen. Es werden zusätzlich Reaktionen eingebaut, die die Anlagerung von CH_2 - und CH -Radikalen sowie Kohlenstoffatomen an die Diamantoberfläche beschreiben. Außerdem werden Reaktionen mit O_2 -Molekülen und Sauerstoffatomen betrachtet, die zu einer Oxidation und damit dem Abbau der Diamantschicht führen.

6.2.1 CH_3 -Mechanismus

Der obere Teil von Abbildung 6.2 zeigt das Modell einer monoatomaren Stufe auf der rekonstruierten $\text{C}(100)$ -Oberfläche. Die wesentlichen Elemente des Reaktionsmechanismus, der die Fortpflanzung der Stufenversetzung beschreibt, sind im unteren Teil von Abbildung 6.2 schematisch wiedergegeben. Der Reaktionsmechanismus besteht aus 15 reversiblen Reaktionen, die in Tabelle 6.2 aufgeführt sind.

In Tabelle 6.2 werden Oberflächenspezies durch ein „s“ gekennzeichnet, „r“ steht für „Radikal“. Die „Bulkspezies“ $\text{C}(\text{D})$ beschreibt ein C-Atom, das in das Diamantgitter eingebunden ist. Die

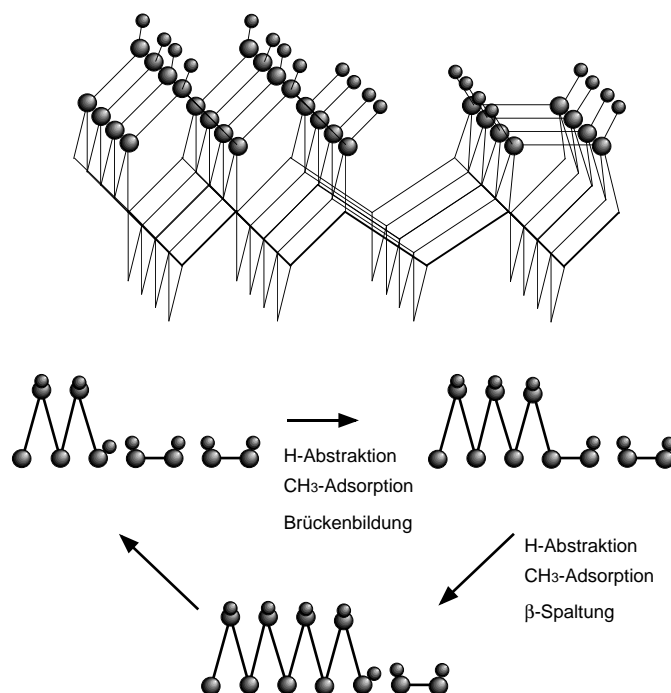


Abbildung 6.2: Monoatomare Stufe auf der rekonstruierten C(100)-Oberfläche und die wichtigsten Reaktionssschritte, die zur Stufenfortpflanzung führen. Die Oberflächenplätze sind mit H-Atomen (kleine Kugeln) besetzt.

Nomenklatur der Oberflächenspezies ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Es werden zwei Arten von Oberflächenplätzen unterschieden: Dimer- und Stufenplätze. Dimerplätze liegen an einem C-Atom auf der Oberfläche mit einer Dimerbindung zum benachbarten C-Atom. Zum Beispiel steht CH(s) für ein an einem Dimerplatz adsorbiertes H-Atom. Bei Stufenplätzen ist das C-Atom auf der Oberfläche über eine C-Brücke an das benachbarte C-Atom gebunden. Spezies an Stufenplätzen werden mit einem „T“ am Anfang gekennzeichnet („T“ steht für engl. „trough“, deutsch „Mulde“). So bezeichnet TCH(s) ein adsorbiertes H-Atom an einem Stufenplatz.

Durch die Definition von Stufen- und Dimerplätzen ist es möglich, eine mittlere Stufenplatzdichte zu definieren. Der Mechanismus, wie er in Tabelle 6.2 gegeben ist, erhält die Anzahl der Stufenplätze. Deshalb geht als frei wählbarer Parameter in die Simulation die mittlere Stufenplatzdichte ein. Dieser Wert wird in allen Rechnungen auf 3 % gesetzt, d. h. es wurde angenommen, daß auf der rekonstruierten C(100)-Oberfläche 3 % aller verfügbaren Plätze Stufenplätze darstellen. Dieser Wert ist eine Abschätzung, aber Experimente [223–225] zeigen, daß die (100)-Oberfläche während des Wachstums relativ glatt bleibt.

Reaktionen (1) und (2) in Tabelle 6.2 beschreiben die H-Atom-Abstraktion bzw. -Adsorption an einem Dimerplatz, Reaktionen (12) und (13) dasselbe für einen Stufenplatz. Reaktion (3) ist die CH₃-Adsorption an einem Dimerplatz. CH₃-Adsorption an einem Stufenplatz ist auf Grund sterischer Hinderungen verboten [209], was auch mit den Berechnungen von Skokov et al. [210] übereinstimmt. Diese quantenmechanischen Berechnungen ergeben für eine CH₃-Adsorption an einen Stufenplatz eine Aktivierungsenergie von 62 kJ/mol, während die gleiche Reaktion an einen Dimerplatz ohne Aktivierungsenergie abläuft.

Reaktion	k_f	ΔH_{1200}	ΔS_{1200}
(1) $\text{CH(s)} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C(s,r)} + \text{H}_2$	$1,7 \cdot 10^{14} e^{-44,39/RT}$	-26,0	22,3
(2) $\text{C(s,r)} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	-421,2	-137,4
(3) $\text{C(s,r)} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{s})$	$5,0 \cdot 10^{12}$	-339,1	-176,7
(4) $\text{CH}_3(\text{s}) + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{s,r}) + \text{H}_2$	$2,8 \cdot 10^7 e^{-32,24/RT}$	-33,5	28,5
(5) $\text{CH}_2(\text{s,r}) + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{s})$	$1,0 \cdot 10^{13}$	-413,7	-143,6
(6) $\text{CH}_2(\text{s,r}) + \text{H} \rightleftharpoons \text{C(s,r)} + \text{CH}_3$	$3,0 \cdot 10^{13}$	-74,5	33,12
(7) $\text{CH}_2(\text{s,r}) + \text{TC(s)} \rightleftharpoons \text{DTC(s,r)}$	$3,8 \cdot 10^{21}$	-103,3	-11,4
(8) $\text{DTC(s,r)} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{TC(s,r)} + \text{C(D)}$	$2,0 \cdot 10^{13} e^{-36,84/RT}$	-152,3	-18,5
(9) $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH(s,r)} + \text{H}_2$	$9,0 \cdot 10^6 T^2 e^{-20,93/RT}$	-33,5	39,8
(10) $\text{CH(s,r)} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{s})$	$1,0 \cdot 10^{13}$	-398,6	-154,9
(11) $\text{CH(s,r)} + \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H} \rightleftharpoons$ $\text{CH(s)} + \text{CH(s)} + \text{H}_2$	$6,9 \cdot 10^{15} T^2 e^{-20,93/RT}$	-275,5	-10,6
(12) $\text{TCH(s)} + \text{H} \rightleftharpoons \text{TC(s,r)} + \text{H}_2$	$1,7 \cdot 10^{14} e^{-44,39/RT}$	-66,8	27,2
(13) $\text{TC(s,r)} + \text{H} \rightleftharpoons \text{TCH(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	-380,4	-142,4
(14) $\text{TCH(s)} + \text{CH}_2(\text{s,r}) + \text{H} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{TC(s)} + \text{C(D)} + \text{H}_2$	$6,4 \cdot 10^{22} e^{-44,39/RT}$	-301,7	-26,8
(15) $\text{TC(s,r)} + \text{CH}_3(\text{s}) + \text{H} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_2(\text{s}) + \text{TC(s)} + \text{C(D)} + \text{H}_2$	$1,1 \cdot 10^{16} T^2 e^{-32,24/RT}$	-268,4	-25,6

Tabelle 6.2: CH_3 -Mechanismus für die rekonstruierte C(100)-Oberfläche. ΔH_{1200} und ΔS_{1200} bezeichnen die Reaktionsenthalpie bzw. Reaktionsentropie bei 1200 K. Einheiten: k_f [cm, mol, s, kJ], ΔH_{1200} [kJ/mol], ΔS_{1200} [J/(K·mol)].

Reaktionen (4)–(6) stellen die H-Abstraktions- bzw. Additionsreaktionen an einer adsorbierten Methyl- bzw. Methylengruppe dar. Reaktion (7) ist das Öffnen einer Dimerbindung durch β -Spaltung. Wie oben erwähnt, wird diese Dimeröffnung nicht überall auf der Oberfläche, sondern nur mit der benachbarten Spezies TC(s) an einem Stufenplatz erlaubt. Über die Übergangsspezies DTC(s, r), die insgesamt zwei Oberflächenplätze (einen Dimerplatz und einen Stufenplatz) beansprucht, findet eine Brückenbildung statt, was zur Konfiguration (b) in Abbildung 6.3 führt.

Reaktionen (9)–(11) stellen die Bildung neuer Dimerbindungen zwischen zwei benachbarten Kristallebenen senkrecht zur Zeichenebene in Abbildung 6.3 dar. Dadurch erreicht man Struktur (c) in Abbildung 6.3. Schließlich beschreiben Reaktionen (14) und (15) die Brückenbildung von einer adsorbierten Methylen- bzw. Methylgruppe an einem Dimerplatz zu einem benachbarten Stufenplatz. Struktur (d) in Abbildung 6.3 ist äquivalent zu Struktur (a), und der Kreis ist damit geschlossen.

Die meisten Reaktionsgeschwindigkeiten in Tabelle 6.2 sind von Harris und Goodwin [209] übernommen, die diese Koeffizienten aus analogen Gasphasenreaktionen von Alkanen ableiteten. Die einzige Ausnahme ist die Abstraktion tertiärer H-Atome (Reaktionen (1), (12) und (14)), bei denen der von Chang et al. [226] berechnete Geschwindigkeitskoeffizient für die Abstraktion von H-Atomen auf der C(111)-Oberfläche benutzt wird. Jeder Geschwindigkeitskoeffizient wird mit dem Faktor $\Gamma^{(n-1)}$ skaliert, um die richtige Dimension sicherzustellen. Dabei stellt

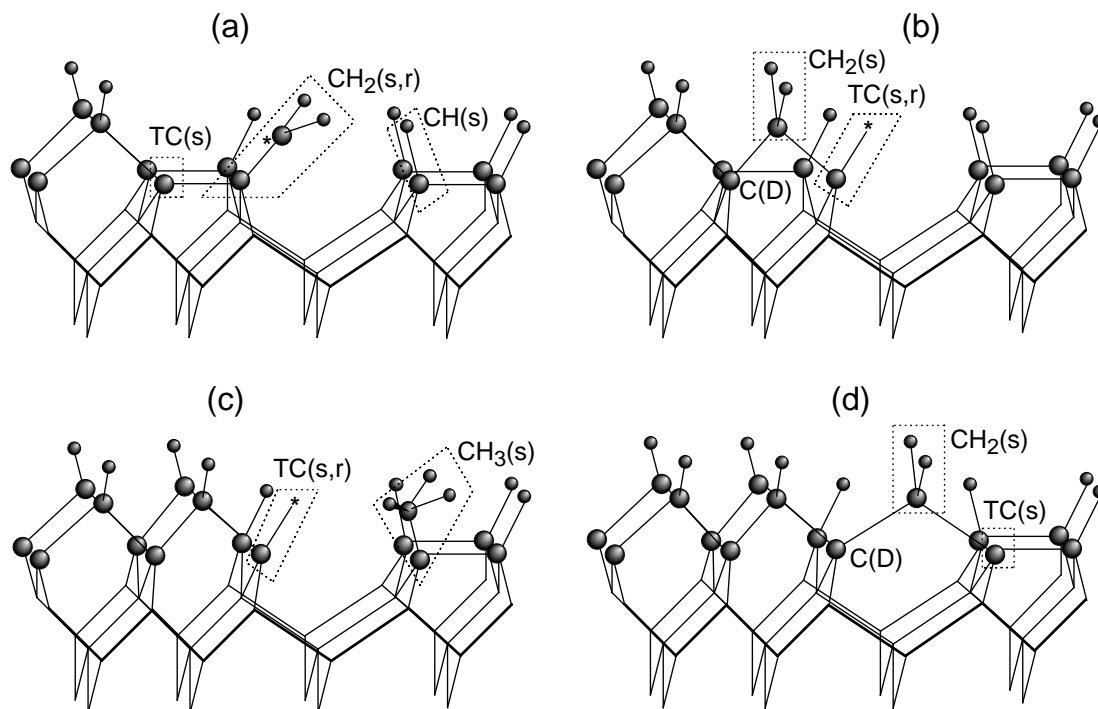


Abbildung 6.3: Nomenklatur der Oberflächenspezies in Tabelle 6.2.

n die Anzahl der Oberflächenspezies auf der Eduktseite jeder Reaktionsgleichung dar. Für die Oberflächenplatzdichte Γ wurde der Wert für die rekonstruierte C(100)-Oberfläche eingesetzt ($2,61 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$).

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen in Tabelle 6.2 werden mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie bestimmt. Zu diesem Zweck benötigt man thermodynamische Daten der Oberflächenspezies. Harris und Goodwin [209] haben die Enthalpie und Entropie für Modellcluster, die die rekonstruierte C(100)-Oberfläche repräsentieren, mit den empirischen Kraftfeldern MM2 [227] und MM3 [228] berechnet. Diese Daten wurden in der vorliegenden Arbeit benutzt, um die Enthalpie und die Entropie der Oberflächenspezies bei einer Temperatur von 1200 K zu berechnen. Die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten wurden direkt aus den Daten von Coltrin und Dandy [229] übernommen.

6.2.2 CH₂-, CH- und C-Mechanismus

In diesem Abschnitt soll der CH₃-Mechanismus, wie er in Tabelle 6.2 gegeben ist, erweitert werden, so daß er generell die Anlagerung von C₁-Spezies an die rekonstruierte C(100)-Oberfläche beschreibt. Es werden dazu Reaktionen mit CH₂- und CH-Radikalen sowie C-Atomen eingeführt, die in Tabelle 6.3 aufgelistet sind. Reaktion (16) stellt die Adsorption von Methylenradikalen dar, die dann durch Folgereaktionen, wie sie in Tabelle 6.2 aufgeführt sind, weiterreagieren können. Reaktionen (17)–(19) beschreiben die direkte Anlagerung von CH₂- und CH-Radikalen sowie C-Atomen an einer Stufe auf der rekonstruierten C(100)-Oberfläche. Das Prinzip dieser Anlagerung veranschaulicht Abbildung 6.4 am Beispiel von C-Atomen. Ein C-Atom kann an

Reaktion	k_f	ΔH_{1200}	ΔS_{1200}
(16) $C(s,r) + CH_2 \rightleftharpoons CH_2(s,r)$	$1,0 \cdot 10^{13}$	-393,1	-164,0
(17) $C(s,r) + TC(s,r) + CH_2 \rightleftharpoons CH_2(s) + TC(s) + C(D)$	$3,8 \cdot 10^{21}$	-628,0	-218,0
(18) $C(s,r) + TCH(s) + CH \rightleftharpoons CH_2(s) + TC(s) + C(D)$	$3,8 \cdot 10^{21}$	-675,4	-197,5
(19) $C(s,r) + TCH(s) + C \rightleftharpoons CH(s,r) + TC(s) + C(D)$	$7,6 \cdot 10^{21}$	-634,9	-144,7

Tabelle 6.3: Reaktionen von CH_2 - und CH -Radikalen sowie C-Atomen mit der rekonstruierten C(100)-Oberfläche. Einheiten und Bezeichnungen wie in Tabelle 6.2.

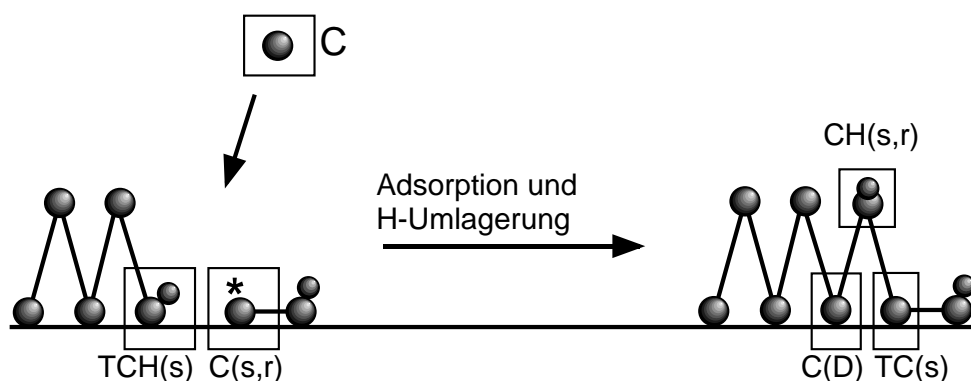


Abbildung 6.4: Prinzip der direkten Anlagerung von C-Atomen an einer Stufe auf der rekonstruierten C(100)-Oberfläche.

einem freien Dimerplatz mit einem benachbarten H-Atom an einem Stufenplatz adsorbieren. In einem zweiten Schritt findet eine H-Umlagerung vom Stufenplatz zum adsorbierten C-Atom statt. Es entstehen ein adsorbiertes CH -Radikal und ein freier Stufenplatz, die schließlich zu einer C-Brücke rekombinieren. Analog geschieht die Anlagerung von CH -Radikalen. Bei der direkten Anlagerung von CH_2 -Radikalen fällt hingegen die H-Umlagerung weg, da in diesem Fall schon zwei benachbarte freie Oberflächenplätze vorhanden sein müssen.

Für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen (17)–(19) wird angenommen, daß die H-Umlagerung bzw. Brückenbildung viel schneller als der Adsorptionsschritt ablaufen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Adsorptionsreaktionen werden grob abgeschätzt, wobei die Aktivierungsenergie gleich Null gesetzt wird – einem typischen Wert für Radikal-Radikal-Rekombinationen. Für die präexponentiellen Faktoren werden Werte von $1 \cdot 10^{13}$ für die Adsorption von CH_2 - und CH -Radikalen bzw. $2 \cdot 10^{13}$ für die Adsorption von C-Atomen angenommen. Die Werte für Reaktionen (17)–(19) werden hierbei aus Dimensionsgründen jeweils mit dem Faktor Γ^{-1} skaliert. Der Wert für die C-Atome entspricht einem Haftkoeffizienten von 0,8 bei 1000 K [230].

Reaktion	k_f	ΔH_{1200}	ΔS_{1200}
(20) $C(s,r) + O \rightarrow CO(s)$	$1,0 \cdot 10^{13}$		
(21) $C(s,r) + C(s,r) + O_2 \rightarrow$ $CO(s) + CO(s)$	$3,8 \cdot 10^{22} e^{-52,0/RT}$		
(22) $CO(s) + C(D) \rightarrow C(s,r) + CO$	$2,8 \cdot 10^{11} e^{-188,0/RT}$		
(23) $CH(s) + OH \rightleftharpoons C(s,r) + H_2O$	$5,7 \cdot 10^{10} T^{0,5} e^{-0,3/RT}$	-89,3	9,2
(24) $TCH(s) + OH \rightleftharpoons TC(s,r) + H_2O$	$5,7 \cdot 10^{10} T^{0,5} e^{-0,3/RT}$	-130,1	14,2

Tabelle 6.4: Reaktionen von O_2 -Molekülen sowie O- und OH-Radikalen mit der rekonstruierten C(100)-Oberfläche. Die Rückreaktionen von (20)–(22) werden vernachlässigt. Einheiten und Bezeichnungen wie in Tabelle 6.2.

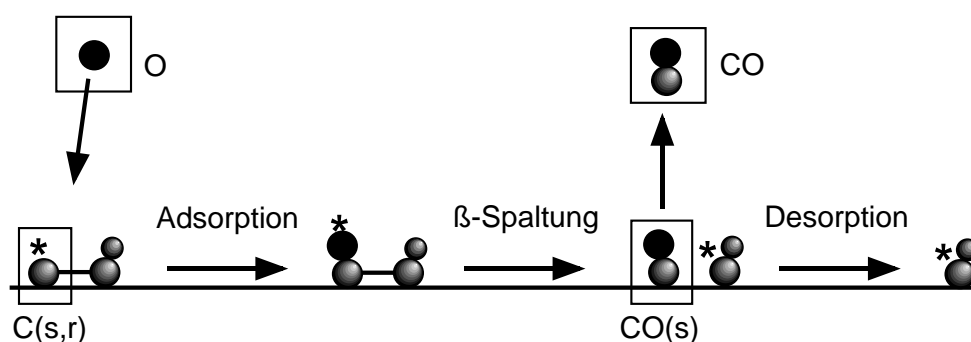


Abbildung 6.5: Oxidationsmechanismus für die rekonstruierte C(100)-Oberfläche.

6.2.3 Oxidationsmechanismus

Über die Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Diamantoberfläche gibt es im Vergleich zu Wasserstoff nur wenige Untersuchungen. Thomas et al. [231] konnten bei Zimmertemperatur und einem Druck von 10^{-6} mbar keine O_2 -Adsorption beobachten. Lurie und Wilson [232] berichten von einem sehr kleinen Haftkoeffizienten von molekularem Sauerstoff auf der Diamantoberfläche bei Zimmertemperatur im Bereich von 10^{-7} . Oxidation von Diamant konnte unter Anwesenheit von molekularem Sauerstoff bei Normaldruck und bei einer Temperatur größer als 800 K festgestellt werden [233–236]. Adsorption von O_2 -Molekülen ist also im Prinzip möglich, besitzt aber eine Aktivierungsbarriere, so daß bei Zimmertemperatur der Haftkoeffizient sehr klein ist. Molekulardynamische Studien von Skokov et al. [237] zeigen, daß die Adsorption von O_2 dissoziativ erfolgt.

Atomarer Sauerstoff adsorbiert schon bei Zimmertemperatur auf der rekonstruierten C(100)-Oberfläche [231]. Dabei wurde eine Umstrukturierung von der (2×1) -Struktur hin zur nicht-rekonstruierten (1×1) -Struktur beobachtet [231]. Dies zeigt, daß adsorbierter Sauerstoff in der Lage ist, auf der Diamantoberfläche Bindungen aufzubrechen. Das Hauptoxidationsprodukt bei Thermodesorptionsexperimenten [231] ist Kohlenmonoxid. Kohlendioxid konnte nur in geringen Mengen festgestellt werden [231]. Auf Grund obiger Überlegungen werden die Reaktionen (20)–(24) (Tab. 6.4) eingeführt. Die Reaktionen (20)–(22) stellen die Oxidation der rekonstruierten C(100)-Oberfläche zu CO dar. Reaktionen (23) und (24) sind Eley-Rideal Reaktionen der Diamantoberfläche mit OH-Radikalen, die zur H-Abstraktion analog zu Reaktionen (1) und (12)

führen. Das Prinzip der Oxidation veranschaulicht Abbildung 6.5 am Beispiel von O-Atomen. O-Atome adsorbieren an einem freien Dimerplatz (Reaktion (20)), wodurch ein CO-Radikal auf der Oberfläche entsteht. Dieses Radikal kann durch β -Spaltung die Dimerbindung an der Oberfläche aufbrechen. Anschließend kann das adsorbierte CO-Molekül desorbieren (Reaktion (22)). Die O₂-Oxidation verläuft analog, aber mit dem Unterschied, daß die Adsorption dissoziativ erfolgt (Reaktion (21)). Die Rückreaktionen von Reaktion (20)–(22) werden vernachlässigt, da sie keine Rolle spielen. Für den präexponentiellen Faktor der Adsorption des atomaren Sauerstoffs wird ein typischer Wert eingesetzt (siehe Abschnitt 6.2.2), und die Aktivierungsenergie von Reaktion (20) wird, typisch für eine Radikal-Radikal-Rekombination, auf Null gesetzt. Da keine Daten für die Aktivierungsenergie der dissoziativen O₂-Adsorption auf der Diamantoberfläche vorliegen (Reaktion (21)), wird der experimentell bestimmte Wert [238] von 52 kJ/mol für die dissoziative O₂-Adsorption auf der Graphitoberfläche verwendet. Der Geschwindigkeitskoeffizient der CO-Desorption (Reaktion (22)) stammt aus einem Thermodesorptionsexperiment [239]. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktionen (23) und (24) werden anhand der analogen Gasphasenreaktion $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \rightarrow t\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$ abgeschätzt [240].

6.3 Flammenreaktor

Erstmals hat im Jahr 1989 die Gruppe um Hirose [242] demonstriert, daß es möglich ist, mit einem konventionellen Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner Diamantschichten zu erzeugen. In den folgenden Jahren wurde dieser Ansatz weiterverfolgt [243–247]. Dabei konnten Abscheidungsgeschwindigkeiten von bis zu 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ erreicht werden [243]. Trotz der hohen Abscheidungsgeschwindigkeiten hat diese Methode entscheidende Nachteile. Zum einen ist wegen des großen Wärmeflusses eine aufwendige Kühlung des Substrats notwendig, zum anderen ist der Durchmesser der erzeugten Diamantschichten auf wenige Millimeter begrenzt.

Diamantschichten wesentlich größeren Durchmessers erzielt man mit substratstabilisierten, laminaren, flachen Acetylen-Sauerstoff-Flammen [248–250]. In diesen Experimenten konnten bei Atmosphärendruck homogene Diamantschichten mit einem Durchmesser von bis zu 20 mm abgeschieden werden. Die Nachteile dieser Methode bleiben die aufwendige Kühltechnik für Substrat und Brenner und die relativ großen Flußgeschwindigkeiten von ca. 50 m/s.

Ein anderer Ansatz, um möglichst große homogene Schichten herzustellen, sind laminare, flache Acetylen-Sauerstoff-Vormischflammen im Niederdruckbereich [251, 252]. Mit diesen Flammen lassen sich Diamantschichten mit einer Fläche von bis zu 20 cm² abscheiden. Außerdem kann die Substrattemperatur wegen des im Vergleich zu Flammen bei Atmosphärendruck geringeren Wärmeflusses leichter kontrolliert werden. Die Abscheidungsgeschwindigkeit liegt bei maximal 5 $\mu\text{m}/\text{h}$, d. h. um eine Größenordnung niedriger als bei Atmosphärendruck.

6.3.1 Formulierung des Modells

Die Simulation der Diamantabscheidung durch eine laminare, flache Vormischflamme beruht wiederum auf der Staupunktanordnung mit chemisch reaktiver Platte. Das Modell beschreibt die Region zwischen Gaseinlaß und Substrat. Das Reaktionsschema in der Gasphase wird,

	Kim und Cappelli [252]	Goodwin et al. [254]
Druck	53 mbar	40 mbar
Äquivalenzverhältnis	2,17–2.58	2,10
v_u	4,3 m/s	8,3 m/s
L	5 mm	10 mm
Substrat	Molybdän	Silizium
Substrattemperatur	1000–1350 K	1070–1140 K

Tabelle 6.5: Bedingungen für die Experimente von Kim und Cappelli [252] und Goodwin et al. [254]. v_u bezeichnet die Gasgeschwindigkeit am Brenner und L den Abstand zwischen Brenner und Substrat.

bis auf eine Veränderung die C-Atome und CH-Radikale betreffend, direkt aus Arbeiten zur Modellierung der Gasphasenchemie in Flammen übernommen [17, 20, 241, 253].

Als Reaktionsmechanismus auf der Substratoberfläche wird der in den Tabellen 6.2, 6.3 und 6.4 aufgeführte Mechanismus benutzt. Er beinhaltet neben der CH_3 -Anlagerung auch die Anlagerung von CH_2 -, CH-Radikalen und C-Atomen. Außerdem wird die Oxidation der Diamantschicht durch O_2 -Moleküle und O-Atome berücksichtigt.

Bei den Randbedingungen am Einströmrand wird die Rückdiffusion der Spezies zum Brenner berücksichtigt und angenommen, daß auf der Brenneroberfläche H-Atome zu H_2 -Molekülen rekombinieren.

6.3.2 Acetylen-Sauerstoff-Flammen bei niedrigem Druck

Die in diesem Abschnitt vorgestellten laminaren, flachen Acetylen-Sauerstoff-Flammen im Niederdruckbereich beruhen auf den Experimenten von Kim und Capelli [252] sowie Goodwin et al. [254]. Die Bedingungen dieser Experimente sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Beide Gruppen verwenden ähnliche Bedingungen zur Diamantabscheidung. Der wesentliche Unterschied liegt in der Größe des Abstands zwischen Brenner und Substrat, der einen großen Einfluß auf die beobachtete Diamantwachstumsgeschwindigkeit hat (siehe unten).

Flammenstruktur Abbildung 6.6 zeigt das Temperaturprofil und die Molenbruchprofile der wichtigsten Spezies in der Flamme von Kim und Cappelli. Hauptoxidationsprodukt in dieser Flamme ist CO. Am Substrat sind ca. 0,3 Vol.% CH_3 -Moleküle und 0,02 Vol.% C-Atome vorhanden. Bei diesen Konzentrationen leisten beide Spezies einen vergleichbaren Beitrag zum Diamantwachstum. Der Molenbruch der O-Atome am Substrat ist mit ca. $2 \cdot 10^{-5}$ relativ klein, trotzdem spielen die O-Atome im Oxidationsprozeß eine entscheidende Rolle (siehe unten).

Beim Temperaturprofil dieser brennerstabilisierten Flamme fällt auf, daß die Maximaltemperatur von 3628 K ca. 650 K über der adiabatischen Flammentemperatur von 2974 K liegt. Der Grund für dieses sogenannte super-adiabatische Verhalten liegt in der Tatsache, daß im thermodynamischen Gleichgewicht ein sehr hoher Dissoziationsgrad von H_2 vorliegt. Eine adiabatische, homogene Simulation für die Eingangsgasmischung bei einem Druck von 53 mbar mit dem Programmpaket HOMRUN [21] ergibt im thermodynamischen Gleichgewicht 24 Vol.% H

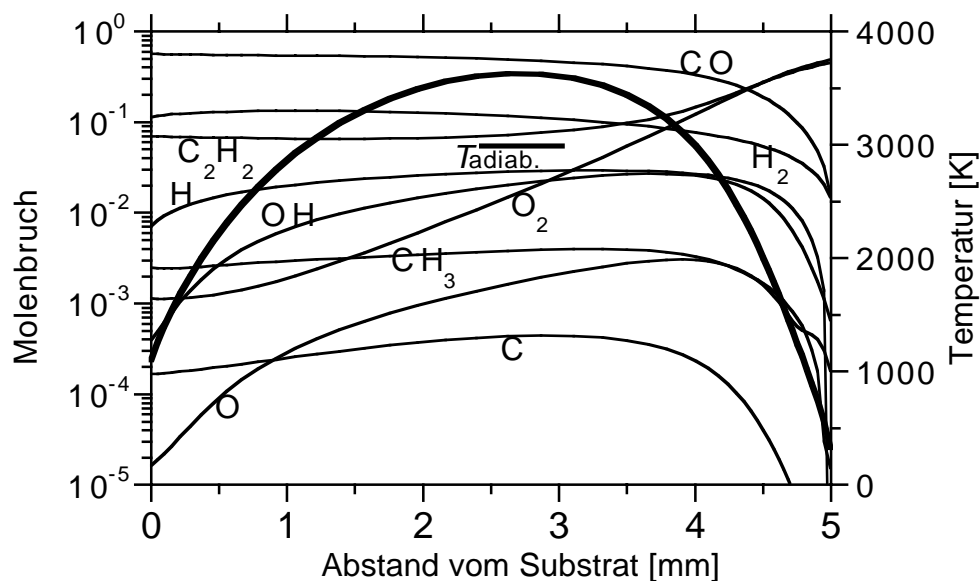


Abbildung 6.6: Temperaturprofil (dicke Linie) und Speziesprofile in der Acetylen-Sauerstoff-Flamme von Kim und Cappelli (siehe Tabelle 6.5) bei einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 2,34$ und einer Substrattemperatur von 1100 K.

und 15 Vol.% H_2 bei der adiabatischen Flammentemperatur von 2974 K. Abbildung 6.6 zeigt hingegen nur maximal 3 Vol.% Wasserstoffatome. Dies liegt daran, daß die druckabhängige Reaktion,



bei diesen Flammen zu langsam abläuft, um den Dissoziationsgrad im Gleichgewicht zu erzielen. Da Reaktion 6.1 endotherm ist, resultiert daraus eine höhere Flammentemperatur als die adiabatisch berechnete.

Superadiabatische Flammentemperaturen werden auch in Acetylen-Sauerstoff-Flammen bei Atmosphärendruck vorhergesagt [255] und experimentell bestätigt [256]. Auf diese Flammen wird in Abschnitt 6.3.3 noch näher eingegangen.

Diamantwachstum in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis Φ In Abbildung 6.7 sind die Wachstumsgeschwindigkeiten für Acetylen-Sauerstoff-Flammen unter den Bedingungen von Tabelle 6.5 als Funktion des Äquivalenzverhältnisses Φ aufgetragen. Die Substrattemperatur ist dabei konstant 1100 K für die Flamme von Kim und Cappelli bzw. 1140 K für die Flamme von Goodwin et al. Man erkennt, daß die berechnete von der experimentell beobachteten Wachstumsgeschwindigkeit nur um einen Faktor zwei abweicht. Kim und Cappelli [252] beobachteten bei Äquivalenzverhältnissen kleiner als 2,17 kein Diamantwachstum mehr, während sie für größere Äquivalenzverhältnisse einen starken Anstieg des Diamantwachstums feststellten. Dieses Verhalten kann das Modell qualitativ wiedergeben. Die experimentelle Beobachtung einer drastischen Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit für Äquivalenzverhältnisse kleiner als ca. 2,2 ist nur mit dem vollständigen Oberflächenreaktionsmechanismus, der auch die Oxidation

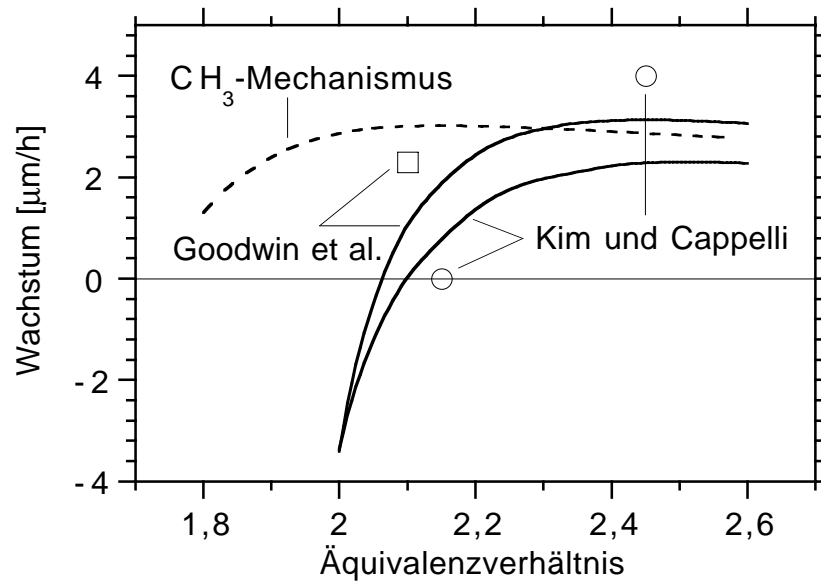


Abbildung 6.7: Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis Φ für zwei verschiedene Bedingungen (Tabelle 6.5). Substrattemperaturen: $T_S = 1100$ K (Kim und Cappelli) bzw. $T_S = 1140$ K (Goodwin et al.). Durchgezogene Linien: Simulation mit vollständigem Oberflächenreaktionsmechanismus (Tabellen 6.2, 6.3 und 6.4). Gestrichelte Linie: Simulation ausschließlich mit CH_3 -Mechanismus (Tabelle 6.2) für die Bedingungen von Kim und Cappelli. Symbole: Experiment.

der Diamantschicht beinhaltet, zu erklären. Die Simulation mit einem Oberflächenreaktionsmechanismus, der nur die CH_3 -Anlagerung beschreibt (gestrichelte Linie in Abbildung 6.7), ergibt einen Abfall des Wachstums erst für Äquivalenzverhältnisse unter 1,9, was in qualitativem Widerspruch zum Experiment steht.

In Abbildung 6.8 ist der Beitrag einiger Gasphasenspezies zum Diamantwachstum in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis dargestellt. Der Oxidationsbeitrag der O-Atome steigt mit sinkendem Äquivalenzverhältnis stark an. Ab einem Äquivalenzverhältnis von 2,1 überwiegt der Oxidationsbeitrag der O-Atome das Wachstum, so daß eine Netto-Oxidation der Diamantschicht stattfindet (siehe Abbildung 6.7). Der Oxidationsbeitrag der O_2 -Moleküle ist annähernd konstant.

Der Beitrag der CH_3 -Moleküle und der C-Atome zum Diamantwachstum ist vergleichbar. Das Wachstum auf Grund der CH - und $^3\text{CH}_2$ -Radikale ist etwa eine Größenordnung kleiner und liegt im Bereich von jeweils $0,15 \mu\text{m/h}$.

Mit den obigen Betrachtungen läßt sich auch verstehen, warum bei den Bedingungen von Goodwin et al. bei einem Äquivalenzverhältnis von 2,1 noch Diamantwachstum stattfindet, während Kim und Cappelli bei gleichem Äquivalenzverhältnis kein Wachstum mehr feststellten. Goodwin et al. nutzten einem im Vergleich zu Kim und Cappelli größeren Abstand zwischen Brenner und Substrat. Je geringer der Abstand zwischen Brenner und Substrat gewählt wird, desto größer ist die Konzentration der O-Atome am Substrat. Da die O-Atome für den drastischen Wachstumsabfall in Abbildung 6.7 verantwortlich sind, benötigt man bei geringerem Abstand ein größeres Äquivalenzverhältnis, um ein Netto-Diamantwachstum zu beobachten.

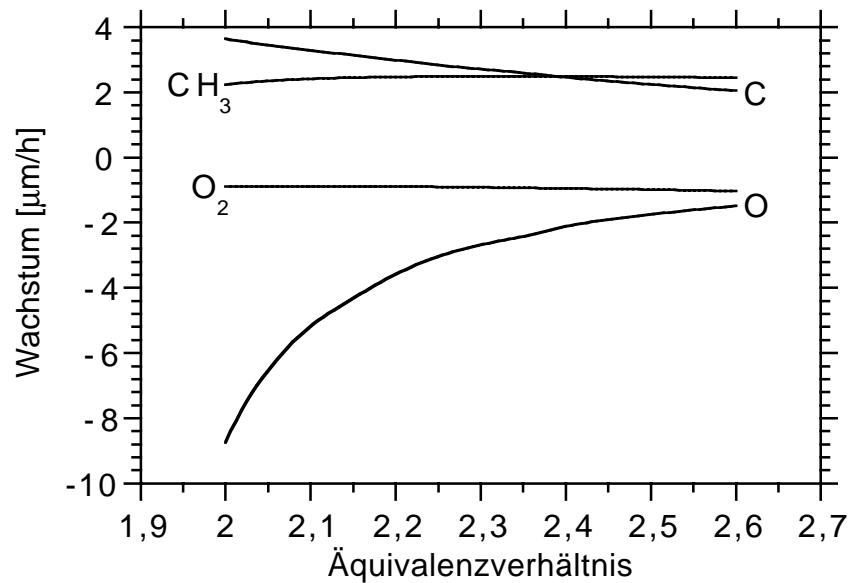


Abbildung 6.8: Beitrag der einzelnen Spezies zum Diamantwachstum in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis Φ . Das Wachstum auf Grund der CH- und $^3\text{CH}_2$ -Radikale beträgt jeweils etwa $0,15 \mu\text{m/h}$ und ist hier nicht eingezeichnet. Bedingungen: Kim und Cappelli (Tabelle 6.5) bei einer Substrattemperatur von 1100 K.

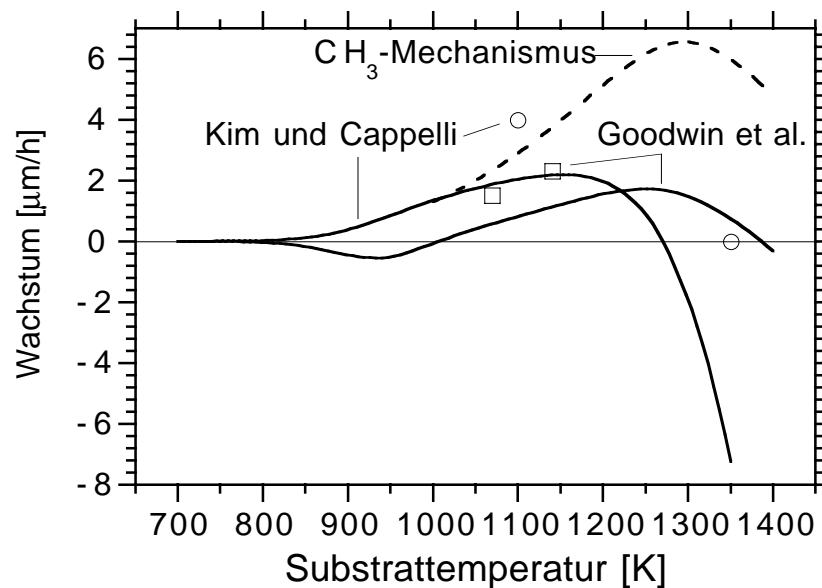


Abbildung 6.9: Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für zwei verschiedene Bedingungen (Tabelle 6.5). Äquivalenzverhältnisse: $\Phi = 2,34$ (Kim und Cappelli) bzw. $\Phi = 2,1$ (Goodwin et al.). Durchgezogene Linien: Simulation mit vollständigen Oberflächenreaktionsmechanismus (Tabellen 6.2, 6.3 und 6.4). Gestrichelte Linie: Simulation ausschließlich mit CH_3 -Mechanismus (Tabelle 6.2) für die Bedingungen von Kim und Cappelli. Symbole: Experiment.

Diamantwachstum in Abhängigkeit von der Substrattemperatur Abbildung 6.9 zeigt die Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Substrattemperatur unter den Bedingungen

von Tabelle 6.5. Das konstant gehaltene Äquivalenzverhältnis Φ beträgt 2,34 für die Flamme von Kim und Cappelli bzw. 2,1 für die Flamme von Goodwin et al. Die Simulation gibt die beobachteten Wachstumsgeschwindigkeiten größenordnungsmäßig wieder. Kim und Cappelli [252] beobachteten einen Rückgang der Diamantwachstumsgeschwindigkeit oberhalb einer Substrattemperatur von ca. 1240 K. Ab einer Substrattemperatur von ca. 1350 K konnte in diesem Experiment kein Diamantwachstum mehr festgestellt werden. Dieser Verlauf wird von der Simulation qualitativ wiedergegeben. Das Maximum und die Temperatur, ab der kein Diamantwachstum mehr stattfindet, liegen in der Simulation bei 1150 K bzw. 1280 K, d. h., 50–100 K niedriger als im Experiment, was aber angesichts der Tatsache, daß die Spezieskonzentrationen wichtiger Radikale wie der C- oder O-Atome im Modell mit einer Unsicherheit von mindestens einem Faktor zwei behaftet sind, vertretbar ist.

Die experimentelle Beobachtung eines drastischen Abfalls der Wachstumsgeschwindigkeit für Substrattemperaturen größer 1240 K unter den Bedingungen von Kim und Cappelli ist qualitativ nur mit dem vollständigen Oberflächenreaktionsmechanismus zu erklären. Eine Simulation mit einem reinem CH_3 -Mechanismus würde selbst bei einer Substrattemperatur von 1400 K im Widerspruch zum Experiment noch ein Diamantwachstum von ca. 5 $\mu\text{m}/\text{h}$ vorhersagen (gestrichelte Linie in Abbildung 6.9). Der starke Abfall ist auf die zunehmende Oxidation der Diamantschicht durch Sauerstoff zurückzuführen.

6.3.3 Acetylen-Sauerstoff-Flammen bei Normaldruck

Die hier vorgestellte laminare, flache Acetylen-Sauerstoff-Flamme bei Normaldruck beruht auf einem Experiment von Murayama und Uchida [248]. Die Bedingungen dieses Experiments sind in Tabelle 6.6 aufgeführt. In Abbildung 6.10 ist das dazugehörige Temperaturprofil der substratstabilisierten Flamme dargestellt (durchgezogene Linie). Die Dicke des simulierten Profils ist im Vergleich zu den CARS-Temperaturmessungen von Bertagnolli und Lucht [256] zu groß. Auch das von Meeks et al. [255] berechnete Temperaturprofil für diese Flamme zeigt ein im Vergleich zum Experiment von Bertagnolli und Lucht zu breites Temperaturprofil. Bertagnolli und Lucht [256] vermuteten als Ursache Unterschiede zwischen simuliertem und experimentellem Geschwindigkeitsprofil. Eine Veränderung des simulierten Geschwindigkeitsprofils durch eine künstliche Erhöhung der Frischgasgeschwindigkeit auf 85 m/s ergibt eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment (gestrichelte Linie in Abbildung 6.10). Das heißt, eine mögliche Diskrepanz zwischen simuliertem und experimentellem Geschwindigkeitsprofil kommt als Ursache für das in der Simulation zu breite Temperaturprofil durchaus in Betracht.

Ein weiterer bemerkenswerter Punkt ist die von der Simulation vorhergesagte und vom Experiment bestätigte superadiabatische Flammentemperatur von ca. 3400 K, die ungefähr 300 K über der adiabatischen Flammentemperatur liegt. Der Grund für diese Tatsache liegt in dem zu niedrigen Dissoziationsgrad von H_2 in der Flamme im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Abschnitt 6.3.2).

Abbildung 6.11 zeigt die simulierten Profile der wichtigsten Gasphasenspezies für die Bedingungen von Tab. 6.6. Das Hauptoxidationsprodukt in dieser Flamme ist CO. Die Konzentration der C-Atome, O-Atome und O_2 -Moleküle am Substrat liegt in einem Bereich, in dem sie für das Wachstum keine Rolle spielen. Die simulierte Wachstumsgeschwindigkeit von 23 $\mu\text{m}/\text{h}$

Druck	1,0 bar
Frischgas	40,7 Vol.% C ₂ H ₂ , 39,5 Vol.% O ₂ und 19,8 Vol.% H ₂
v_u	47,8 m/s
L	4,5 mm
Substrat	Molybdän
Substrattemperatur	1180 K
$W_{\text{exp.}}$	40 $\mu\text{m/h}$
$W_{\text{sim.}}$	23 $\mu\text{m/h}$

Tabelle 6.6: Bedingungen für das Experiment von Murayama und Uchida [248]. v_u bezeichnet die Gasgeschwindigkeit am Brenner, L den Abstand zwischen Brenner und Substrat, $W_{\text{exp.}}$ die beobachtete und $W_{\text{sim.}}$ die simulierte Wachstumsgeschwindigkeit.

kommt einzig durch die CH₃-Moleküle zustande. Sie ist, im Vergleich zu der von Murayama und Uchida [248] beobachteten Wachstumsgeschwindigkeit von 40 $\mu\text{m/h}$, um einen Faktor zwei zu niedrig. Da die Spezieskonzentrationen bei diesen brennstoffreichen Bedingungen mit einer sehr großen Ungenauigkeit behaftet sind, kann man keine bessere Übereinstimmung in der Wachstumsgeschwindigkeit erwarten.

6.4 Zusammenfassung

Unter Verwendung des Mean-Field-Ansatzes werden experimentelle Befunde zur homoepitaktischen Deposition von Diamant in einem Flammenreaktor erfolgreich simuliert. Hierdurch wird die Tauglichkeit des zur Simulation katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse entwickelten Programmpaketes zur Behandlung verwandter Prozesse aus dem Bereich der Gasphasenabscheidung aus reaktiven Strömungen bestätigt.

Für den Prozeß der Diamantabscheidung wird ein von Harris und Goodwin vorgeschlagener chemischer Reaktionsmechanismus für das Geschehen auf der Oberfläche modifiziert und erweitert. So wird Wachstum nur an monoatomaren Stufen zugelassen. Zusätzliche Reaktionen beschreiben die Anlagerung von CH₂- und CH-Radikalen sowie Kohlenstoffatomen an die Diamantoberfläche. In Acetylen-Sauerstoff-Flammen bei niedrigem Druck leisten CH₃-Radikale und C-Atome einen vergleichbaren Beitrag zum Diamantwachstum. Als entscheidend für das Verständnis und die Reproduktion experimenteller Daten erweist sich die Ergänzung des Mechanismus um Reaktionen mit O₂-Molekülen und Sauerstoffatomen, die zu einer Oxidation der Diamantschicht führen.

Die durch das Modell erhaltenen Wachstumsgeschwindigkeiten werden mit experimentellen Daten verglichen. Das Modell ist in der Lage, die Abhängigkeit der Diamantwachstumsgeschwindigkeit von der Substrattemperatur und der Frischgaszusammensetzung qualitativ zu beschreiben. Zusätzlich zur Diamantwachstumsgeschwindigkeit werden auch die Konzentration der wichtigsten Gasphasenspezies direkt über der Substratoberfläche mit Experimenten verglichen. Während für CH₃-, CH₄- und C₂H₂-Moleküle qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt werden kann, ergeben sich für C₂H₄-Moleküle und H-Atome an der Substratoberfläche z. T. deutliche Abweichungen.

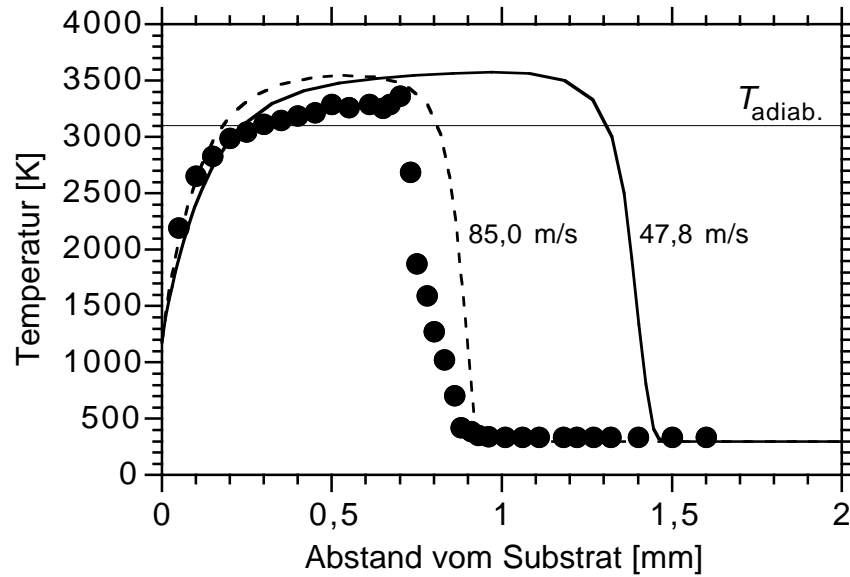


Abbildung 6.10: Temperaturprofil für die Bedingungen von Tabelle 6.6. Linien: Simulationen mit zwei unterschiedlichen Frischgasgeschwindigkeiten. Symbole: CARS-Temperaturmessungen [256].

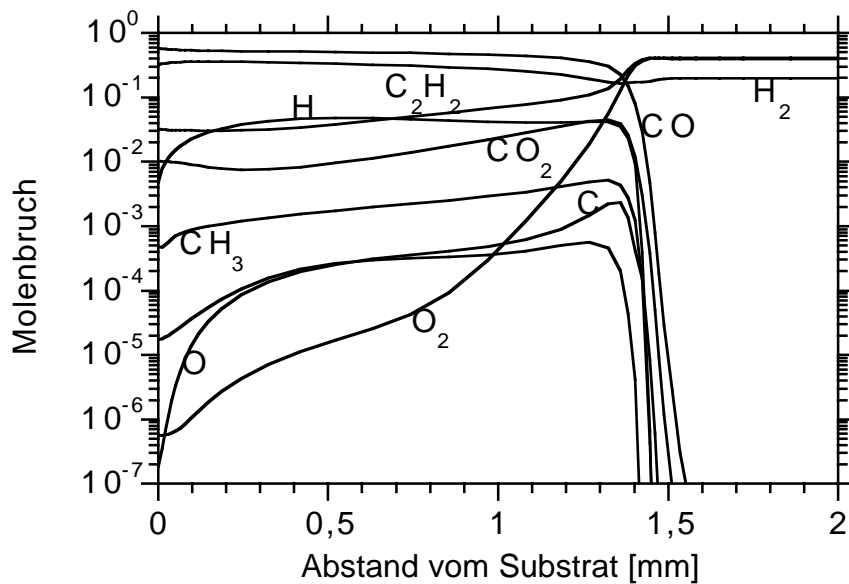


Abbildung 6.11: Simulierte Speziesprofile für die Bedingungen von Tabelle 6.6.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorgestellten Arbeit wird ein räumlich eindimensionales behandelbares Modellsystem für die numerische Simulation und experimentelle Untersuchung der katalytischen Zündung und Verbrennung für verschiedene Brennstoffe und Katalysatoren vorgestellt. Darüberhinaus wird die Anwendbarkeit von Modell und Rechenprogramm für die Materialdeposition aus einer reaktiven Gasphase am Beispiel der Diamantabscheidung erfolgreich demonstriert. Das Rechenprogramm löst hierbei die zeitabhängigen Navier-Stokes-Gleichungen für eine Staupunktströmung, die auf eine reaktive Oberfläche gerichtet ist. Die Beschreibung der Oberflächenreaktionen und der daraus resultierenden Wärmefreisetzung bilden die Randbedingungen für die Integration der Erhaltungsgleichungen in der Gasphase. Auf der Oberfläche wie in der Gasphase wird das chemische Geschehen unter Zuhilfenahme detaillierter Mechanismen aus Elementarreaktionen beschrieben. Der Transport in der Gasphase sowie zwischen dieser und der Oberfläche wird durch ein vereinfachtes Multikomponenten-Transportmodell, das auch die Thermodiffusion berücksichtigt, erfaßt.

Im Detail werden die Ergebnisse für die Zündung und Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan mit Luft bzw. Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen auf polykristallinen Platin- und Palladiumfolien vorgestellt. Die in Zusammenarbeit mit verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführten Experimente finden mit einer Ausnahme bei atmosphärischen Druck und damit unter für die Verbrennungstechnik realistischen Bedingungen statt. Mittels Ramanspektroskopie wird für den Fall der Wasserstoffoxidation auf Platin die räumliche Verteilung stabiler Gasphasenspezies oberhalb des Katalysators bestimmt. Des Weiteren werden bei 1 bis 10 mbar mit Hilfe der laser-induzierten Fluoreszenz von der Katalysatoroberfläche desorbierende OH-Radikale nachgewiesen. Bei der Zündung von CO-Sauerstoff-Mischungen auf Platin schließlich wird die Oberflächenbedeckung des Platin durch CO in-situ durch die Anwendung der Summenfrequenzspektroskopie (SFG) zeitaufgelöst verfolgt. In allen Fällen erlaubt die unter Annahme einer zufälligen Verteilung der Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche (Mean-Field-Ansatz) durchgeführte detaillierte Simulation der Zünd- und Transportvorgänge eine qualitative, meist aber auch quantitative Reproduktion der experimentellen Daten.

In Erweiterung dieses Simulationsansatzes wird ein mittels Monte-Carlo-Technik lösbares Gittergasmodell zur Simulation der an eine reaktive Gasphasenströmung gekoppelten katalytischen Oberfläche vorgestellt. Hierbei kommen erstmals sowohl für die Oberfläche als auch die Gasphase detaillierte Reaktionsmechanismen sowie ein Multikomponententransportmodell zum Einsatz. Die Kopplung zwischen Oberfläche und Gasphase geschieht in einer Weise, die es erlaubt, den komplizierten Übergang von einem kinetisch kontrollierten System vor der Zündung zu einem solchen unter Transportkontrolle nach der Zündung zu beschreiben. Der umgekehrte Prozeß des Verlöschens der katalytischen Verbrennung ist hierdurch auch zugänglich.

Der entscheidende Vorteil des Monte-Carlo-Modell gegenüber dem sonst üblichen Mean-Field-Ansatz liegt in der Möglichkeit der direkten Beschreibung von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen bestimmen Korrelationen bei der Anordnung verschiedener Adsorbate – z. B. in Form von Inselbildung –, eine Fähigkeit, die das Mean-Field-Modell nicht besitzt. Bei der Untersuchung der zeitlichen Entwicklung von Oberflächenbedeckungen sowie der Zusammensetzung der Gasphase in unmittelbarer Nachbarschaft zur Ober-

fläche treten zum Teil deutliche Unterschiede zwischen beiden Ansätzen hervor. Gekoppelt daran sind ebenfalls Unterschiede in den Bildungs- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeiten der Reaktionspartner zu beobachten. Weiterhin sind insbesondere während der Zündung erhebliche Abweichungen in der Adsorbatverteilung von einer zufälligen Verteilung zu beobachten.

Dieses so gewonnene Werkzeug für eine realistischere Beschreibung der katalytischen Zündung und Verbrennung zugrundeliegenden Oberflächenprozesse kann in Zukunft zur Beschreibung komplexer geometrischer Oberflächenkonfiguration Einsatz finden. Hierunter fallen der Einschluß von Oberflächendefekten, z. B. an Kanten und Ecken, deren unterschiedliche Reaktivität im Mean-Field-Modell nur mit erheblichen Einschränkungen beschrieben werden kann. Interessant ist hierbei auch, daß angesichts der steten Zunahme an verfügbarer Rechenleistung zu erwarten ist, daß die Monte-Carlo-Simulation auf hinreichend viele Atome ($10^6 - 10^9$) ausgedehnt werden kann, so daß Abschnitte der Oberfläche von zumindest Quadratmillimetern simuliert werden können. In diesen Bereich fallen zahlreiche, gerade für die Oxidation von CO beobachtete räumliche Musterbildungen.

In Erweiterung der Modellierung katalytischer Verbrennungsprozesse wird das Mean-Field-Ansatz-basierte Programmpaket schließlich zur Modellierung der Diamantabscheidung aus der Gasphase mittels Flammen-CVD eingesetzt. In der Literatur verfügbare Reaktionsdaten werden zu diesem Zweck um verschiedene Reaktionsschritte erweitert, wobei sich die Einführung von Schritten, die die Oxidation des gebildeten Diamanten beschreiben, als besonders wichtig erweisen. Die durch das Modell erhaltenen Wachstumsgeschwindigkeiten werden mit experimentellen Daten verglichen. Das Modell ist in der Lage, die Abhängigkeit der Diamantwachstumsgeschwindigkeit von der Substrattemperatur und der Frischgaszusammensetzung qualitativ zu beschreiben. Diese prinzipiell erfolgreiche Anwendung des Programmpaketes zur Simulation katalytischer Verbrennungsprozesse auf die Abscheidung von Diamanten aus der Gasphase zeigt die Vielseitigkeit der entwickelten Werkzeuge.

Ausgehend von den hier vorgestellten Techniken und Ergebnissen ist im Hinblick auf die weitere Entwicklung zu erwarten, daß zeit- und ortsauflösende spezies-spezifische Oberflächenmeßtechniken wie die Summenfrequenzerzeugung es in Zukunft erlauben werden, auch für kompliziertere Reaktionssysteme unter atmosphärischen Bedingungen verlässliche kinetische Daten herzuleiten. Solche Systeme sind u. a. die NO-Reduktion in Abgasreinigungssystemen bei Luftüberschuß oder die Umsetzung größerer Kohlenwasserstoffe an trägergebundenen Katalysatoren mit mehr als einer katalytisch aktiven Komponente. Basierend hierauf soll die Modellierung realistischer Katalysatoren, wie sie u. a. in Form der Dreiwegekatalysatoren für die Abgasreinigung anzutreffen sind, betrieben werden. Solche Systeme erfordern ein räumlich zumindest zweidimensionales Modell, wobei das hier für Kohlenwasserstoffe auftretende Problem sehr langer Rechenzeiten infolge hoher Spezieszahlen in der Gasphase durch den Einsatz geeignet reduzierter Gasphasenmechanismen, z. B. durch das Verfahren der intrinsischen niedrig-dimensionalen Mannigfaltigkeiten (intrinsic low-dimensional manifolds, ILDM), behandelbar ist. Die Kopplung der Oberflächenreaktionen kann mit solch komplexeren Gasphasen in formal gleicher Art und Weise wie im eindimensionalen Fall der Staupunktströmung geschehen. Es ist zu erwarten, daß aus der Anwendung solcher Modelle eine erhebliche Beschleunigung in der Entwicklung von Werkzeugen zur Optimierung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse folgt.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem akademischen Lehrer Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Warnatz für die wissenschaftliche aber auch persönliche Förderung meiner Arbeiten in Stuttgart und Heidelberg danken. Seine großzügige Unterstützung bildet das Fundament dieser Schrift und der ihr zugrunde liegenden Forschung.

Prof. Dr. Ulrich Maas möchte ich für die Hilfe bei der Lösung einiger mathematischer Probleme, seine Unterstützung bei der Programmentwicklung und für hilfreiche Anmerkungen zu einigen Punkten danken.

Den ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern an den Universitäten Stuttgart und Heidelberg – Dr. Bernhard Ruf, Dr. Rainer Schmidt, Dipl.-Phys. Daniel Chatterjee, Dipl.-Phys. Ralf Kissel-Osterrieder und Dipl.-Chem. Markus Wolf – danke ich für viele Beiträge zu diesem Vorhaben. Die Weiterentwicklung der Programme und die Sammlung der notwendigen Daten für die Simulation wurde durch ihren Einsatz und ihre Ideen erst möglich. Besonderer Dank gebührt Dr. Olaf Deutschmann, mit dem ich in vielen Diskussionen und gemeinsamer Arbeit die Grundlage für zahlreiche Publikationen und diese Schrift legen konnte. Darüberhinaus möchte ich auch allen anderen Kollegen am Institut für Technische Verbrennung (ITV) der Universität Stuttgart und der Forschungsgruppe Reaktive Strömungen am Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg für die gute Zusammenarbeit in all den Jahren danken.

Prof. Dr. Jürgen Wolfrum und seine Mitarbeiter Dr. Hans-Robert Volpp und Dipl.-Phys. Uwe Metka vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg stellten mit ihren oberflächenspezifischen Meßmethoden und den daraus gewonnenen Daten einen wichtigen Prüfstein für die Simulation der CO-Oxidation auf Platin dar. Die Raman-Messungen zur Wasserstoffoxidation an Platin wurden durch die gute Zusammenarbeit mit Prof. Dr.-Ing. Dieter Brüggemann und seinen Mitarbeitern am Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt der Universität Stuttgart ermöglicht.

Teile der Arbeiten wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 359 “Reaktive Strömung, Diffusion und Transport” gefördert. Die Experimente am Wasserstoff-Sauerstoff-System wurden während eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit einem Postdoc-Stipendium geförderten Aufenthaltes am Physics Department der Chalmers University for Technology (Göteborg, Schweden) durchgeführt. Den Professoren Arne Rosén und Bengt Kasemo sowie ihren Arbeitsgruppen danke ich für ihre Gastfreundschaft.

Die Combustion Research Facility der Sandia National Laboratories (Livermore, USA) und die Gastfreundschaft ihrer Mitarbeiter ermöglichten es mir, in Ruhe die Gedanken zu sammeln und diese Schrift zu Ende zu bringen.

Dr. Friedhelm Hoffmann und Prof. Dr. Volker Sick haben sich der Mühe des Korrekturlesens unterzogen. Verbliebene inhaltliche und sprachliche Fehler bleiben nur mir anzulasten.

Ich danke meinen Eltern dafür, daß sie mich auf diesen Weg geschickt haben.

Meiner Frau Gabriele von Dresky danke ich von Herzen für die Zeit und Geduld, ohne die eine solche Arbeit nicht gelingen kann.

A Literatur

- [1] Christmann, K., *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Band 1 der Topics in Physical Chemistry (H. Baumgärtel, E. U. Franck, W. Grünbein, Hrgb.), Springer, New York (1991).
- [2] Hollemann, A. F. und Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, S. 262, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1985).
- [3] Davy, H., *Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures*, in: The Collected Work of Sir Humphrey Davy (J. Davy, Hrgb.), Vol. 6, Smith, Elder and Co., Cornhill, London (1840).
- [4] Bond, G. C., *Heterogenous Catalysis*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [5] Fitzer, E. und Fritz, W., *Technische Chemie. Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [6] Baerns, M., *Trends: Technische Chemie 1994*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **43**, 245–248 (1995).
- [7] Pfefferle, L. D. und Pfefferle, W. C., *Catalysis in Combustion*, Catal. Rev.-Sci. Eng. **29**, 219–267 (1987).
- [8] Warnatz, J., *Physikalische Grenzen der Reduktion von Verbrennungs-Schadstoffen*, VDI-Berichte **1205**, 1–13 (1995).
- [9] Friend, C. M., *Katalyse an Oberflächen*, Spektrum der Wissenschaften **6**, 72–77 (1993).
- [10] Warnatz, J., Maas, U. und Dibble, R. W., *Combustion*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1997).
- [11] Cho, P. und Law, C. K., *Catalytic Ignition of Fuel/Nitrogen Mixtures over Platinum*, Combust. Flame **66**, 159–170 (1986).
- [12] Williams, W. R., Stenzel, M. T., Song, X. und Schmidt, L. D., *Bifurcation Behaviour in Homogeneous-Heterogeneous Combustion: II. Computations for Stagnation-Point Flow*, Combust. Flame **84**, 277–291 (1991).
- [13] Rinnemo, M., Fassihi, M. und Kasemo, B., *On the Critical Condition for Catalytic Ignition*, Chem. Phys. Lett. **211**, 60–64 (1993).
- [14] Warnatz, J., Allendorf, M. D., Kee, R. J. und Coltrin, M. E., *A Model of Elementary Chemistry and Fluid Mechanics in the Combustion of Hydrogen On Platinum Surfaces*, Combust. Flame **96**, 393–406 (1994).

- [15] Bonzel, H. P., *The Role of Surface Science Experiments in Understanding Heterogeneous Catalysis*, Surf. Sci. **68**, 236–258 (1977).
- [16] Willms, L., *Untersuchung der katalytischen CO-Oxidation mit Hilfe der nichtlinearen Summenfrequenzspektroskopie*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1998).
- [17] Warnatz, J., *Critical Survey of Elementary Reaction Rate Coefficients in the C/H/O-System*, in: Combustion Chemistry (W. C. Gardiner, Jr., Hrgb.), S. 197–360, Springer, New York (1984).
- [18] Baulch, D. L., Cox, R. A., Just, Th., Kerr, J. A., Pilling, M. J., Troe, J., Walker, R. W. und Warnatz, J., *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling*, J. Phys. Chem. Ref. Data **21**, 411–734 (1992).
- [19] Chevalier, C., Warnatz, J. und Melenk, H., *Automatic Generation of Reaction Mechanisms for the Description of the Oxidation of Higher Hydrocarbons*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94**, 1362 (1990).
- [20] Karbach, V., *Aktualisierung und Validierung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1997).
- [21] Maas, U., *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1988).
- [22] Behrendt, F. und Warnatz, J., *Simulation of Partially Premixed Methane-Air Counterflow Diffusion Flames and Comparison with Experimental Results*, in: Dynamics of Deflagrations and Reactive Systems: Flames (A. L. Kuhl, J.-C. Leyer, A. A. Borisov, W. A. Sirignano, Hrgb.), Progress in Astronautics and Aeronautics **131**, S. 145–160, AIAA, Washington, D.C. (1991).
- [23] Riedel, U., Maas, U. und Warnatz, J., *Detailed Numerical Modeling of Chemical and Thermal Nonequilibrium in Hypersonic Flows*. IMPACT Comput. Sci. Eng. **5**, 20–52 (1993).
- [24] Warnatz, J., und Maas, U., *Technische Verbrennung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1993).
- [25] Deuffhard, P., Hairer, E. und Zugck, J., *One-step and Extrapolation Methods for Differential-Algebraic Systems*, Num. Math. **51**, 501–516 (1987).
- [26] Deuffhard, P., and Nowak, U., *Large Scale Scientific Computing*, in: Progress in Scientific Computing (P. Deuffhard, B. Enquist, Hrgb.), Vol. 7, S. 37, Birkhaeuser (1987).
- [27] Behrendt, F., *Simulation laminarer Gegenstromdiffusionsflammen unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1989).

- [28] Görner, K., *Technische Verbrennungssysteme* Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [29] Manos, D. M. und Flamm, D. L., *Plasma Etching. An Introduction*, Academic Press, Inc., London (1989).
- [30] Liebermann, M. A. und Lichtenberg, A. J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, Inc., New York (1994).
- [31] DeVries, R. C., *Synthesis of Diamond under Metastable Conditions*, Annu. Rev. Mater. Sci. **17**, 161 (1987).
- [32] Celii, F. G. und Butler, J. E., *Diamond Chemical Vapor Deposition*, Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 643 (1991).
- [33] Angus, J. C., Argoita, A., Gat, R., Li, Z., Sunkara, M., Wang, L. und Wang, Y., *Chemical Vapour Deposition of Diamond*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **342**, 195 (1993).
- [34] Ruf, B., Behrendt, F., Deutschmann, O. und Warnatz, J., *Simulation of Homoepitaxial Growth on the Diamond(100) Surface Using Detailed Reaction Mechanisms*, Surf. Sci. **352-354**, 602–606 (1996).
- [35] Ruf, B., Behrendt, F., Deutschmann, O. und Warnatz, J., *Simulation of Reactive Flow in Filament-Assisted Diamond Growth Including Hydrogen Surface Chemistry*, J. Appl. Phys. **79**, 7256 (1996).
- [36] Deutschmann, O., *Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Universität Heidelberg (1996).
- [37] Kissel-Osterrieder, R., *Numerische Simulation der Kohlenmonoxid-Oxidation auf Platin(111)-Oberflächen*, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1997).
- [38] Bird, R. B., Stewart, W. E. und Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1960).
- [39] Williams, F. A., *Combustion Theory*, Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, CA (1985).
- [40] Bronstein, I. N. und Semendjajew, K. A., *Taschenbuch der Mathematik*, BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig (1979).
- [41] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. und Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1954).
- [42] Coltrin, M. E., Kee, R. J. und Rupley, F. M., *SURFACE CHEMKIN (Version 4.0): A Fortran Package for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Solid-Surface – Gas-Phase Interface*, Sandia National Laboratories Report, SAND90-8003B, Livermore, CA (1990).

- [43] Kee, R. J., Warnatz, J. und Miller, J. A., *A FORTRAN Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities, and Diffusion Coefficients*, Sandia National Laboratories Report SAND83-8209, Livermore, CA (1983).
- [44] Kee, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E. und Miller, J. A., *A FORTRAN Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties*, Sandia National Laboratories Report, SAND86-8246, Livermore, CA (1986).
- [45] Hirschfelder, J. O. und Curtis, C. F., *Theory of Propagation of Flames. Part I: General Equations*, Third Symposium (International) on Combustion, S. 121–127, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1949).
- [46] Warnatz, J., *Calculation of the Structure of Laminar Flat Flames: I. Flame Velocity of Freely Propagating Ozone Decomposition Flames*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 193–200 (1978).
- [47] Coffee, T. P. und Heimerl, J. M., *Transport Algorithms for Premixed Laminar, Steady-State Flames*, Combust. Flame **43**, 273 (1981).
- [48] Mathur, S., Tondon, P. K. und Saxena, S. C., *Thermal conductivity of binary, ternary and quaternary mixtures of rare gases*, Molecular Physics **12**, 569–579 (1967).
- [49] Ahtye, W. F., *Thermal Conductivity in Vibrationally Excited Gases*, Chem. Phys. **57**, 5542–5555 (1972).
- [50] Stöcker, H. (Hrsg.), *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main (1994).
- [51] Chase Jr., M. W., Davies, C. A., Downey Jr., J. R., Frurip, D. J., McDonald, R. A. und Syverud, A. N., *JANAF Thermochemical Tables (Third Edition)*, J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, Suppl. 1 (1985).
- [52] Burcat, A., *Thermochemical Data for Combustion Calculations*, in: Combustion Chemistry (W. C. Gardiner, Jr., Hrsg.), S. 455–747, Springer, New York (1984).
- [53] Kee, R. J., Rupley, F. M. und Miller, J. A., *The CHEMKIN Thermodynamic Data Base*, Sandia National Laboratories Report SAND87-8215, Livermore, CA (1987).
- [54] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1987).
- [55] Homann, K. H., *Reaktionskinetik*, Steinkopff, Darmstadt (1975).
- [56] Kee, R. J., Rupley, F. M. und Miller, J. A., *CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*. Sandia National Laboratories Report, SAND89-8009, Livermore, CA (1989).
- [57] Maas, U. und Pope, S. B., *Simplifying Chemical Kinetics: Intrinsic Low-Dimensional Manifolds in Composition Space*, Combust. Flame **88**, 239–264 (1992).

- [58] Schmidt, D., Segatz, J., Riedel, U., Warnatz, J. und Maas, U., *Simulation of Laminar Methane-Air Flames using Automatically Simplified Chemical Kinetics*, Comb. Sci. Technol. **113-114**, 3–16 (1995).
- [59] Benson, S. W., *Thermochemical Kinetics*, John Wiley & Sons, New York, NY (1976).
- [60] Motz, H. und Wise, H., *Diffusion and Heterogeneous Reaction III. Atom Recombination at a Catalytic Boundary*, J. Chem. Phys. **32**, 1893–1894 (1960).
- [61] Somorjai, G. A., *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1972).
- [62] Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1987).
- [63] Imbihl, R., Cox, M. P., Ertl, G., Müller, H. und Breuig, W., *Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Theory*, J. Chem. Phys. **83**, 1578 (1985).
- [64] Ertl, G., *Dynamik der Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99**, 1282–1294 (1995).
- [65] Luntz, A. C. und Harris, J., *CH₄ dissociation on metal: A quantum dynamics model*, Surf. Sci. **285**, 397–426 (1991).
- [66] Lauterbach, J., Haas, G., Rotermund, H. H. und Ertl, G., *Spatio-temporal pattern formation on polycrystalline platinum surfaces during catalytic CO oxidation*, Surf. Sci. **294**, 116–130 (1993).
- [67] Hellsing, B. und Kasemo, B., *Kinetic Model of OH Desorption During H₂O Production on Pt*, Chem. Phys. Lett. **148(5)**, 465 (1988).
- [68] Hellsing, B., Kasemo, B., Ljungström, S., Rosén, A. und Wahnström, T., *Kinetic Model and Experimental Results for H₂O and OH Production Rates on Pt*, Surf. Sci. **189/190**, 851 (1987).
- [69] Hsu, D. S. Y., Hoffbauer, M. A. und Lin, M. C., *Dynamics of Desorption from Single Crystal Pt(111) and Polycrystalline Pt Foil Surfaces*, Surf. Sci. **184**, 25 (1987).
- [70] Ertl, G., in: *Catalysis Science and Technol.* **4** (J. R. Anderson and M. Boudart, Hrgb.), S. 209–282, Springer, New York (1983).
- [71] Christmann, K., *Interaction of Hydrogen with Solid Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **9**, 1–163 (1988).
- [72] Luntz, A. C., Brown, J. K. und Williams, M. D., *Molecular beam studies of H₂ and D₂ dissociative chemisorption on Pt(111)*, J. Chem. Phys. **93**, 5240–5246 (1990).
- [73] Salmeron, M., Gale, R. J. und Somorjai, G. A., *A modulated molecular beam study of the mechanism of the H₂-D₂ exchange reaction on Pt(111) and Pt(332) crystal surfaces*, J. Chem. Phys. **70**, 2807 (1979).

- [74] Lu, K. E. und Rye, R. R., *Flash Desorption and Equilibration of H₂ and D₂ on Single Crystal Surfaces of Platinum*, Surf. Sci. **45**, 677–695 (1974).
- [75] Wachs, I. E. und Madix, R. J., *On the H₂-D₂ Exchange on Stepped Platinum Surfaces*, Surf. Sci. **58**, 590–596 (1976).
- [76] Christmann, K., Ertl, G. und Pignet, T., *Adsorption of Hydrogen on a Pt(111) Surface*, Surf. Sci. **54**, 365–392 (1976).
- [77] Schwarz, J. A., Polizzotti, R. S. und Burton, J. J., *H₂ and CO Chemisorption on Polycrystalline Titanium Studied by Flash Desorption Mass Spectrometry*, Surf. Sci. **67**, 10–20 (1977).
- [78] Seebauer, E. G., Kong, A. C. F. und Schmidt, L. D., *Adsorption and Desorption of NO, CO and H₂ on Pt(111): Laser-induced Thermal Desorption Studies*, Surf. Sci. **176**, 134–156 (1986).
- [79] Grubb, S. G., De Sanolo, A. M. und Hall, R. B., *Optical Second Harmonic Generation Studies of Molecular Adsorption on Pt(111) and Ni(111)*, J. Chem. Phys. **92**, 1419–1425 (1988).
- [80] Verheij, L. K., Hugenschmidt, M. B., Anton, A. B., Poelsema, B. und Comsa, G., Surf. Sci. **210**, 1 (1989).
- [81] Ljungström, S., Kasemo, B., Rosén, A., Wahnström, T. und Fridell, E., *An Experimental Study of the Kinetics of OH and H₂O Formation on Pt in the H₂+O₂ Reaction*, Surf. Sci. **216**, 63 (1989).
- [82] Kasemo, B. und Törnquist, E., *Weighing Fractions of Monolayers: Application to the Adsorption and Catalytic Reactions of H₂, CO, and O₂ on Pt*, Phys. Rev. Lett. **44**, 1555–1558 (1980).
- [83] Norton, P. R. und Richards, P. J., *The Heat of Adsorption of Hydrogen on Platinum*, Surf. Sci. **44**, 129–140 (1974).
- [84] Norton, P. R. und Richards, P. J., *Hydrogen Isotope Chemisorption and Equilibration on Platinum*, Surf. Sci. **41**, 292–311 (1974).
- [85] Lisowski, W., *Kinetics of Hydrogen Adsorption and Desorption on Thin Platinum Films*, Surf. Sci. **11**, 451–459 (1988).
- [86] Procop, M. und Völter, J., *Adsorption von Wasserstoff an Platin*, Surf. Sci. **33**, 69–81 (1972).
- [87] Poelsema, B., Verheij, L. K. und Comsa, G., *Temperature Dependency of the Initial Sticking Probability of H₂ and CO on Pt(111)*, Surf. Sci. **152/153**, 496–504 (1985).
- [88] Verheij, L. K., Hugenschmidt, M. B., Poelsema, B. und Comsa, G., *The Hydrogen-Oxygen Reaction on the Pt(111) Surface: Influence of Adsorbed Oxygen on the Sticking of Hydrogen*, Surf. Sci. **233**, 209–222 (1990).

- [89] Gland, J. L., Fisher, G. B. und Kollin, E. B., *The Hydrogen-Oxygen Reaction over the Pt(111) Surface: Transient Titration of Adsorbed Oxygen with Hydrogen*, J. Catal. **77**, 263 (1982).
- [90] Williams, W. R., Marks, C. M. und Schmidt, L. D., *Steps in the Reaction $H_2+O_2=H_2O$ on Pt: OH Desorption at High Temperatures*, J. Phys. Chem. **96**, 5922–5931 (1992).
- [91] Nishiyama, Y. und Wise, H., *Surface Interactions Between Chemisorbed Species on Platinum: Carbon Monoxide, Hydrogen, Oxygen, and Methanol*, J. Catal. **32**, 50–62 (1974).
- [92] Hellsing, B., Kasemo, B. und Zhdanov, V. P., *Kinetics of the Hydrogen-Oxygen Reaction on Platinum*, J. Catal. **132**, 210–228 (1991).
- [93] Fridell, E., *OH Desorption from Platinum: A Laser-Induced Fluorescence Study of Catalytic Water Formation and Decomposition*, Thesis (ISBN 91-7032-797-1), Department of Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg (1993).
- [94] Fassihi, M., Zhdanov, V. P., Rinnemo, M., Keck, K.-E. und Kasemo, B., *A Theoretical and Experimental Study of Catalytic Ignition in the Hydrogen-Oxygen Reaction on Platinum*, J. Catal. **141**, 438–452 (1993).
- [95] Norton, P. R., *The hydrogen-oxygen reaction on metal surfaces*, in: *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4 (D. A. King and D. P. Woodroft, Hrgb.), S. 27–72, Elsevier, Amsterdam (1984).
- [96] McCabe, R. W. und Schmidt, L. D., *Binding States of CO and H₂ on Clean and Oxidized Pt(111)*, Surf. Sci. **65**, 189 (1977).
- [97] Poelsema, B., Mechttersheimer, G. und Comsa, G., *The Interaction of Hydrogen with Platinum(S)9(111)x(111) Studied with Helium Beam Diffraction*, Surf. Sci. Lett. **111**, L728 (1981).
- [98] Netzer, F. P. und Kneringer, G., *The Adsorption of Hydrogen and the Reaction of Hydrogen with Oxygen on Pt(100)*, Surf. Sci. **51**, 526–538 (1975).
- [99] Nieuwenhuys, B. E., *Influence of the Surface Structure on the Adsorption of Hydrogen on Platinum, as studied by Field Emission Probe-Hole Microscopy*, Surf. Sci. **59**, 430–446 (1976).
- [100] Madix, R. J., Ertl, G. und Christmann K., *Preexponential Factors for Hydrogen Desorption from Single Crystal Metal Surfaces*, Chem. Phys. Lett. **62**, 38–41 (1979).
- [101] Zhdanov, V. P., *Some Aspects of the Kinetics of the Hydrogen-Oxygen Reaction over the Pt(111) Surface*, Surf. Sci. **169**, 1–13 (1986).
- [102] Rinnemo, M., Deutschmann, O., Behrendt, F. und Kasemo, B., *Experimental and Numerical Investigation of Catalytic Ignition of H₂/O₂ Mixtures on Pt*, Combust. Flame **111**, 312–326 (1997).

- [103] Gland, J. L., *Molecular and Atomic Adsorption of Oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111)x(111) Surfaces*, Surf. Sci. **93**, 487–514 (1980).
- [104] Gland, J. L., Sexton, B. A. und Fisher, G. B., *Oxygen Interactions with the Pt(111) Surface*, Surf. Sci. **95**, 587–602 (1980).
- [105] Steininger, H., Lehwald, S. und Ibach, H., *Adsorption of Oxygen on Pt(111)*, Surf. Sci. **123**, 1–17 (1982).
- [106] Parker, D. H., Bartram, M. E. und Koel, B. E., *Study of High Coverages of Atomic Oxygen on the Pt(111) Surface*, Surf. Sci. **217**, 489 (1989).
- [107] Derry, G. N. und Ross, P. N., *High Coverage States of Oxygen Adsorbed on Pt(100) and Pt(111) Surfaces*, Surf. Sci. **140**, 164–180 (1984).
- [108] Luntz, A. C., Williams, M. D. und Bethune, D. S., *The sticking of O₂ on a Pt(111) surface*, J. Chem. Phys. **89**, 4381–4395 (1988).
- [109] Winkler, A., Siddiqui, H. R., Guo, X., Hagans, P. L. und Yates, J. T., *Kinetics and Energetics of Oxygen Adsorption on Pt(111) and Pt(112) – A Comparison of Flat and Stepped Surfaces*, Surf. Sci. **201**, 419–443 (1988).
- [110] Campbell, C. T., Ertl, G., Kuipers, H. und Segner, J., *A Molecular Beam Investigation of the Interactions of CO with a Pt(111) Surface*, Surf. Sci. **107**, 207 (1981).
- [111] Derry, G. N. und Ross, P. N., *A work function change study of oxygen adsorption on Pt(111) and Pt(100)*, J. Chem. Phys. **82**, 2772–2778 (1985).
- [112] Gland, J. L. und Korchak, V. N., *The Adsorption of Oxygen on a Stepped Platinum Single Crystal Surface*, Surf. Sci. **75**, 733–750 (1978).
- [113] Bonzel, H. P. und Ku, R., *On the Kinetics of Oxygen Adsorption on a Pt(111) Surface*, Surf. Sci. **40**, 85–101 (1973).
- [114] Schwaha, K. und Bechthold, E., *The Adsorption of Oxygen on the Stepped Pt(S)-[9(111)x(111)] Face*, Surf. Sci. **65**, 277–286 (1977).
- [115] Peng, Y. K. und Dawson, P. T., *The Adsorption, Desorption, and Exchange Reactions of Oxygen, Hydrogen, and Water on Platinum Surfaces. I. Oxygen Interaction*, Can. J. Chem. **52**, 3507–3517 (1974).
- [116] Matsushima, T., Almy, D. B. und White, J. M., *The Reactivity and Auger Chemical Shift of Oxygen Adsorbed on Platinum*, Surf. Sci. **67**, 89–108 (1977).
- [117] Hickman, D. A. und Schmidt, L. D., *Steps in CH₄ Oxidation on Pt and Rh Surfaces: High Temperature Reactor Simulation*, AIChE J. **39**(7), 1164–1177 (1993).
- [118] Matsushima, T., *Dissociation of Oxygen Admolecules on Rh(111), Pt(111), and Pd(111) Surfaces at Low Temperatures*, Surf. Sci. **157**, 297 (1985).

- [119] Wahnström, T., Fridell, E., Ljungström, S., Hellsing, B., Kasemo, B. und Rosén, A., *Determination of the Activation Energy for OH Desorption in the H_2+O_2 Reaction on Polycrystalline Platinum*, Surf. Sci. **223**, 905–912 (1989).
- [120] Fisher, G. B. und Gland, J. L., *The Interaction of Water with the Pt(111) Surface*, Surf. Sci. **94**, 446–455 (1980).
- [121] Jo, S. M., Kiss, J., Polanco, J. A. und White, J. M., *Identification of second layer adsorbates: water and chloroethane on Pt(111)*, Surf. Sci. **253**, 233–244 (1991).
- [122] Thiel, P. A. und Madey, T. E., *The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects*, Surf. Sci. Rep. **7**, 211–385 (1987).
- [123] Melo, A. V., O'Grady, W. E., Chottiner, G. S. und Hoffman, R. W., *Study of Hydroxyl Formation on Pt(111) Surface by EELS and Low Temperature Reaction Quenching*, Appl. Surf. Sci. **21**, 160–167 (1985).
- [124] Germer, T. A. und Ho, W., *Correct Characterization of the Hydroxyl Intermediate during Reduction of Oxygen on Pt(111) with Time Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **163**, 449 (1989).
- [125] Fridell, E., *Kinetics of OH formation on Pt in H_2O/O_2 mixtures at high temperatures*, Chem. Phys. Lett. **188**, 487–491 (1992).
- [126] Fridell, E., Rosén, A. und Kasemo, B., *A Laser-Induced Fluorescence Study of OH Desorption from Pt in H_2O/O_2 and H_2O/H_2 Mixtures*, Langmuir **10**, 699–708 (1994).
- [127] Marks, C. M. und Schmidt, L. D., *Hydroxyl Radical Desorption in Catalytic Combustion*. Chem. Phys. Lett. **178**(4), 358 (1991).
- [128] Hsu, D. S. Y. und Lin, M. C., *A comparison of rotational energy accommodation in catalytically produced OD and OH radicals desorbing from a smooth Pt(111) single crystal*, J. Chem. Phys. **88**, 432–440 (1988).
- [129] Fujimoto, G. T., Selwyn, G. S., Keiser, J. T. und Lin, M. C., *Temperature Effect on the Removal of Hydroxyl Radicals by a Polycrystalline Platinum Surface*, J. Phys. Chem. **87**, 1906–1910 (1983).
- [130] Anton, A. B. und Cadogan, D. C., *Kinetics of water formation on Pt(111)*, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 1890–1897 (1991).
- [131] Fisher, G. B., Gland, J. L. und Schmiege, S. J., *The spectroscopic observation of water formation*, J. Vac. Sci. Technol. **20**, 518 (1982).
- [132] Kwasniewski, V. J. und Schmidt, L. D., *Steps in the Reaction $H_2+O_2=H_2O$ on Pt(111): Laser-Induced Thermal Desorption at Low Temperature*, J. Phys. Chem. **96**, 5931–5938 (1992).
- [133] Ogle, K. M. und White, J. M., *Isotope Effects in Water Formation on Pt(111)*, Surf. Sci. **169**, 425–437 (1986).

- [134] Tevault, D. E., Talley, L. D. und Lin, M. C., *Matrix isolation and laser diagnostic studies of catalytic oxidation of H_2 and D_2 on platinum*, J. Chem. Phys. **72**, 3314 (1980).
- [135] Gurney, B. A. und Ho, W. J., *Synthesis of OH from reaction of O and H on the Rh(100) surface*, J. Chem. Phys. **87**, 5562–5577 (1987).
- [136] Creighton, J. R. und White, J. M., *The Decomposition of H_2O on Oxygen-Covered Pt(111): Thermal and Vibrational Excitation Effects*, Surf. Sci. **136**, 449–462 (1984).
- [137] Gdowski, G. E. und Madix, R. J., *The Kinetics and Mechanism of the Hydrogen-Oxygen Reaction on Pt(S)-[9(111)x(100)]*, Surf. Sci. **119**, 184 (1982).
- [138] Fisher, G. B. und Gland, J. L., *The Interaction of Water with the Pt(111) Surface*, Surf. Sci. **94**, 446 (1977).
- [139] Jorgensen, S. W., Sault, A. G. und Madix, R. J., *Kinetics of Hydroxyl Recombination on Clean and Oxygen-Covered Ag(110)*, Langmuir **1**, 526–528 (1985).
- [140] Akhter, S. und White, J. M., *The Effect of Oxygen Islanding on CO and H_2 Oxidation on Pt(111)*, Surf. Sci. **171**, 527–542 (1986).
- [141] Verheij, L. K., Freitag, M., Hugenschmidt, M. B., Kempf, I., Poelsema, B. und Cosma, G., *Autocatalytic behavior and role of oxygen diffusion in the hydrogen-oxygen reaction on Pt(111)*, Surf. Sci. **272**, 276–282 (1992).
- [142] Behm, R. J., Christmann, K. und Ertl, G., *Adsorption of Hydrogen on Pd(100)*, Surf. Sci. **99**, 320–340 (1980).
- [143] Christmann, K., *The Interaction of Hydrogen with Metal Surfaces of Two-fold Symmetry*. Molecular Physics **66**, 1–50 (1989).
- [144] Rendulic, K. D., Anger, G. und Winkler, A., *Wide Range Nozzle Beam Adsorption Data for the Systems H_2 /Nickel and H_2 /Pd(100)*, Surf. Sci. **208**, 404–424 (1989).
- [145] Burke, M. L. und Madix, R. J., *Hydrogen on Pd(100)-S: the effect of sulfur on precursor mediated adsorption and desorption*, Surf. Sci. **237**, 1–19 (1990).
- [146] Aldag, W. A. und Schmidt, L. D., *Interaction of Hydrogen with Palladium*, J. Catal. **22**, 260–265 (1971).
- [147] Eley, D. D. und Pearson, E. J., *Hydrogen Sorption by Palladium-Gold Wires*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **2**, 223–236 (1978).
- [148] Couper, A. und John, C. S., *Sorption of Hydrogen by Palladium and Palladium/Silver Alloy Wires*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **2**, 326–336 (1978).
- [149] Duś, R. und Lisowski, W., *Studies on the Possibility of Determination of Surface Area of Palladium Films by Means of Adsorption of Hydrogen or Oxygen and Reciprocal Titration of These Gases*, Surf. Sci. **59**, 141–154 (1976).

- [150] Nowicka, E., Wolfram, Z. und Duś, R., *Incorporation of positively and negatively polarized hydrogen and deuterium adspecies from the surface into the bulk of thin palladium films*, Surf. Sci. **247**, 248–256 (1991).
- [151] Greenwood, N. N. und Earnshaw, A. (Hrsg.), *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990).
- [152] Engel, T. und Ertl, G. *A Molecular Beam Investigation of the Catalytic Oxidation of CO on Pd(111)*, J. Chem. Phys. **69**, 1267–1281 (1978).
- [153] Engel, T. *A Molecular Beam Investigation of He, CO, and O₂ Scattering from Pd(111) Surface*, J. Chem. Phys. **69**, 373–385 (1978).
- [154] Matolin, V., Channakhone, S. und Gillet, E., *SSIMS and TDS Investigation of CO Adsorption on Pd(111) during CO and CO₂ Exposure*, Surf. Sci. **164**, 209–219 (1985).
- [155] Davies, P. W. und Lambert, R. M., *Structural Stability and Chemisorption Properties of a Stepped Palladium Surface: O₂ and NO on Pd(331)*, Surf. Sci. **110**, 227–249 (1981).
- [156] Stuve, E. M., Jorgenden, S. W. und Madix, R. J., *The Adsorption of H₂O on Clean and Oxygen-Covered Pd(100): Formation and Reaction of OH Groups*, Surf. Sci. **146**, 179–198 (1984).
- [157] McCabe, R. W. und Schmidt, L. D., *Binding States of CO and H₂ on Clean and Oxidized Pt(111)*, Surf. Sci. **60**, 85–89 (1976).
- [158] Collins, D. M., Lee, J. B. und Spicer, W. E., *A Photoemission and Thermal Desorption Study of Carbon Monoxide and Oxygen Adsorbed on Platinum*, Surf. Sci. **55**, 389–402 (1976).
- [159] Ehsasi, M., Rezai-Serej, S., Block, J. H. und Christmann, K., *Reaction rate oscillation of CO oxidation on Pt(210)*, J. Chem. Phys. **92**, 7596 (1990).
- [160] Kisliuk, P., *The Sticking Probabilities of Gases Chemisorbed on the Surfaces of Solids*, J. Phys. Chem. Solids **3**, 95–101 (1954).
- [161] Jiang, L. Q. und Koel B., *Effects of K, O, and H adatoms on the adsorption kinetics of CO on Pt(111)*, Surf. Sci. **273**, 273–284 (1992).
- [162] Liu, J., Xu, M., Nordmeyer, T. und Zaera, F., *Sticking Probabilities for CO Adsorption on Pt(111) Surfaces Revisited*, J. Phys. Chem. **99**, 6167 (1995).
- [163] Schoofs, G. R., Arumainayagam, C. R., McMaster, M. C. und Madix, R. J., *Dissociative Chemisorption of Methane on Pt(111)*, Surf. Sci. **215**, 1–28 (1989).
- [164] Otto, K., *Methane Oxidation over Pt on γ - Alumina: Kinetics and Structure Sensitivity*, Langmuir **5**, 1364–1369 (1989).
- [165] Luntz, A. C. und Bethune, D. S., *Activation of Methane Dissociation on a Pt(111) Surface*, J. Chem. Phys. **90**, 1274 (1989).

- [166] Ertl, G., *Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse*, Angew. Chemie **102**, 1258–1266 (1990).
- [167] Razon, L. F. und Schmitz, R. A., Catal. Rev.- Sci. Eng. **28**, 89 (1986).
- [168] Rotermund, H. H., Engel, W., Kordesch, M. und Ertl, G., *Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum*, Nature (London) **343**, 355–357 (1990).
- [169] Tsai, P. K., Wu, M. G. und Maple, M. B., *Oscillatory Oxidation of CO over Pt at Pressures from 10 to 760 Torr*, J. Catal. **127**, 512–523 (1991).
- [170] Schüth, F., Henry, B. E. und Schmidt, L. D., *Oscillatory Reactions in Heterogenous Catalysis*, Advances in Catalysis **39**, 51–127 (1993).
- [171] Krömker, S., *Model and Analysis of Heterogeneous Catalysis with Phase Transition*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1997).
- [172] Härle, H., Mendel, K., Metka, U., Volpp, H.-R., Willms, L. und Wolfrum, J., *Temperature dependence (90 - 440 K) of the vibrational spectra of CO adsorbed on platinum(111) studied by sum-frequency generation*, Chem. Phys. Letters **279**, 275–281 (1997).
- [173] Härle, H., Lehnert, A., Metka, U., Volpp, H.-R., Willms, L. und Wolfrum, J., *In-situ detection of chemisorbed CO on a polycrystalline platinum foil using infrared-visible sum-frequency generation*, Chem. Phys. Letters **293**, 26–32 (1998).
- [174] Schmidt, R., *Experimentelle Untersuchung der katalytischen Oxidation auf Platin und Palladium*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Universität Heidelberg (1997).
- [175] Deutschmann, O., Behrendt, F. und Warnatz, J., *Formal Treatment of Catalytic Combustion and Catalytic Conversion of Methane*, Catalysis Today **46**, 155–163 (1998).
- [176] Veser, G. und Schmidt, L. D., *Ignition and Extinction in the Catalytic Oxidation of Hydrocarbons over Platinum*, AIChE **42**, 1077–1087 (1996).
- [177] Kohse-Höinghaus, K., *Laseroptische Verfahren für die quantitative Bestimmung der Konzentrationen reaktiver Teilchen sowie der Temperatur in Verbrennungssystemen*, Habilitation, Fakultät für Energietechnik, Universität Stuttgart (1991).
- [178] Glassman, I., *Combustion*, 2. Auflage, Academic Press, Orlando (1987).
- [179] Frank-Kamenetskii, D. A., *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, 2. Auflage, Plenum Press, New York (1969).
- [180] Schlichting, H., *Grenzschicht-Theorie*, 8. Auflage, Verlag G. Braun, Karlsruhe (1982).
- [181] Chapman, T. W. und Bauer, G. L., *Stagnation-Point Viscous Flow of an Incompressible Fluid Between Porous Plates with Uniform Blowing*, Appl. Sci. Res. **31**, 223–239 (1975).

- [182] Seshadri, K. und Williams, F. A., *Int. J. Heat Mass Transfer* **21**, 251 (1978).
- [183] Evans, G. H. und Greif, R., *A Numerical Model of the Flow and Heat Transfer in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor*, *ASME J. Heat Transfer* **109**, 928–935 (1987).
- [184] Kee, R. J., Miller, J. A., Evans, G. H. und Dixon-Lewis, G., *A Computational Model of the Structure and Extinction of Strained, Opposed Flow, Premixed Methane-Air Flames*, Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, S. 1479, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA (1988).
- [185] Dixon-Lewis, G., Giovangigli, V., Kee, R. J., Miller, J. A., Rogg, B., Smooke, M. D., Stahl, G. und Warnatz, J., *Numerical Modeling of the Structure and Properties of Tubular Strained Laminar Premixed Flames*, in: *Dynamics of Deflagrations and Reactive Systems: Flames* (A. L. Kuhl, J.-C. Leyer, A. A. Borisov, W. A. Sirignano, Hrgb.), *Progress in Astronautics and Aeronautics* **131**, S. 125–144, AIAA, Washington, D.C. (1991).
- [186] Kautsky, J. and Nichols, N. K., *Equidistributing Meshes with Constraints*, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* **1**, 449 (1980).
- [187] Fritsch, F. N. und Carlson, R. E., *Monotone Piecewise Cubic Interpolation*, *SIAM J. Numer. Anal.* **17**, 238–246 (1980).
- [188] Deutschmann, O., Schmidt, R. und Behrendt, F., *Interaction of Transport and Chemical Kinetics in Catalytic Combustion of H₂/O₂ Mixtures on Platinum*, *Proc. 8th International Symposium on Transport Phenomena in Combustion* (San Francisco, Juli 1995), S. 166–175, Taylor & Francis, Washington, DC (1996).
- [189] Behrendt, F., Deutschmann, O., Schmidt, R. und Warnatz, J., *Investigation of Ignition and Extinction of Hydrogen-Air and Methane-Air Mixtures over Platinum and Palladium*, *Proceedings of the 211th ACS National Meeting* (New Orleans, LA), S. 48–57, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, ISBN 0-8412-3422-1 (1996).
- [190] Ziff, R. M., Gulari, E. und Barshad, Y., *Kinetic Phase Transitions in an Irreversible Surface-Reaction Model*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2553–2558 (1986).
- [191] Araya, P., Porod, W., Sant, R. und Wolf, E. E., *Monte Carlo Simulations of Carbon Monoxide Oxidation on Pt Catalysts*, *Surf. Sci.* **208**, L80–L90 (1989).
- [192] Araya, P., Porod, W. und Wolf, E. E., *Monte Carlo Simulations of FTIR Studies During CO Oxidation on a Pt/SiO₂ Catalyst* *Surf. Sci.* **230**, 245–254 (1990).
- [193] Boudeville, Y., and Wolf, E. E., *Monte Carlo simulation of temperature programmed reaction and surface explosion during CO oxidation on a Pt catalyst*, *Surf. Sci.* **297**, L127–L134 (1993).
- [194] Kissel-Osterrieder, R., Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, in Arbeit.

- [195] van Kampen, N. G., *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, S. 102 (1984).
- [196] Honerkamp, J., *Stochastic Dynamical Systems: Concepts, Numerical Methods, Data Analysis*, VCH, New York, S. 73 und 114 (1994).
- [197] Binder, K. (Hrsg.), *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Springer, Berlin (1979).
- [198] Petersen, W. P., *Lagged Fibonacci Series Random Number Generators for the NEC SX-3*, Int. J. of High Speed Computing **6**, 387–398 (1994).
- [199] Ruf, B., *Simulation der Diamantabscheidung aus der Gasphase in Flammen- und Heißdrahtreaktoren*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1997).
- [200] Spitzyn, B. V., Bouilov, L. L. und Derjaguin, B. V., *Vapor Growth of Diamond on Diamond and other Surfaces*, J. Cryst. Growth **52**, 219 (1981).
- [201] Angus, J. C. und Hayman, C. C., *Low-Pressure Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases*, Science **241**, 913 (1988).
- [202] Yarbrough, W. A. und Messier, R., *Current Issues and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond*, Science **247**, 688 (1990).
- [203] Bachmann K. und Linz, U., *Diamant aus heißen Gasen*, Spektrum der Wissenschaft **9**, 30 (1992).
- [204] Lambrecht, W. R., Lee, C. H., Segall, B., Angus, J. C., Li, Z. und Sunkara, M., *Diamond Nucleation by Hydrogenation of the Edges of Graphitic Precursors*, Nature **364**, 607 (1993).
- [205] Tsuda, M., Nakajima, M. und Oikawa, S., *Epitaxial Growth Mechanism of Diamond Crystal in CH₄-H₂ Plasma*, J. Am. Chem. Soc. **108**, 5780 (1986).
- [206] Harris, S. J., *Mechanism for Diamond Growth from Methyl Radicals*, Appl. Phys. Lett. **56**, 2298 (1990).
- [207] Harris, S. J. und Belton, D. N., *Diamond Growth on a (100)-Type Step*, Thin Solid Films **212**, 193 (1992).
- [208] Garrison, B. J., Dawnkaski, E. J., Srivastava, D. und Brenner, D. W., *Molecular Dynamics Simulation of Dimer Opening on a Diamond(001) (2×1) Surface*, Science **255**, 835 (1992).
- [209] Harris, S. J. und Goodwin, D. G., *Growth on the Reconstructed Diamond(100) Surface*, J. Phys. Chem. **97**, 23 (1993).
- [210] Skokov, S., Weiner, S. und Frenklach, M., *Elementary Reaction Mechanism for Growth of Diamond(100) Surfaces from Methyl Radicals*, J. Phys. Chem. **98**, 7073 (1994).
- [211] Frenklach, M. und Spear, K. E., *Growth Mechanism of Vapor-Deposited Diamond*, J. Mater. Res. **3**, 133 (1988).

- [212] Belton, D. N. und Harris, S. J., *A Mechanism for Diamond Growth on Diamond(110) from Acetylene*, J. Chem. Phys. **96**, 2371 (1992).
- [213] Skokov, S., Weiner, S. und Frenklach, M., *Elementary Reaction Mechanism of Diamond Growth from Acetylene*, J. Phys. Chem. **98**, 8 (1994).
- [214] Skokov, S., Weiner, S. und Frenklach, M., *Chemistry of Acetylene on Diamond(100) Surfaces*, J. Phys. Chem. **99**, 5616 (1995).
- [215] Martin, L. R. und Hill, M. W., *Diamond Film Synthesis in a Chemically Simplified System*, Appl. Phys. Lett. **55**, 2248 (1989).
- [216] Chu, C. J., D'Evelyn, M. P., Hauge, R. H. und Margrave, J. C., *Mechanism of Diamond Growth by Hot-Filament CVD: Carbon-13 Studies*, J. Mater. Res. **5**, 2405 (1990).
- [217] Harris, S. J. und Martin, L. R., *Methyl Versus Acetylene as Diamond Growth Species*, J. Mater. Res. **5**, 2313 (1990).
- [218] Weimer, W. A., Cerio, F. M. und Johnson, C. E., *Examination of the Chemistry Involved in Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition of Diamond*, J. Mater. Res. **6**, 2134 (1991).
- [219] D'Evelyn, M. P., Chu, C. J., Hauge, R. H. und Margrave, J. C., *Mechanism of Diamond Growth by Chemical Vapor Deposition: Carbon-13 Studies*, J. Appl. Phys. **71**, 1528 (1992).
- [220] Lee, S. S., Minsek, D. W., Vestyck, D. J. und Chen, P., *Growth of Diamond from Atomic Hydrogen and Supersonic Free Jet of Methyl Radicals*, Science **263**, 1596 (1994).
- [221] Wu, J. und Hong, F., *Diamond Growth by Injecting Thermally Decomposed Chlorine Atoms into Methane/Hydrogen Mixture*, J. Appl. Phys. **81**, 3652 (1997).
- [222] Wu, J. und Hong, F., *Direct Identification of Diamond Growth Precursor Using Almost Pure CH₄ or C₂H₂ Near the Growth Surface*, Appl. Phys. Lett. **70**, 185 (1997).
- [223] Tsuno, T., Imai, T., Nishibayashi, Y., Hamada, K. und Fujimori, N., *Epitaxially Grown Diamond(001) 2×1/1×2 Surface Investigated by Scanning Tunneling Microscopy in Air*, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1063 (1991).
- [224] Tsuno, T., Tomikawa, T. und Shikita, S., *Diamond (001) Single-Domain 2×1 Surface Grown by Chemical Vapor Deposition*, Appl. Phys. Lett. **64**, 572 (1994).
- [225] Hayashi, K., Yamanaka, S., Okushi, H. und Kajimura, K., *Homoepitaxial Diamond Films with Large Terraces*, Appl. Phys. Lett. **68**, 1220 (1996).
- [226] Chang, X. Y., Perry, M., Peploski, J., Thompson, D. L. und Raff, L. M., *Theoretical Studies of Hydrogen-Abstraction Reactions from Diamond-Like Surfaces*, J. Chem. Phys. **99**, 4748 (1993).
- [227] Allinger, N. L., *Conformal Analysis. 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V₁ and V₂ Torsional Terms*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).

- [228] Allinger, N. L., Yuh, Y. H. und Lii, J., *Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 1*, J. Am. Chem. Soc. **111**, 8551 (1989).
- [229] Coltrin, M. E. und Dandy, D. S., *Analysis of Diamond Growth in Subatmospheric DC Plasma-Gun Reactors*, J. Appl. Phys. **74**, 5803 (1993).
- [230] Ertl, G., *Dynamik der Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99**, 1282 (1995).
- [231] Thomas, R. E., Rudder, R. A. und Markunas, R. J., *Thermal Desorption from Hydrogenated and Oxygenated Diamond (100) Surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2451 (1992).
- [232] Lurie, P. G. und Wilson, J. M., *The Diamond Surface I. The Structure of the Clean Surface and the Interaction with Gases and Metals*, Surf. Sci. **65**, 453 (1977).
- [233] Tankala, K., Debroy, T. und Alam, M., *Oxidation of Diamond Films Synthesized by Hot Filament Assisted Chemical Vapor Deposition*. J. Mater. Res. **5**, 2483 (1990).
- [234] Joshi, A., Nimmagadda, R. und Herrington, J., *Oxidation Kinetics of Diamond, Graphite, and Chemical Vapor Deposited Diamond Films by Thermal Gravimetry*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2137 (1990).
- [235] Sun, Q. und Alam, M., *Relative Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposited and Type IIa Natural Diamonds*, J. Electrochem. Soc. **139**, 933 (1992).
- [236] Alam, M. und Sun, Q., *The Kinetics of Chemical Vapor Deposited Diamond-Oxygen Reaction*, J. Mater. Res. **8**, 2870 (1993).
- [237] Skokov, S., Weiner, B. und Frenklach, M., *Molecular-Dynamics Study of Oxygenated Diamond(100) Surfaces*, Phys. Rev. B **49**, 11374 (1994).
- [238] Kelemen, S. R. und Freund, H., *O₂ Oxidation Studies of the Edge Surface of Graphite*, Carbon **23**, 619 (1985).
- [239] Frenklach, M., Huang, D., Thomas, R. E., Rudder, R. A. und Markunas, R. J., *Activation Energy and Mechanism of CO Desorption from Diamond(100) surface*, Appl. Phys. Lett. **63**, 3090 (1993).
- [240] Tsang, W., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 4. Isobutane*, J. Phys. Chem. Ref. Data **19**, 1 (1990).
- [241] Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J. A., Murrells, T., Pilling, M. J., Troe, J., Walker, R. W. und Warnatz, J., *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling Supplement I*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **23**, 847 (1994).
- [242] Matsui, Y., Yuuki, A., Sahara, M. und Hirose, Y., *Flame Structure and Diamond Growth Mechanism of Acetylene Torch*, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1718 (1989).
- [243] Hanssen, L. M., Snail, K. A., Carrington, W. A., Butler, J. E., Kellog, S. und Oakes, D. B., *Diamond and Non-Diamond Carbon Synthesis in an Oxygen-Acetylene Flame*, Thin Solid Films **196**, 271 (1991).

- [244] Snail, K. A. und Craigie, C. J., *Synthesis of high Quality Diamond Films in a Turbulent Flame*, Appl. Phys. Lett. **58**, 1875 (1991).
- [245] Snail, K. A. und Marks, C. M., *In Situ Diamond Growth Rate Measurement Using Emission Interferometry*, Appl. Phys. Lett. **60**, 3135 (1992).
- [246] Morrison, P. W., Somashekhar, A., Glass, J. T. und Prater, J. T., *Growth of Diamond Films Using an Enclosed Combustion Flame*, J. Appl. Phys. **78**, 4144 (1995).
- [247] Klein-Douwel, R. J. H., Spaanjaars, J. J. L. und ter Meulen, J. J., *Two-Dimensional Distribution of C₂, CH, and OH in a Diamond Depositing Oxyacetylene Flame Measured by Laser Induced Fluorescence*, J. Appl. Phys. **78**, 2086 (1995).
- [248] Murayama, M. und Uchida, K., *Synthesis of Uniform Diamond Films by Flat Flame Combustion of Acetylene / Hydrogen / Oxygen Mixtures*, Combust. Flame **1992**, 239 (1992).
- [249] McCarty, K. F., Meeks, E., Kee, R. J. und Lutz, A. E., *Scaleable Stagnation-Flow Reactors for Uniform Materials Deposition: Application to Combustion Synthesis of Diamond*, Appl. Phys. Lett. **63**, 1498 (1993).
- [250] Hahn, D. W., Edwards, C. F., McCarty, K. F. und Kee, R. J., *Large-Area Diamond Deposition in an Atmospheric Pressure Stagnation-Flow Reactor*, Appl. Phys. Lett. **68**, 2158 (1996).
- [251] Shin, H. S., Glumac, N. G. und Goodwin, D. G., *Large Area Diamond Film Growth in a Low Pressure Flame*, in: Advances in New Diamond Science and Technology (S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi und M. Yoshikawa, Hrsg.), S. 27, MYU, Tokyo (1994).
- [252] Kim, J. S. und Cappelli, M. A., *An Experimental Study of the Temperature and Stoichiometry Dependence of Diamond Growth in Low Pressure Flat Flames*, J. Mater. Res. **10**, 149 (1995).
- [253] Klaus, P., *Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Bildung von Stickoxiden in Flammenfronten*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1997).
- [254] Goodwin, D. G., Glumac, N. G. und Shin, H. S., *Diamond Thin Film Deposition in Low Pressure Premixed Flames*, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, S. 1479, The Combustion Institute, Pittsburgh (1988).
- [255] Meeks, E., Kee, R. J., Dandy, D. S. und Coltrin, M. E., *Computational Simulation of Diamond Chemical Vapor Deposition in Premixed C₂H₂/O₂/H₂ and CH₄/O₂-Strained Flames*, Combustion and Flame **92**, 144 (1993).
- [256] Bertagnolli, K. E. und Lucht, R. P., *Temperature Profile Measurements in Stagnation-Flow Diamond-Forming Flames Using Hydrogen CARS Spectroscopy*, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, S. 1825, The Combustion Institute, Pittsburgh (1996).

B Mechanismen der Gasphasenreaktionen

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die in der vorliegenden Arbeit benutzten detaillierten Reaktionsmechanismen des Knallgassystems und der C₁-C₄-Spezies. Die Mechanismen sind ohne Änderungen der Arbeit von Karbach entnommen [20]. Ein Gleichgewichtspfeil (\rightleftharpoons) zeigt an, daß die Rückreaktion berücksichtigt wird. Die Arrheniuskoeffizienten sind in den Einheiten A [cm, mol, s], β [-] und E_a [kJ mol⁻¹] angegeben.

							A	β	E_a
<u>Reaktionen des Knallgassystems</u>									
O ₂	+	H	\rightleftharpoons	OH	+	O	2.0·10 ¹⁴	0.00	70.3
H ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	H	5.1·10 ⁰⁴	2.67	26.3
H ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	H	1.0·10 ⁰⁸	1.60	13.8
OH	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O	1.5·10 ⁰⁹	1.14	0.4
H	+	H	+	M	\rightleftharpoons	H ₂ + M	1.8·10 ¹⁸	-1.0	0.0
O	+	O	+	M	\rightleftharpoons	O ₂ + M	2.9·10 ¹⁷	-1.0	0.0
H	+	OH	+	M	\rightleftharpoons	H ₂ O + M	2.2·10 ²²	-2.0	0.0
H	+	O ₂	+	M	\rightleftharpoons	HO ₂ + M	2.3·10 ¹⁸	-0.8	0.0
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	OH	+	OH	1.5·10 ¹⁴	0.00	4.2
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂	+	O ₂	2.5·10 ¹³	0.00	2.9
HO ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O	3.0·10 ¹³	0.00	7.2
HO ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	O ₂	1.8·10 ¹³	0.00	-1.7
HO ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	O ₂	6.0·10 ¹³	0.00	0.0
HO ₂	+	HO ₂	\rightarrow	H ₂ O ₂	+	O ₂	2.5·10 ¹¹	0.00	-5.2
OH	+	OH	+	M	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂ + M	3.3·10 ²²	-2.0	0.0
H ₂ O ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂	+	HO ₂	1.7·10 ¹²	0.00	15.7
H ₂ O ₂	+	H	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	OH	1.0·10 ¹³	0.00	15.0
H ₂ O ₂	+	O	\rightleftharpoons	OH	+	HO ₂	2.8·10 ¹³	0.00	26.8
H ₂ O ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	HO ₂	5.4·10 ¹²	0.00	4.2
<u>Reaktionen von CO und CO₂</u>									
CO	+	OH	\rightleftharpoons	CO ₂	+	H	6.0·10 ⁰⁶	1.50	-3.1
CO	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CO ₂	+	OH	1.5·10 ¹⁴	0.00	98.7
CO	+	O	+	M	\rightleftharpoons	CO ₂ + M	7.1·10 ¹³	0.00	-19.0
CO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO ₂	+	O	2.5·10 ¹²	0.00	200.0

						A	β	E_a	
<u>Reaktionen von CH</u>									
CH	+	O	\rightleftharpoons	CO	+	H	$4.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
CH	+	O ₂	\rightleftharpoons	CHO	+	O	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
CH	+	CO ₂	\rightarrow	CHO	+	CO	$3.4 \cdot 10^{12}$	0.00	2.9
CH	+	H ₂ O	\rightarrow	³ CH ₂	+	OH	$5.7 \cdot 10^{12}$	0.00	-3.2

<u>Reaktionen von CHO</u>											
CHO	+	M	\rightleftharpoons	CO	+	H	+	M	$7.1 \cdot 10^{14}$	0.00	70.3
CHO	+	H	\rightleftharpoons	CO	+	H ₂			$9.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
CHO	+	O	\rightleftharpoons	CO	+	OH			$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
CHO	+	O	\rightleftharpoons	CO ₂	+	H			$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
CHO	+	OH	\rightleftharpoons	CO	+	H ₂ O			$1.0 \cdot 10^{14}$	0.00	0.0
CHO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO	+	HO ₂			$3.0 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0

<u>Reaktionen von CH₂</u>											
³ CH ₂	+	H	\rightleftharpoons	CH	+	H ₂			$6.0 \cdot 10^{12}$	0.00	-7.5
³ CH ₂	+	O	\rightarrow	CO	+	H	+	H	$8.4 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0
³ CH ₂	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+	H ₂			$1.2 \cdot 10^{13}$	0.00	3.4
³ CH ₂	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+	H	+	H	$1.1 \cdot 10^{14}$	0.00	3.4
³ CH ₂	+	CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+	H			$4.2 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
³ CH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO	+	OH	+	H	$1.3 \cdot 10^{13}$	0.00	6.2
³ CH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO ₂	+	H ₂			$1.2 \cdot 10^{13}$	0.00	6.2
¹ CH ₂	+	M	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+	M			$1.2 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
¹ CH ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	CO	+	OH	+	H	$3.1 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
¹ CH ₂	+	H ₂	\rightleftharpoons	CH ₃	+	H			$7.2 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0

<u>Reaktionen von CH₂O</u>											
CH ₂ O	+	M	\rightleftharpoons	CHO	+	H	+	M	$5.0 \cdot 10^{16}$	0.00	320.0
CH ₂ O	+	H	\rightleftharpoons	CHO	+	H ₂			$3.2 \cdot 10^{10}$	1.05	13.7
CH ₂ O	+	O	\rightleftharpoons	CHO	+	OH			$4.2 \cdot 10^{11}$	0.57	11.6
CH ₂ O	+	OH	\rightleftharpoons	CHO	+	H ₂ O			$3.4 \cdot 10^{09}$	1.18	-1.9
CH ₂ O	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CHO	+	H ₂ O ₂			$3.0 \cdot 10^{12}$	0.00	54.7
CH ₂ O	+	CH ₃	\rightleftharpoons	CHO	+	CH ₄			$1.0 \cdot 10^{11}$	0.00	25.5
CH ₂ O	+	O ₂	\rightleftharpoons	CHO	+	HO ₂			$6.0 \cdot 10^{13}$	0.00	170.7

						A	β	E_a			
<u>Reaktionen von CH₃</u>											
CH ₃	+	M	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+	H	+	M	1.0·10 ¹⁶	0.00	380.0
CH ₃	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	H			8.4·10 ¹³	0.00	0.0
CH ₃	+	H	\rightleftharpoons	CH ₄							
							Bei 0,025 bar:		3.8·10 ³⁵	-7.3	36.0
							Bei 0,12 bar:		1.3·10 ³⁶	-7.3	36.7
							Bei 1 bar:		1.9·10 ³⁶	-7.0	38.0
CH ₃	+	OH	\rightarrow	CH ₃ O	+	H			2.3·10 ¹⁴	0.00	64.8
CH ₃ O	+	H	\rightarrow	CH ₃	+	OH			4.8·10 ¹⁶	-0.13	88.0
CH ₃	+	O ₂	\rightarrow	CH ₂ O	+	OH			3.4·10 ¹¹	0.00	37.4
CH ₃	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ O	+	OH			1.8·10 ¹³	0.00	0.0
CH ₃	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CH ₄	+	O ₂			3.6·10 ¹²	0.00	0.0
CH ₃	+	CH ₃	\rightarrow	C ₂ H ₄	+	H ₂			1.0·10 ¹⁶	0.00	134.0
CH ₃	+	CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₆							
							Bei 0,025 bar:		2.3·10 ⁵⁸	-14.0	77.8
							Bei 0,12 bar:		3.6·10 ⁵⁷	-13.5	80.8
							Bei 1 bar:		1.7·10 ⁵³	-12.0	81.2

Reaktionen von CH₃O

CH ₃ O	+	M	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	H	+	M	5.0·10 ¹³	0.00	105.0
CH ₃ O	+	H	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	H ₂			1.8·10 ¹³	0.00	0.0
CH ₃ O	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	HO ₂			4.0·10 ¹⁰	0.00	8.9
CH ₂ O	+	CH ₃ O	\rightarrow	CH ₃ OH	+	CHO			6.0·10 ¹¹	0.00	13.8
CH ₃ OH	+	CHO	\rightarrow	CH ₂ O	+	CH ₃ O			6.5·10 ⁰⁹	0.00	57.2
CH ₃ O	+	O	\rightleftharpoons	CH ₃	+	O ₂			1.1·10 ¹³	0.00	0.0
CH ₃ O	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	OH			1.4·10 ¹²	0.00	0.0

Reaktionen von CH₂OH

CH ₂ OH	+	M	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	H	+	M	5.0·10 ¹³	0.00	105.0
CH ₂ OH	+	H	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	H ₂			3.0·10 ¹³	0.00	0.0
CH ₂ OH	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	HO ₂			1.0·10 ¹³	0.00	30.0

							A	β	E_a		
<u>Reaktionen von CH₃O₂</u>											
CH ₃ O ₂	+	M	→	CH ₃	+	O ₂	+	M	7.2·10 ¹⁶	0.00	111.1
CH ₃	+	O ₂	+	M	→	CH ₃ O ₂	+	M	1.4·10 ¹⁶	0.00	-4.6
CH ₃ O ₂	+	CH ₂ O	→	CH ₃ O ₂ H	+	CHO			1.3·10 ¹¹	0.00	37.7
CH ₃ O ₂ H	+	CHO	→	CH ₃ O ₂	+	CH ₂ O			2.5·10 ¹⁰	0.00	42.3
CH ₃ O ₂	+	CH ₃	→	CH ₃ O	+	CH ₃ O			3.8·10 ¹²	0.00	-5.0
CH ₃ O	+	CH ₃ O	→	CH ₃ O ₂	+	CH ₃			2.0·10 ¹⁰	0.00	0.0
CH ₃ O ₂	+	HO ₂	→	CH ₃ O ₂ H	+	O ₂			4.6·10 ¹⁰	0.00	-10.9
CH ₃ O ₂ H	+	O ₂	→	CH ₃ O ₂	+	HO ₂			3.0·10 ¹²	0.00	163.3
CH ₃ O ₂	+	CH ₃ O ₂	→	CH ₂ O	+	CH ₃ OH	+	O ₂	1.8·10 ¹²	0.00	0.0
CH ₃ O ₂	+	CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O	+	CH ₃ O	+	O ₂	3.7·10 ¹²	0.00	9.2
<u>Reaktionen von CH₄</u>											
CH ₄	+	H	⇌	H ₂	+	CH ₃			1.3·10 ⁰⁴	3.00	36.6
CH ₄	+	O	⇌	OH	+	CH ₃			6.9·10 ⁰⁸	1.56	35.5
CH ₄	+	OH	⇌	H ₂ O	+	CH ₃			1.6·10 ⁰⁷	1.83	11.6
CH ₄	+	HO ₂	⇌	H ₂ O ₂	+	CH ₃			1.1·10 ¹³	0.00	103.1
CH ₄	+	CH	⇌	C ₂ H ₄	+	H			3.0·10 ¹³	0.00	-1.7
CH ₄	+	³ CH ₂	⇌	CH ₃	+	CH ₃			1.3·10 ¹³	0.00	39.9
<u>Reaktionen von CH₃OH</u>											
CH ₃ OH			⇌	CH ₃	+	OH					
							Bei 0,025 bar:		2.2·10 ²⁴	-3.3	368.0
							Bei 0,12 bar:		3.7·10 ²⁶	-3.7	381.4
							Bei 1 bar:		9.5·10 ²⁹	-4.3	404.1
CH ₃ OH	+	H	⇌	CH ₂ OH	+	H ₂			4.0·10 ¹³	0.00	25.5
CH ₃ OH	+	O	⇌	CH ₂ OH	+	OH			1.0·10 ¹³	0.00	19.6
CH ₃ OH	+	OH	⇌	CH ₂ OH	+	H ₂ O			1.0·10 ¹³	0.00	7.1
CH ₃ OH	+	HO ₂	→	CH ₂ OH	+	H ₂ O ₂			6.3·10 ¹²	0.00	81.1
CH ₂ OH	+	H ₂ O ₂	→	HO ₂	+	CH ₃ OH			1.0·10 ⁰⁷	1.70	47.9
CH ₃ OH	+	CH ₃	⇌	CH ₄	+	CH ₂ OH			8.9·10 ¹²	0.00	41.1
CH ₃ O	+	CH ₃ OH	→	CH ₂ OH	+	CH ₃ OH			2.0·10 ¹¹	0.00	29.3
CH ₂ OH	+	CH ₃ OH	→	CH ₃ O	+	CH ₃ OH			2.2·10 ⁰⁴	1.70	45.4
CH ₃ OH	+	CH ₂ O	→	CH ₃ O	+	CH ₃ O			1.5·10 ¹²	0.00	333.2
CH ₃ O	+	CH ₃ O	→	CH ₃ OH	+	CH ₂ O			3.0·10 ¹³	0.00	0.0

							A	β	E_a
<u>Reaktionen von CH₃O₂H</u>									
CH ₃ O ₂ H			\rightleftharpoons	CH ₃ O	+	OH	$4.0 \cdot 10^{15}$	0.00	180.5
CH ₃ O ₂ H	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₃ O ₂	+	H ₂ O	$2.6 \cdot 10^{12}$	0.00	0.0
<u>Reaktionen von C₂H</u>									
C ₂ H	+	O	\rightleftharpoons	CO	+	CH	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
C ₂ H	+	O ₂	\rightleftharpoons	HCCO	+	O	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
<u>Reaktionen von HCCO</u>									
HCCO	+	H	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+	CO	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.00	0.0
HCCO	+	O	\rightarrow	CO	+	CO	$9.6 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
HCCO	+	³ CH ₂	\rightarrow	C ₂ H ₃	+	CO	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
<u>Reaktionen von C₂H₂</u>									
C ₂ H ₂	+	M	\rightleftharpoons	C ₂ H	+	H	$3.6 \cdot 10^{16}$	0.00	446.0
C ₂ H ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	HCCO	+	OH	$2.0 \cdot 10^{08}$	1.50	126.0
C ₂ H ₂	+	H	\rightleftharpoons	C ₂ H	+	H ₂	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.00	79.6
C ₂ H ₂	+	O	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+	CO	$1.7 \cdot 10^{04}$	2.80	2.1
C ₂ H ₂	+	O	\rightleftharpoons	HCCO	+	H	$1.7 \cdot 10^{04}$	2.80	2.1
C ₂ H ₂	+	OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	C ₂ H	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.00	54.2
C ₂ H ₂	+	C ₂ H	\rightleftharpoons	C ₄ H ₂	+	H	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
<u>Reaktionen von CH₂CO</u>									
CH ₂ CO	+	M	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+	CO	$1.0 \cdot 10^{16}$	0.00	248.0
CH ₂ CO	+	H	\rightleftharpoons	CH ₃	+	CO	$3.6 \cdot 10^{13}$	0.00	14.1
CH ₂ CO	+	O	\rightleftharpoons	CHO	+	CHO	$2.3 \cdot 10^{12}$	0.00	5.7
CH ₂ CO	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	CHO	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0

						A	β	E_a
<u>Reaktionen von C₂H₃</u>								
C ₂ H ₃			\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+ H			
					Bei 0,025 bar:	9.4·10 ³⁷	-8.5	190.1
					Bei 0,12 bar:	3.8·10 ³⁸	-8.5	190.3
					Bei 1 bar:	4.7·10 ⁴⁰	-8.8	194.5
C ₂ H ₃	+ OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ C ₂ H ₂		5.0·10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ H	\rightleftharpoons	H ₂	+ C ₂ H ₂		1.2·10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ O	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+ OH		1.0·10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ O	\rightleftharpoons	CH ₃	+ CO		1.0·10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ O	\rightleftharpoons	³ CH ₂	+ CHO		1.0·10 ¹³	0.00	0.0
C ₂ H ₃	+ O ₂	\rightarrow	C ₂ H ₂	+ HO ₂		5.4·10 ¹²	0.00	0.0
<u>Reaktionen von CH₃CO</u>								
CH ₃ CO			\rightleftharpoons	CH ₃	+ CO			
					Bei 0,025 bar:	4.1·10 ²³	-4.7	68.5
					Bei 0,12 bar:	3.8·10 ²³	-4.8	70.0
					Bei 1 bar:	2.3·10 ²⁶	-5.0	75.1
CH ₃ CO	+ H	\rightleftharpoons	CH ₂ CO	+ H ₂		2.0·10 ¹³	0.00	0.0
<u>Reaktionen von CH₂CHO</u>								
CH ₂ CHO	+ H	\rightleftharpoons	CH ₂ CO	+ H ₂		2.0·10 ¹³	0.00	0.0
<u>Reaktionen von C₂H₄</u>								
C ₂ H ₄	+ M	\rightleftharpoons	C ₂ H ₂	+ H ₂	+ M	2.5·10 ¹⁷	0.00	332.0
C ₂ H ₄	+ M	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+ H	+ M	1.7·10 ¹⁸	0.00	404.0
C ₂ H ₄	+ H	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+ H ₂		1.7·10 ¹⁵	0.00	62.9
C ₂ H ₄	+ O	\rightarrow	CH ₂ CHO	+ H		5.2·10 ⁰⁵	2.08	0.0
C ₂ H ₄	+ O	\rightarrow	CH ₃	+ CHO		1.2·10 ⁰⁶	2.08	0.0
C ₂ H ₄	+ OH	\rightleftharpoons	C ₂ H ₃	+ H ₂ O		6.5·10 ¹³	0.00	24.9

						A	β	E_a			
<u>Reaktionen von CH₃CHO</u>											
CH ₃ CHO	+	M	\rightleftharpoons	CH ₃	+	CHO	+	M	7.0·10 ¹⁵	0.00	342.8
CH ₃ CHO	+	H	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	H ₂			2.1·10 ⁰⁹	1.16	10.1
CH ₃ CHO	+	H	\rightleftharpoons	CH ₂ CHO	+	H ₂			2.0·10 ⁰⁹	1.16	10.1
CH ₃ CHO	+	O	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	OH			5.0·10 ¹²	0.00	7.5
CH ₃ CHO	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ CHO	+	OH			5.0·10 ¹²	0.00	7.5
CH ₃ CHO	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	HO ₂			4.0·10 ¹³	0.00	164.3
CH ₃ CHO	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	H ₂ O			2.3·10 ¹⁰	0.73	-4.7
CH ₃ CHO	+	HO ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	H ₂ O ₂			3.0·10 ¹²	0.00	50.0
CH ₃ CHO	+	³ CH ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	CH ₃			2.5·10 ¹²	0.00	15.9
CH ₃ CHO	+	CH ₃	\rightleftharpoons	CH ₃ CO	+	CH ₄			2.0·10 ⁻⁶	5.64	10.3

Reaktionen von C₂H₅

C ₂ H ₅			\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+	H						
									Bei 0,025 bar:	1.8·10 ⁴³	-9.5	215.1
									Bei 0,12 bar:	2.7·10 ⁴²	-9.5	210.1
									Bei 1 bar:	1.0·10 ⁴³	-9.1	224.2
C ₂ H ₅	+	H	\rightleftharpoons	CH ₃	+	CH ₃			3.0·10 ¹³	0.00	0.0	
C ₂ H ₅	+	O	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+	H			5.0·10 ¹³	0.00	0.0	
C ₂ H ₅	+	O	\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	CH ₃			1.0·10 ¹³	0.00	0.0	
C ₂ H ₅	+	O ₂	\rightleftharpoons	HO ₂	+	C ₂ H ₄			1.1·10 ¹⁰	0.00	-6.3	
C ₂ H ₅	+	CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+	CH ₄			1.1·10 ¹²	0.00	0.0	
C ₂ H ₅	+	C ₂ H ₅	\rightleftharpoons	C ₂ H ₄	+	C ₂ H ₆			1.4·10 ¹²	0.00	0.0	

Reaktionen von C₂H₅O

C ₂ H ₅ O			\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+	H			2.5·10 ¹⁴	0.00	97.0
C ₂ H ₅ O			\rightleftharpoons	CH ₂ O	+	CH ₃			1.0·10 ¹⁵	0.00	90.4
C ₂ H ₅ O	+	O ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+	HO ₂			5.0·10 ¹²	0.00	16.7
C ₂ H ₅ O	+	OH	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+	H ₂ O			1.3·10 ¹²	0.00	0.0
C ₂ H ₅ O	+	H	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+	H ₂			1.8·10 ¹³	0.00	0.0

					A	β	E_a
<u>Reaktionen von CH₃CHOH</u>							
CH ₃ CHOH		\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+ H	$1.0 \cdot 10^{14}$	0.00	105.0
CH ₃ CHOH	+ H	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+ H ₂	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
CH ₃ CHOH	+ OH	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+ H ₂ O	$1.5 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
CH ₃ CHOH	+ O	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+ OH	$1.2 \cdot 10^{14}$	0.00	0.0
CH ₃ CHOH	+ O ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CHO	+ HO ₂	$1.2 \cdot 10^{13}$	0.00	0.0
<u>Reaktionen von C₂H₆</u>							
C ₂ H ₆	+ H	\rightleftharpoons	H ₂	+ C ₂ H ₅	$1.4 \cdot 10^{09}$	1.50	31.1
C ₂ H ₆	+ O	\rightleftharpoons	OH	+ C ₂ H ₅	$1.0 \cdot 10^{09}$	1.50	24.4
C ₂ H ₆	+ OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ C ₂ H ₅	$7.2 \cdot 10^{06}$	2.00	3.6
C ₂ H ₆	+ HO ₂	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂	+ C ₂ H ₅	$1.7 \cdot 10^{13}$	0.00	85.9
C ₂ H ₆	+ O ₂	\rightleftharpoons	HO ₂	+ C ₂ H ₅	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.00	217.0
C ₂ H ₆	+ ³ CH ₂	\rightleftharpoons	CH ₃	+ C ₂ H ₅	$2.2 \cdot 10^{13}$	0.00	36.3
C ₂ H ₆	+ CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₅	+ CH ₄	$1.5 \cdot 10^{-7}$	6.00	25.4
<u>Reaktionen von C₂H₅OH</u>							
C ₂ H ₅ OH		\rightleftharpoons	CH ₃	+ CH ₂ OH	$2.5 \cdot 10^{16}$	0.00	353.0
C ₂ H ₅ OH	+ OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ CH ₃ CHOH	$5.3 \cdot 10^{06}$	2.00	1.9
C ₂ H ₅ OH	+ OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ C ₂ H ₅ O	$8.1 \cdot 10^{06}$	2.00	2.5
C ₂ H ₅ OH	+ OH	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ CH ₂ CH ₂ OH	$5.3 \cdot 10^{06}$	2.00	1.9
C ₂ H ₅ OH	+ O	\rightleftharpoons	OH	+ CH ₃ CHOH	$7.9 \cdot 10^{12}$	0.00	13.6
C ₂ H ₅ OH	+ O	\rightleftharpoons	OH	+ C ₂ H ₅ O	$4.8 \cdot 10^{13}$	0.00	28.7
C ₂ H ₅ OH	+ O	\rightleftharpoons	OH	+ CH ₂ CH ₂ OH	$1.0 \cdot 10^{14}$	0.00	31.3
C ₂ H ₅ OH	+ H	\rightleftharpoons	H ₂ O	+ C ₂ H ₅	$5.9 \cdot 10^{11}$	0.00	14.4
C ₂ H ₅ OH	+ H	\rightleftharpoons	H ₂	+ CH ₃ CHOH	$4.4 \cdot 10^{12}$	0.00	19.1
C ₂ H ₅ OH	+ HO ₂	\rightleftharpoons	CH ₃ CHOH	+ H ₂ O ₂	$6.3 \cdot 10^{12}$	0.00	81.1
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃	\rightleftharpoons	CH ₄	+ CH ₃ CHOH	$2.0 \cdot 10^{11}$	0.00	36.4
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃	\rightleftharpoons	CH ₄	+ CH ₂ CH ₂ OH	$2.0 \cdot 10^{11}$	0.00	36.4
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃	\rightleftharpoons	CH ₄	+ C ₂ H ₅ O	$7.5 \cdot 10^{10}$	0.00	39.3
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃ O	\rightleftharpoons	CH ₃ CHOH	+ CH ₃ OH	$2.0 \cdot 10^{11}$	0.00	29.3
C ₂ H ₅ OH	+ CH ₂ O	\rightleftharpoons	C ₂ H ₅ O	+ CH ₃ OH	$1.5 \cdot 10^{12}$	0.00	333.2
C ₂ H ₅ OH	+ C ₂ H ₅ O	\rightleftharpoons	C ₂ H ₅ OH	+ CH ₃ CHOH	$2.0 \cdot 10^{11}$	0.00	29.3

C Mechanismen der Oberflächenreaktionen

Die nachfolgende Tabelle faßt die in dieser Arbeit diskutierten Mechanismen der Oberflächenreaktionen auf Platin zusammen. Für den Mechanismus der Oxidation von Wasserstoff auf Palladium wird auf Tabelle 3.2 verwiesen. Ein Gleichgewichtspfeil (\rightleftharpoons) zeigt an, daß die Rückreaktion berücksichtigt und der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet wird. Spezies mit der Endung (s) sind auf der Oberfläche adsorbiert. Das Speziessymbol Pt(s) bezeichnet unbedeckte, für die Adsorption von Gasphasenspezies verfügbare Oberflächenplätze. Die Arrheniuskoeffizienten und der Anfangs-Haftkoeffizient werden in den folgenden Einheiten angegeben: A [mol, cm, s], E_a [kJ mol⁻¹], S^0 [-]. Ein Temperaturexponent β (Gleichung (3.4)) tritt nicht auf.

				A	E_a	S^0
<u>Reaktionen auf polykristallinem Platin*</u>						
H ₂	+	2 Pt(s)	→	2 H(s)		0.046
2 H(s)			→	H ₂	+ 2 Pt(s)	3.7·10 ²¹ 67.4-6.0·Θ
H	+	Pt(s)	→	H(s)		1.00
O ₂	+	2 Pt(s)	→	2 O(s)		0.07
2 O(s)			→	O ₂	+ 2 Pt(s)	3.7·10 ²¹ 213.2-60·Θ
O	+	Pt(s)	→	O(s)		1.00
H ₂ O	+	Pt(s)	→	H ₂ O(s)		0.75
H ₂ O(s)			→	H ₂ O	+ Pt(s)	1.0·10 ¹³ 40.3
OH	+	Pt(s)	→	OH(s)		1.00
OH(s)			→	OH	+ Pt(s)	1.0·10 ¹³ 192.8
H(s)	+	O(s)	⇌	OH(s)	+ Pt(s)	3.7·10 ²¹ 11.5
H(s)	+	OH(s)	⇌	H ₂ O(s)	+ Pt(s)	3.7·10 ²¹ 17.4
OH(s)	+	OH(s)	⇌	H ₂ O(s)	+ O(s)	3.7·10 ²¹ 48.2
CO	+	Pt(s)	→	CO(s)		0.84
CO(s)			→	CO	+ Pt(s)	1.0·10 ¹³ 125.5
CO ₂ (s)			→	CO ₂	+ Pt(s)	1.0·10 ¹³ 20.5
CO(s)	+	O(s)	→	CO ₂ (s)	+ Pt(s)	3.7·10 ²¹ 105.0
CH ₄	+	2 Pt(s)	→	CH ₃ (s)	+ H(s)	0.01
CH ₃ (s)	+	Pt(s)	→	CH ₂ (s)	+ H(s)	3.7·10 ²¹ 20.0
CH ₂ (s)	+	Pt(s)	→	CH(s)	+ H(s)	3.7·10 ²¹ 20.0
CH(s)	+	Pt(s)	→	C(s)	+ H(s)	3.7·10 ²¹ 20.0
C(s)	+	O(s)	→	CO(s)	+ Pt(s)	3.7·10 ²¹ 62.8
CO(s)	+	Pt(s)	→	C(s)	+ O(s)	1.0·10 ¹⁸ 184.0

* Die Reaktionsordnung für die H₂-Adsorption ist bzgl. Pt(s) Eins und entspricht damit nicht der Reaktionsmolekularität. Für die O₂-Adsorption ist S⁰ temperaturabhängig; $S_{O_2}^0 = 0.07 (T_0)/T$ mit $T_0 = 300$ K.

D Symbole und Abkürzungen

A_k	präexponentieller Faktor	mol, m, s
A_Q	Querschnittsfläche	m^2
B	Koeffizientenmatrix	
b	Breite des Katalysators	m
c_{cat}	spezifische Wärmekapazität des Katalysators	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
c_p	spez. Wärmekapazität der Mischung, $p = \text{konstant}$	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$c_{p,i}$	spez. Wärmekapazität der Spezies i , $p = \text{konstant}$	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
d	Dicke des Katalysators	m
dA	differentielles Oberflächenelement	m^2
dV	differentielles Volumenelement	m^3
e	spezifische Gesamtenergie	$J\ kg^{-1}$
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
D_{ij}^p	polynärer Diffusionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
$D_{i,M}$	effektiver Diffusionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
D_i^T	Thermodiffusionskoeffizient	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$
$\overline{\overline{E}}$	Einheitstensor	
E_{ak}	Aktivierungsenergie	$J\ mol^{-1}$
F	extensive Größe	
\vec{F}	vektorwertige Funktion	
f	Dichteverteilung zu F	
\mathbf{F}_p	Matrix der Ableitungen von \vec{F} nach \vec{p}	
\mathbf{F}_y	Jacobi-Matrix	
G	Potential der Energie	$m^2\ s^{-2}$
\vec{g}	Fallbeschleunigung	$m\ s^{-2}$
h	spezifische Enthalpie	$J\ kg^{-1}$
h_i	spezifische Enthalpie der Spezies i	$J\ kg^{-1}$
\overline{H}_i^0	molare Enthalpie der Spezies i bei Standardbedingungen	$J\ mol^{-1}$
I	Stromstärke	A
j_{at}	Massenfluß von Atomen auf die Oberfläche	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
j_{rec}	Massenfluß rekombinierter Moleküle	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
\vec{j}_i	Diffusionsstrom der Spezies i	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
\vec{j}_i^d	Diffusionsstrom (Ficksche Diffusion)	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
\vec{j}_i^T	Thermodiffusionsstrom	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
\vec{j}_l	Wärmefluß in die feste Phase	$J\ m^{-2}\ s^{-1}$
\vec{j}_q	Wärmestromdichte	$J\ m^{-2}\ s^{-1}$
\vec{j}_q^c	Wärmefluß auf Grund von Wärmeleitung	$J\ m^{-2}\ s^{-1}$
K_{ck}	Gleichgewichtskonstante bzgl. der Konzentration	
K_{pk}	Gleichgewichtskonstante bzgl. des Drucks	
K_g	Anzahl der Gasphasenreaktionen	
K_s	Anzahl der Oberflächenreaktionen	
k_{fk}	Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion	mol, m, s
k_{rk}	Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion	mol, m, s

l	Gitterpunktnummer	
l	Länge des Katalysators	m
m	Masse	kg
m_i	Masse der Spezies i	kg
M_i	molare Masse der Spezies i	kg mol ⁻¹
\bar{M}	mittlere molare Masse des Gemisches	kg mol ⁻¹
\vec{n}	Normalenvektor	
N_g	Anzahl der Gasphasenspezies	
n_g	Anzahl der Gitterpunkte	
N_b	Anzahl der Spezies in der festen Phase (Bulkspezies)	
N_s	Anzahl der Oberflächenspezies	
p	hydrostatischer Druck	N m ⁻²
\vec{p}	Parametervektor	
\bar{p}	Drucktensor	N m ⁻²
\dot{Q}_{ext}	externer Energiestrom	J s ⁻¹
\dot{Q}'_{ext}	externe Energiestromdichte (Energiefluß)	J s ⁻¹ m ⁻²
q_f	Quellterm	
R	universelle Gaskonstante	J K ⁻¹ kg ⁻¹
r	Radius	m
\vec{r}	Ortsvektor	m
S	Matrix der Sensitivitätskoeffizienten	
s	spezifische Entropie	J K ⁻¹ kg ⁻¹
s_f	Fernwirkungs-Quellterm	
S_i	Haftkoeffizient der Spezies i	
S_i^0	Anfangs-Haftkoeffizient der Spezies i	
s_i	spezifische Entropie der Spezies i	J K ⁻¹ kg ⁻¹
\dot{s}_i	Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenreaktionen	mol m ⁻² s ⁻¹
s_{ij}	Sensitivitätskoeffizienten	
T	absolute Temperatur	K
t	Zeit	s
\vec{u}	Stefan-Geschwindigkeit	m s ⁻¹
u_e	spezifische innere Energie	J kg ⁻¹
\vec{u}_g	Wachstumsgeschwindigkeit	m s ⁻¹
V	skalierte radiale Geschwindigkeit ($=v_r/r$)	s ⁻¹
\vec{v}	Strömungsgeschwindigkeit	m s ⁻¹
\vec{V}_i	Diffusionsgeschwindigkeit der Komponente i	m s ⁻¹
\vec{v}_i	Strömungsgeschwindigkeit der Komponente i	m s ⁻¹
v_r	radiale Geschwindigkeit	m s ⁻¹
v_x	axiale Geschwindigkeit	m s ⁻¹
X_i	Molenbruch der Spezies i	
$[X_i]$	Konzentration der Spezies i	mol m ⁻³
\vec{y}	Vektor der Variablen	
Y_i	Massenbruch	

α	relative Brennstoffkonzentration	
α_{el}	Temperaturkoeffizient (elektrischer Widerstand)	K^{-1}
β_{el}	Temperaturkoeffizient (elektrischer Widerstand)	K^{-2}
β_k	Temperaturrexponent	
Γ	Oberflächenplatzdichte	mol m^{-2}
$\partial\Omega$	Rand des Volumenelements Ω	
$\Delta_{\text{R}}\overline{G}^0$	molare freie Standard-Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta_{\text{D}}h$	spezifische Dissoziationsenthalpie	J kg^{-1}
$\Delta_{\text{R}}\overline{H}^0$	molare Standard-Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta\overline{H}_{f,298}^0$	molare Standard-Bildungsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta_{\text{R}}\overline{S}^0$	molare Standard-Reaktionsentropie	J mol^{-1}
ϵ	Emissionsgrad	
ϵ_0	Emissionsgrad bei $T_0 = 300 \text{ K}$	
ϵ_1, ϵ_2	Temperaturkoeffizient (Emissionsgrad)	
ϵ_{ik}	Parameter für bedeckungsabhängige E_{ak}	J mol^{-1}
Θ_i	Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Spezies i	
Λ	Druckeigenwert	N m^{-4}
λ	Wärmeleitfähigkeit des Gemisches	$\text{J m}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$
λ_{b}	Wärmeleitfähigkeit der festen Phase	$\text{J m}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ	dynamische Viskosität der Mischung	Pa s
μ_i	dynamische Viskosität der Komponente i	Ps s
μ_{ik}	Θ_i -abhängige Veränderung der Reaktionsordnung	
ν'_{ik}, ν''_{ik}	stöchiometrische Koeffizienten	
$\overline{\nu}_{ik}$	$= \nu''_{ik} - \nu'_{ik}$	
$\overline{\Pi}$	viskoser Anteil des Drucktensors	
ρ	Dichte	kg m^{-3}
ρ_{cat}	Dichte des Katalysatormaterials	kg m^{-3}
ρ_{el}	spezifischer elektrischer Widerstand	$\Omega \text{ m}$
ρ_{el}^0	spezifischer elektrischer Widerstand bei $T = 300 \text{ K}$	$\Omega \text{ m}$
ρ_{s}	Dichte des Festkörpers i	kg m^{-3}
ρ_i	Dichte der Komponente i	kg m^{-3}
σ_i	Koordinationszahl der Oberflächenspezies	
$\vec{\Phi}_f$	Stromdichte (Fluß) zu f	
χ_i	Spezies-Symbol der Spezies i	
Ω	Volumenelement	
$\dot{\omega}_i$	Bildungsgeschwindigkeit der Gasphasen-Reaktionen	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$